

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

Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020

Zastosowania metod inżynierii chemicznej

Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego



Szczecin 2020

Recenzenci

dr hab. inż. Monika Bosacka prof. ZUT, dr inż. Małgorzata Dzięcioł, dr hab. inż. Elżbieta Gabruś prof. ZUT, prof. dr hab. inż. Marek Gryta, prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil, dr hab. inż. Ewa Janus prof. ZUT, dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk prof. ZUT, dr inż. n. ozdr. Łukasz Kucharski, dr hab. inż. Ewelina Kusiak-Nejman prof. ZUT, prof. dr hab. inż. Beata Michalkiewicz, dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak prof. ZUT, dr hab. inż. Dariusz Moszyński prof. ZUT, prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz prof. ZUT, dr inż. Paula Ossowicz, dr hab. inż. Rafał Pelka prof. ZUT, dr hab. inż. Iwona Pełech prof. ZUT, dr hab. inż. Robert Pełech prof. ZUT, dr hab. inż. Zbigniew Rozwadowski prof. ZUT, dr hab. inż. Jacek Soroka prof. ZUT, dr hab. inż. Jacek Sośnicki prof. ZUT, prof. dr hab. inż. Maria Tomaszewska, dr hab. inż. Magda Urbala prof. ZUT, dr hab. inż. Katarzyna Wilpiszewska prof. ZUT, prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, dr hab. inż. Elwira Wróblewska prof. ZUT

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

Wydano za zgodą rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

ISBN 978-83-7663-312-1

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

| | |
|--|-----|
| Aktywne powierzchniowo sole amoniowe i bisamoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym <i>Daria Czuryżkiewicz, Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki, Marta Wojcieszak, Michał Niemczak</i> | 5 |
| Otrzymywanie krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu <i>Katarzyna Ćmielewska, Barbara Grzmil</i> | 19 |
| Membrany ultrafiltracyjne z polieterosulfonu modyfikowane nanocząstkami <i>Amanda Grylewicz, Sylwia Mozia</i> | 31 |
| Synteza czwartorzędowych soli pirydynowych <i>Damian Krystian Kaczmarek, Daria Czuryżkiewicz, Tomasz Rzemieniecki, Marta Wojcieszak, Michał Niemczak, Zuzanna Bartoszevska</i> | 45 |
| Degradacja fenolu i redukcja jonów Cr(VI) przy udziale fotokatalizatora TiO₂ modyfikowanego nanokrzemionką <i>Daria Kądziołka, Joanna Grzechulska-Damszel</i> | 55 |
| Nowe układy katalityczne reakcji izomeryzacji alliloksyalkoholi typu [Ru]/zasada <i>Klaudia Kołosowska, Magdalena Urbala</i> | 69 |
| Metody regeneracji adsorbentów po adsorpcji par związków organicznych <i>Krzysztof Kowalski, Elżbieta Gabruś</i> | 83 |
| Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym <i>Aleksandra Kraśkiewicz, Marta Wojcieszak, Katarzyna Materna, Daria Czuryżkiewicz, Tomasz Rzemieniecki, Damian Krystian Kaczmarek, Michał Niemczak</i> | 99 |
| Właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z liści maliny w zależności od sposobu izolacji <i>Łukasz Kucharski, Kamila Chochołowicz, Angelika Manaj, Anna Nowak, Adam Klimowicz</i> | 111 |
| Olejki eteryczne jako potencjalne źródło substancji o właściwościach przeciwnowotworowych <i>Joanna Laskowska, Małgorzata Dziecioł</i> | 123 |
| Wpływ wybranych czynników na kleistość taśm samoprzylepnych <i>Karolina Mozelewska</i> | 139 |
| Ciecze jonowe z kationem benzetoniumowym – synteza i charakterystyka <i>Michał Niemczak, Marta Wojcieszak, Daria Czuryżkiewicz, Damian Krystian Kaczmarek, Tomasz Rzemieniecki</i> | 151 |
| Badania możliwości wykorzystania arbuskularnych grzybów mikoryzowych w ochronie ekosystemów wydmych <i>Piotr Niezgoda</i> | 165 |

| | |
|--|-----|
| Zastosowanie biuretu do modyfikacji TiO₂ w celu zwiększenia absorpcji promieniowania widzialnego <i>Aleksandra Piątkowska, Sylwia Mozia</i> | 183 |
| Wpływ warunków ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną alkoholowych wyciągów z liści czereśni zebranych po zakończeniu okresu wegetacji <i>Anna Pietrzyk, Łukasz Kucharski, Sylwia Gajewska, Joanna Siemak, Sylwia Płokita, Adam Klimowicz</i> | 195 |
| Protonowe ciecze jonowe zawierające aniony z podstawnikiem alkilowym <i>Tomasz Rzemieniecki, Marta Wojcieszak, Damian Krystian Kaczmarek, Michał Niemczak, Daria Czuryżkiewicz</i> | 207 |
| Wpływ dodatku cukrów na właściwości materiałów węglowych do adsorpcji CO₂ <i>Piotr Staciwa</i> | 221 |
| Badanie procesu sorpcji w polimerach biodegradowalnych <i>Dominika Szotta, Elwira K. Wróblewska</i> | 231 |
| Otrzymywanie i charakterystyka węgla aktywnych z liści jemioli pospolitej <i>Alicja Szymańska</i> | 243 |
| Analiza porównawcza lipofilowości pochodnych estrowych eugenolu <i>Paulina Waszczuk, Edyta Makuch</i> | 255 |
| Wpływ wybranych telogenów na właściwości kotelomerów epoksyakrylanowych oraz otrzymanych z nich strukturalnych filmów adhezyjnych <i>Mateusz Weisbrodt, Agnieszka Kowalczyk</i> | 267 |
| Właściwości powierzchniowe herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym <i>Marta Wojcieszak, Anna Syguda, Katarzyna Materna</i> | 277 |
| Wpływ substancji zawartych w ściekach poddawanych destylacji membranowej jna obniżenie napięcia powierzchniowego <i>Piotr Woźniak</i> | 289 |
| Modelowanie matematyczne adsorpcyjnego wychwytywania ditlenku węgla z gazów spalinowych <i>Kamila Zabielska, Tomasz Aleksandrak, Elżbieta Gabruś</i> | 301 |

Aktywne powierzchniowo sole amoniowe i bisamoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym

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

Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

W niniejszej pracy opisano metodykę syntezy triwodorosiarczanu(VI) glicerolu oraz nieopisanych dotąd w literaturze amoniowych i bisamoniowych czwartorzędowych soli z anionem trisulfonoglicerolowym. W pierwszym etapie badań w wyniku reakcji wymiany pomiędzy glicerolem i kwasem chlorosulfonowym otrzymano prekursor soli amoniowych i bisamoniowych – triwodorosiarczan(VI) glicerolu. Następnie opracowano wysokowydajną metodę otrzymywania soli amoniowych i bisamoniowych, polegającą na reakcji wymiany jonowej pomiędzy otrzymanym wcześniej prekursorem a odpowiednim wodorotlenkiem. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR, a następnie określono ich temperatury topnienia i rozpuszczalność w dziesięciu popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Następnie dla wszystkich zsyntezowanych soli określono właściwości aplikacyjne – aktywność powierzchniową.

WPROWADZENIE

Środki powierzchniowo czynne

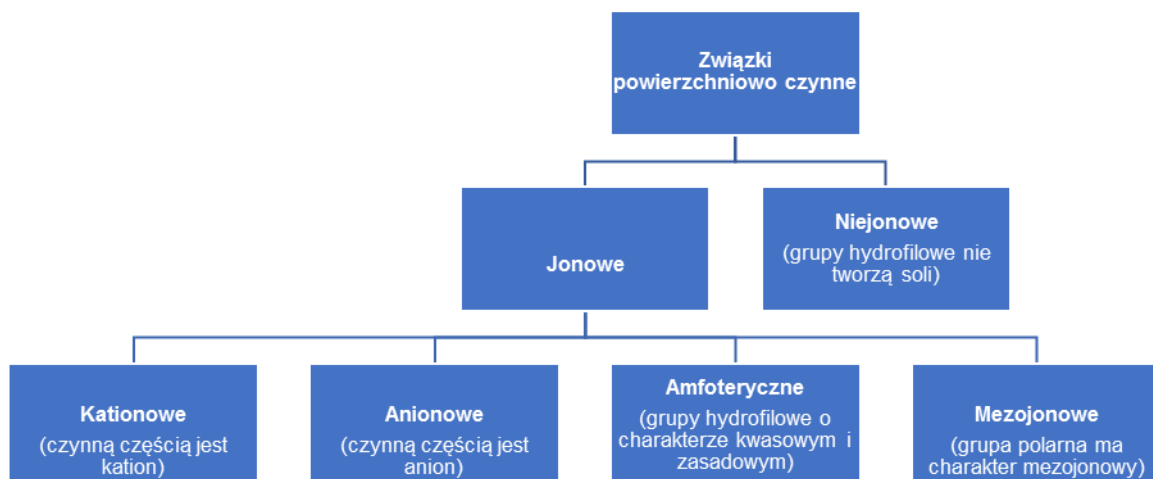
Związki powierzchniowo czynne to substancje obniżające napięcie powierzchniowe cieczy o charakterystycznej budowie cząsteczkowej, które mają właściwość adsorbowania się na granicy faz i zmieniania tym samym energii swobodnej. Cząsteczka składa się z części hydrofobowej – tzw. ogona i części hydrofilowej – tzw. głowy. Część hydrofobowa wykazuje powinowactwo do olejów i cieczy niepolarnych, natomiast część hydrofilowa jest dobrze rozpuszczalna w wodzie.



Ryc. 1. Budowa cząsteczki substancji powierzchniowo czynnej

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

Najbardziej powszechną formą klasyfikacji surfaktantów jest podział ze względu na zdolność ich części polarnej do dysocjacji w roztworach wodnych. Surfaktanty dzielimy na związki jonowe i niejonowe. Do surfaktantów jonowych należą związki anionowe, kationowe, amfoteryczne oraz mezojonowe. Grupę surfaktantów niejonowych stanowią związki, w których grupy hydrofilowe nie tworzą soli [2]. Podział związków powierzchniowo czynnych przedstawiono na ryc. 2.



Ryc. 2. Podział związków powierzchniowo czynnych

Ze związkami powierzchniowo czynnymi każdy z nas styka się w codziennym życiu. W Unii Europejskiej ogólna wartość sprzedaży produktów zawierających surfaktanty wykazuje dużą dynamikę wzrostu. Według ostatnich danych Eurostatu kraje UE wyprodukowały w 2018 r. 12,6 mln ton mydła i detergentów, a w Polsce produkcja mydła i detergentów przekroczyła poziom 1 mln ton [3]. Tak duża dynamika wzrostu produkcji i sprzedaży surfaktantów w Polsce i na świecie wynika z faktu, że są one obecne w wielu produktach codziennego użytku, takich jak środki ochrony roślin, preparaty czyszczące i piorące, a także kosmetyki, produkty higieny osobistej oraz leki [4].

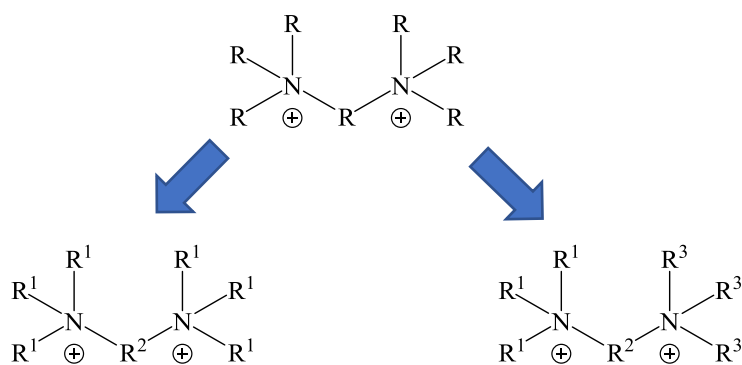
Właściwości aplikacyjne surfaktantów zostały przeanalizowane już niemal pod każdym względem. Jednak wraz z upływem lat i postępowaniem technologicznym zmieniają się preferencje, potrzeby oraz wymagania konsumentów. W ciągu ostatniej dekady zwiększyło się zainteresowanie zespołów badawczych możliwością otrzymywania nowych surfaktantów opartych na surowcach naturalnych, które są dobrze biodegradowalne, nietoksyczne i mogą stanowić alternatywę dla współczesnych związków syntetycznych [5]. Do tej grupy związków możemy zaliczyć czwartorzędowe sole amoniowe.

Czwartorzędowe sole amoniowe i bisamoniowe

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium salts*, QAS) definiuje się jako sole zbudowane z czterech grup organicznych przyłączonych do czwartorzędowego atomu azotu. Szczególnym przypadkiem czwartorzędowych soli amoniowych są ciecze jonowe, które charakteryzują się temperaturą topnienia niższą od 100°C [6, 7]. Najbardziej

znaną i powszechnie stosowaną metodą otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych jest reakcja Menshutkina, czyli trzeciorzędowej aminy z czynnikiem czwartorzędującym, jakim mogą być: halogenek alkilowy, halogenek benzylu, etery, sulfidy chlorometylowo-alkilowe, czy siarczan(VI) dimetylu [7, 8]. Czwartorzędowe sole amoniowe mają wiele różnorodnych właściwości i dzięki temu są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu. Pomimo ponadstuletniej historii nadal są w centrum zainteresowań wielu chemików i zespołów badawczych, nieustannie syntezujących związki nieopisane dotąd w literaturze.

Ciekawą grupą soli amoniowych są sole bisamoniowe, które definiuje się jako sole zbudowane z dwóch czwartorzędowych atomów azotu połączonych ze sobą tzw. mostkiem [9]. Wyróżniamy symetryczne i asymetryczne sole bisamoniowe (ryc. 3). W przypadku symetrycznych podstawniki alkilowe połączone z atomami azotu są po obu stronach w tej samej konfiguracji, w odbiciu lustrzanym. Asymetryczne składają się z różnych podstawników połączonych z atomami azotu [9, 10]. Cechą charakterystyczną soli bisamoniowych jest możliwość wprowadzenia do struktury dwóch przeciwjonów w stosunku stechiometrycznym 1 : 1 oraz właściwości amfifilowe.



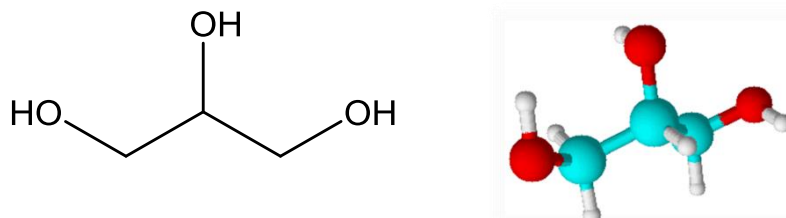
Ryc. 3. Symetryczne i asymetryczne sole bisamoniowe

Sole amoniowe i bisamoniowe zbudowane są z kationów amoniowych, które są hydrofilowym elementem cząsteczki oraz łańcucha alkilowego o charakterze hydrofobowym. Taka budowa związku zapewnia aktywację na granicy faz i wysoką aktywność powierzchniową. W wodnych roztworach omawiane sole 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 oraz zmiękczaczy tkanin. Najefektywniejsze zmiękczacze tkanin zawierają w swojej strukturze podstawniki alkilowe o długości 20 atomów węgla. Przykładowymi amfifilowymi kationami wykorzystywanymi w syntezie QAS są kationy didecyldimetyloamoniowy, alkilotrimetylamoniowy, czy alkilobis(2-hydroksyetylo)metyloamoniowy, które zawierają w swojej strukturze długie łańcuchy węglowe odpowiedzialne za właściwości powierzchniowe [6].

Glicerol

Ciekawą substancją chemiczną jest glicerol, inaczej zwany gliceryną. Glicerol ma postać oleistej bezbarwnej i bezzapachowej cieczy bardzo dobrze rozpuszczalnej w wodzie. Jest

wysokie higroskopijny i stanowi wzorzec hydrofilowości o wartości 1. Co istotne, glicerol występuje także w naturze w wielu owocach i warzywach. Wykorzystywany jest m.in. w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym oraz kosmetycznym [11, 12]. Ze względu na pochodzenie naturalne, wysokie powinowactwo do wody oraz aktywność powierzchniową glicerol został wykorzystany w syntezie nowych soli amoniowych i bisamoniowych. Na ryc. 4 przedstawiono wzór strukturalny oraz model przestrzenny glicerolu.



Ryc. 4. Wzór strukturalny i model przestrzenny glicerolu

W toku przeprowadzonych badań opracowano metodę syntezy amoniowych i bisamoniowych soli czwartorzędowych na drodze reakcji wymiany jonowej. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Dodatkowym elementem pracy było określenie wpływu struktury otrzymanych soli na rozpuszczalność oraz aktywność powierzchniową.

METODYKA PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

Synteza triwodorosiarczanu(VI) glicerolu

W reaktorze wyposażonym w mieszadło magnetyczne umieszczono 0,01 mola glicerolu. Następnie małymi porcjami wkroplono 0,03 mola kwasu chlorosulfonowego. Reakcję prowadzono bezrozpuszczalnikowo w temperaturze 2°C. Wydzielający się chlorowódz neutralizowano za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu umieszczonego w płuczce podłączonej do reaktora. Otrzymany triwodorosiarczan(VI) glicerolu suszono na linii Schlenka przez 5 h.

Synteza soli amoniowych i bisamoniowych z anionem trisulfonoglicerolowym

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,01 mola triwodorosiarczanu(VI) glicerolu rozpuszczonego w 50 ml bezwodnego metanolu. Do roztworu dodano stechiometryczną ilość odpowiedniego wodorotlenku amoniowego lub bisamoniowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C przez 3 h, po czym rozpuszczalnik usunięto za pomocą rotacyjnej wyparki próżniowej. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 48 h.

Analiza protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego

Struktury zsyntezowanych związków potwierdzono za pomocą analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Do badań użyto spektrofotometr XL300

firmy Varian, działający przy częstotliwości 300 MHz dla widm protonowych oraz 75 MHz dla widm węglowych. Analizy wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. użytym rozpuszczalnikiem był deuterowany dimetylosulfotlenek i deuterowana woda, a standardem wewnętrznym tetrametylosilan. Analizę otrzymanych widm wykonano za pomocą programu 1D NMR Processor Academic Edition firmy ACD.

Temperatura topnienia

Pomiar temperatury topnienia wykonano, wykorzystując aparat Büchi Melting Point B-540. Błąd pomiaru określany jest w trzech przedziałach temperaturowych:

- poniżej 100°C – 0,3°C,
- w przedziale od 100 do 200°C – 0,5°C,
- powyżej 250°C – 0,8°C.

Szybkość nagrzewania badanych próbek wyniosła 5°C/min, moment topnienia określano wizualnie.

Badanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność otrzymanych soli sprawdzono wg metodyki opisanej w literaturze [13]. Rozpuszczalniki wybrane do analizy zostały uszeregowane według polarności określonej przez wskaźnik Snydera: woda – 9,0; metanol – 6,6; DMSO – 6,5; acetonitryl – 6,2; aceton – 5,1; octan etylu – 4,3; izopropanol – 4,3; chloroform – 4,1; toluen – 2,3 oraz heksan – 0,0. W fiolce odważono 0,1 g badanego związku. Do każdej z próbek dodawano za pomocą pipety automatycznej po 1 cm³ rozpuszczalnika, jednocześnie energicznie mieszając. Następnie sprawdzano klarowność roztworu. Gdy substancja nie uległa rozpuszczeniu, roztwór był niejednorodny, mętny lub zawierał osad na dnie, dozowano kolejną porcję rozpuszczalnika i powtarzano całą procedurę. Każda badana sól rozpuszczalna w 1 cm³ rozpuszczalnika została zaklasyfikowana jako bardzo dobrze rozpuszczalna, w 2 cm³ – jako dobrze rozpuszczalna, w 3 cm³ – jako słabo rozpuszczalna. Związek, który nie uległ rozpuszczeniu w 3 cm³, uznano za nierozpuszczalny.

Aktywność powierzchniowa i kąt zwilżania

Napięcie powierzchniowe i kąt zwilżania zsyntezowanych soli określono za pomocą goniometru DSA 100 (KRÜSS GmbH, o dokładności $\pm 0,01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) w temperaturze 25°C. Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano zarówno dla roztworów wyjściowych badanych soli o stężeniu 10⁻² M, jak i roztworów wodnych otrzymanych metodą seryjnych rozcieńczeń. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie zależności między napięciem powierzchniowym a logarytmem ze stężeń dla danych związków. W celu określenia wartości krytycznego stężenia micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, CMC) posłużono się metodą regresji liniowej. Metoda ta polega na wykreśleniu dwóch linii trendu. Miejsce przecięcia prostych umożliwiło wyznaczenie CMC.

Do wyznaczenia zjawiska adsorpcji powierzchniowej wykorzystano następujące parametry:

1. pC_{20} – parametr określający zdolność surfaktantu do obniżania napięcia powierzchniowego. Wskaźnik definiowany jest jako ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia związku potrzebnego do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m w ośrodku powietrze/woda.
2. γ_{CMC} – równowagowe napięcie powierzchniowe wyznaczone na podstawie izotermy napięcia powierzchniowego. Równowagowe napięcie powierzchniowe określa się w momencie tworzenia się miceli.
3. Π_{CMC} – parametr związany ze skutecznością surfaktantu do obniżania wartości napięcia powierzchniowego na skutek jego rozpuszczenia w środowisku wodnym, określany jako ciśnienie powierzchniowe wynikające z wartości krytycznego stężenia micelizacji. Wartość wskaźnika oblicza się, wykorzystując wzór:

$$\Pi_{CMC} = \gamma_0 - \lambda_{CMC} \quad (1)$$

gdzie:

γ_0 – napięcie powierzchniowe wody [mN/m],

γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe w momencie osiągnięcia wartości krytycznego stężenia micelizacji [mN/m].

W pracy wartość parametru Π_{CMC} wyznaczano, wykorzystując wartość napięcia powierzchniowego wody ($\gamma_0 = 72,8$ mN/m).

4. Γ_{max} – parametr wyznaczający wartość nadmiaru surfaktantu w warstwie powierzchniowej w przeliczeniu na 1 cm² danej powierzchni. Wskaźnik Γ_{max} jest bezpośrednio związany z adsorpcją związku powierzchniowo czynnego. Wartość parametru wyznacza się na podstawie wzoru:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \times \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (2)$$

gdzie:

R – stała gazowa,

T – temperatura [K],

C – stężenie substancji [mol/dm³].

5. A_{min} – wskaźnik pozwalający na wyznaczenie najmniejszego obszaru niezbędnego do zaadsorbowania surfaktantu na granicy międzypowierzchniowej:

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \times \Gamma_{max}} \quad (3)$$

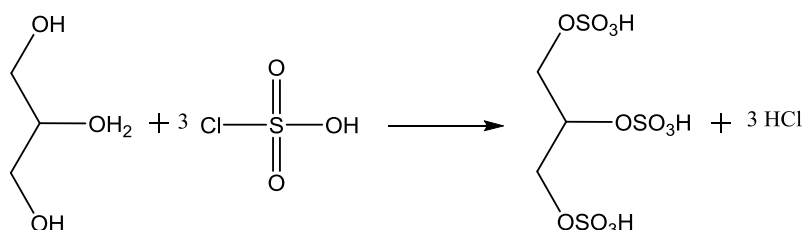
gdzie N_A to liczba Avogadro.

Kąt zwilżania (ang. *contact angle*, CA) określono metodą kropli siedzącej, w której krople cieczy o stężeniu powyżej CMC (10^{-2} M) osadzono na stałej powierzchni parafiny. Po zdefiniowaniu rzeczywistego kształtu kropli i linii styku kształt kropli dostosowywano do modelu matematycznego używanego do obliczania kąta kontaktu. Najdokładniejszą metodą obliczenia tej wartości jest łącznik Younga-Laplace'a, w którym ocenia się cały kontur kropli. Po udanym dopasowaniu równania Younga-Laplace'a kąt zwilżania określano jako nachylenie linii konturu w trójfazowym punkcie kontaktowym (ciało stałe–ciecz i ciecz–powietrze).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

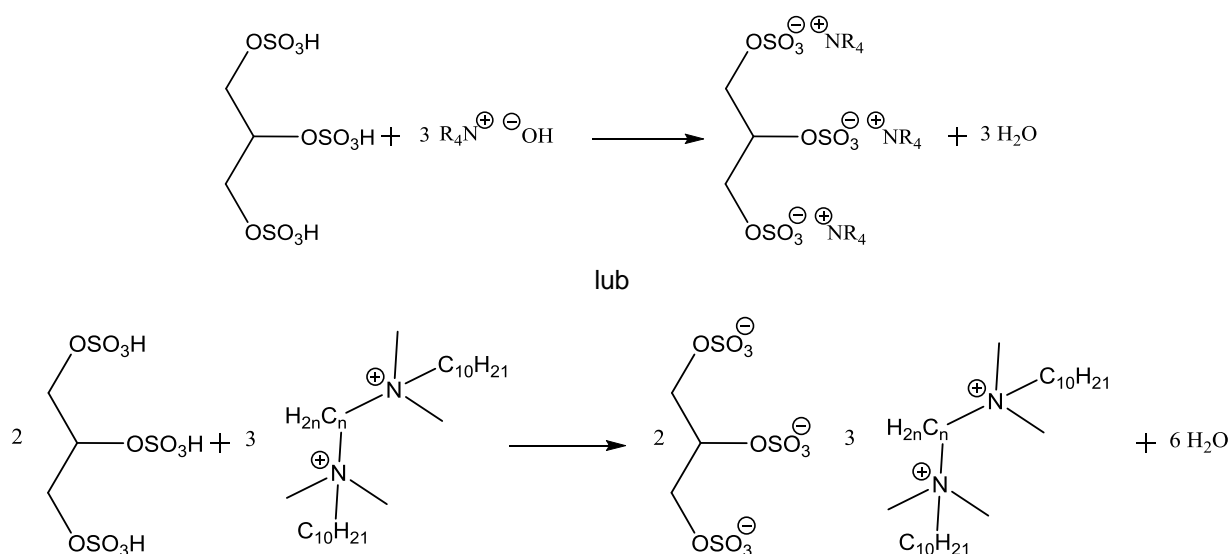
Synteza

W toku badań w wyniku dwuetapowej syntezy otrzymano nieopisane dotąd w literaturze sole amoniowe i bisamoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym. W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję wymiany jonowej pomiędzy glicerolem i kwasem chlorosulfonowym. Reakcję prowadzono bezrozpuszczalnikowo w temperaturze 2°C, otrzymując triwodrosiarczan(VI) glicerolu. Schemat reakcji przedstawiono na ryc. 5.



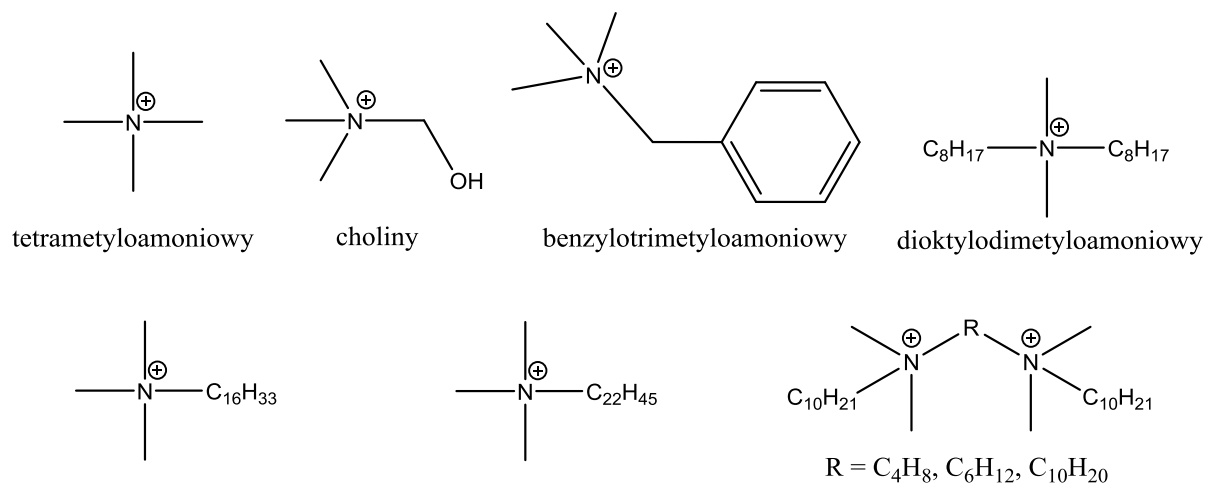
Ryc. 5. Reakcja otrzymywania triwodrosiarczanu(VI) glicerolu

W drugim etapie przeprowadzono reakcję wymiany pomiędzy otrzymanym wcześniej triwodrosiarczaniem(VI) glicerolu a odpowiednim wodorotlenkiem amoniowym lub bisamoniowym. Reakcje prowadzono w bezwodnym metanolu w temperaturze 25°C przez 3 h, zgodnie z równaniami reakcji przedstawionych na ryc. 6.



Ryc. 6. Reakcja otrzymywania soli amoniowych i bisamoniowych z anionem trisulfonoglicerolowym

Jako źródło ładunku dodatniego wykorzystano kationy amoniowe i bisamoniowe zawierające krótkie i długie podstawniki węglowe obniżające napięcie powierzchniowe na granicy faz, co wykorzystywane jest w środkach czyszczących i odkażających. Struktury kationów przedstawiono na ryc. 7.



Ryc. 7. Kationy amoniowe i bisamoniowe wykorzystane w syntezie soli amoniowych z anionem trisulfonoglicerolowym

W wyniku opracowanej metodyki syntezy otrzymano 7 nowych soli amoniowych (tab. 1) i 3 nowe sole bisamoniowe (tab. 2) z anionem trisulfonoglicerolowym. Wydajności przeprowadzonych reakcji mieściły się w zakresie 95–98%. Wszystkie otrzymane sole były lepкими cieczami w temperaturze 25°C, co pozwala zaklasyfikować je do grupy cieczy jonowych. Wyjątek stanowił trisulfonoglicerynian dioktylodimetyloamoniowy, którego temperatura topnienia mieściła się w zakresie od 112 do 114°C. Oznacza to, że zgodnie z definicją trisulfonoglicerynian dioktylodimetyloamoniowy zaliczamy do grupy czwartorzędowych soli amoniowych.

Tabela 1. Otrzymane sole amoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym

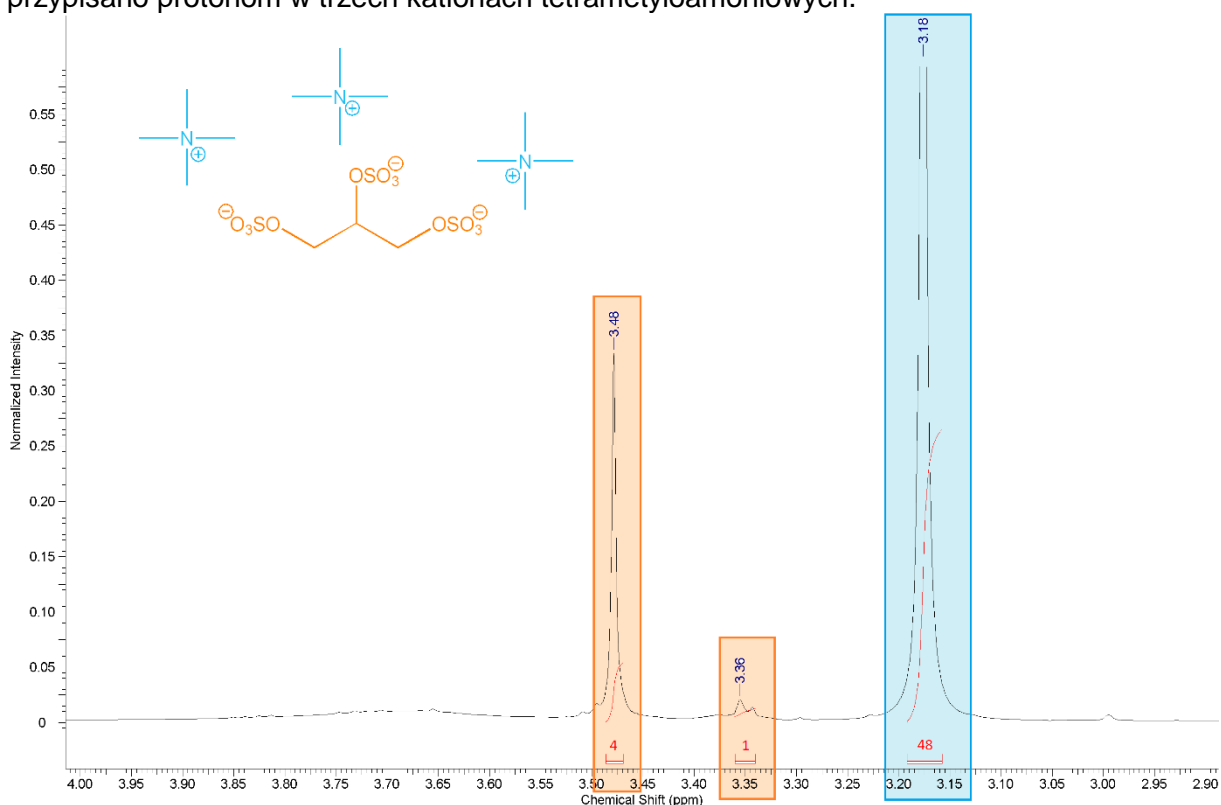
| Lp. | Q ¹ | Q ² | Q ³ | Postać w 25°C | Wyd. [%] |
|-----|---|---|---|--------------------------|----------|
| 1 | N(CH ₃) ₄ | N(CH ₃) ₄ | N(CH ₃) ₄ | ciecz | 98 |
| 2 | (CH ₃) ₃ NC ₂ H ₄ OH | (CH ₃) ₃ NC ₂ H ₄ OH | (CH ₃) ₃ NC ₂ H ₄ OH | ciecz | 97 |
| 3 | (CH ₃) ₃ NCH ₂ Ph | (CH ₃) ₃ NCH ₂ Ph | (CH ₃) ₃ NCH ₂ Ph | ciecz | 98 |
| 4 | N(CH ₃) ₄ | N(CH ₃) ₄ | (CH ₃) ₃ NCH ₂ Ph | ciecz | 96 |
| 5 | (CH ₃) ₂ N(C ₈ H ₁₇) ₂ | (CH ₃) ₂ N(C ₈ H ₁₇) ₂ | (CH ₃) ₂ N(C ₈ H ₁₇) ₂ | ciało stałe ^a | 97 |
| 6 | (CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ | (CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ | (CH ₃) ₃ NC ₁₆ H ₃₃ | ciecz | 98 |
| 7 | (CH ₃) ₃ NC ₂₂ H ₄₅ | (CH ₃) ₃ NC ₂₂ H ₄₅ | (CH ₃) ₃ NC ₂₂ H ₄₅ | ciecz | 97 |

a – temperatura topnienia 112–114°C

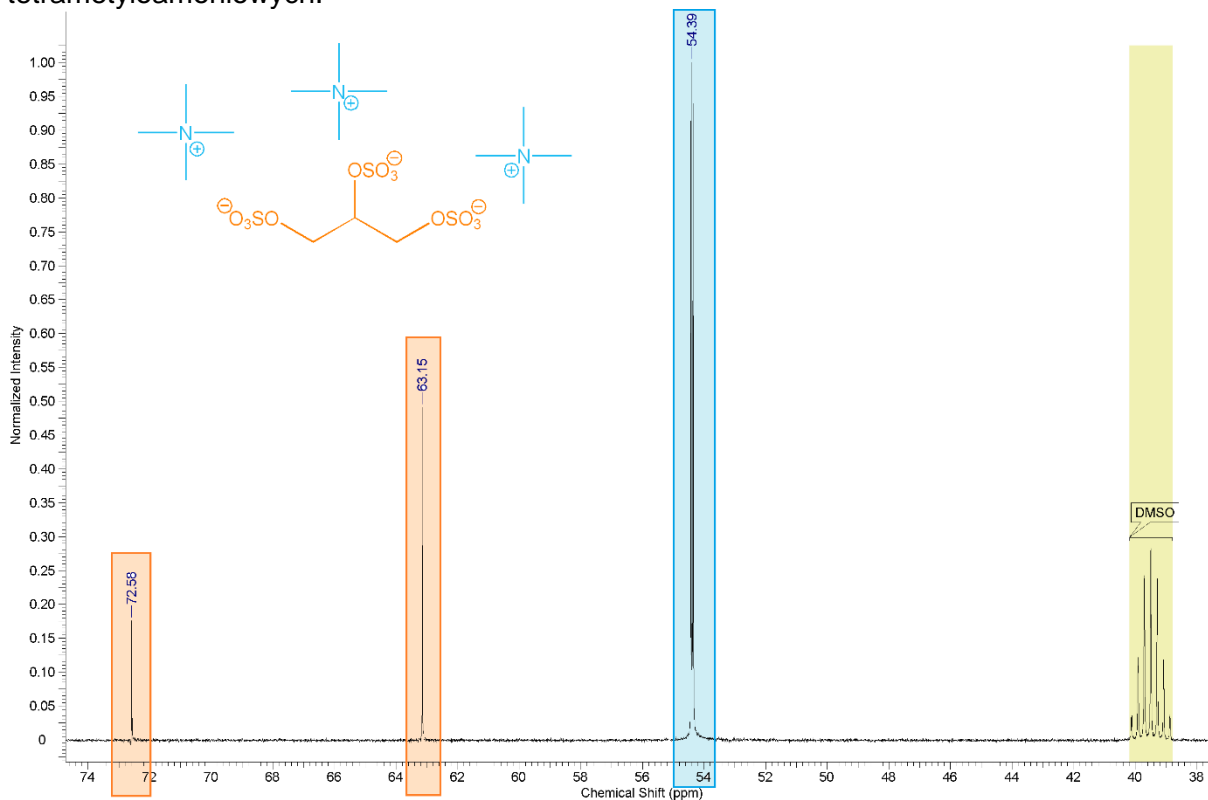
Tabela 2. Otrzymane sole bisamoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym

| Lp. | Q | Postać w 25°C | Wyd. [%] |
|-----|--|---------------|----------|
| 8 | $C_{10}H_{21}(CH_3)_2NC_4H_8N(CH_3)_2C_{10}H_{21}$ | ciecz | 98 |
| 9 | $C_{10}H_{21}(CH_3)_2NC_6H_{12}N(CH_3)_2C_{10}H_{21}$ | ciecz | 97 |
| 10 | $C_{10}H_{21}(CH_3)_2NC_{10}H_{20}N(CH_3)_2C_{10}H_{21}$ | ciecz | 98 |

Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą analizy widm protonowych i węglowych magnetycznego rezonansu jądrowego. Na uzyskanych widmach potwierdzono obecność charakterystycznych sygnałów pochodzących od odpowiednich jonów. Na ryc. 8 przedstawiono widmo protonowe magnetycznego rezonansu jądrowego dla cieczy jonowej zawierającej kationy tetrametyloamoniowe (1). Sygnały pochodzące od anionu, które wystąpiły przy przesunięciu chemicznym 3,48 i 3,36 ppm (są to protony od grup metylenowych w anionie glicerolowym), zaznaczono kolorem pomarańczowym. Sygnał rezonansowy o przesunięciu chemicznym 3,16 ppm, oznaczony kolorem niebieskim, przypisano protonom w trzech kationach tetrametyloamoniowych.

Ryc. 8. Widmo 1H NMR dla trisulfonoglicerynianu tetrametyloamoniowego (1)

Podobnie przeanalizowano widma węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego (^{13}C NMR). Na ryc. 9. możemy wyszczególnić charakterystyczne sygnały pochodzące od atomów węgla w anionie trisulfonoglicerolowym przy wartościach 72,58 i 63,15 ppm. Sygnał o przesunięciu chemicznym 54,39 ppm pochodzi od łańcuchów węglowych w kationach tetrametyloamoniowych.



Ryc. 9. Widmo ^{13}C NMR dla trisulfonoglicerynianu tetrametyloamoniowego (1)

Zestawienie analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla uzyskanych produktów przedstawiono poniżej:

Trisulfonoglicerynian tetrametyloamoniowy (1): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 3,48 (s, 4H); 3,36–3,35 (m, 1H); 3,18 (s, 48H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 72,58; 63,15; 54,39.

Trisulfonoglicerynian cholinyl (2): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 4,12–4,10 (m, 6H); 3,49–3,47 (t, 6H); 3,48–3,46 (m, 4H); 3,36–3,35 (m, 1H); 3,20 (s, 27H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 72,58; 68,30; 63,15; 56,31; 54,72.

Trisulfonoglicerynian benzylotrimetyloamoniowy (3): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 7,52–7,49 (m, 6H); 7,45–7,37 (m, 9H); 4,28 (s, 6H); 3,49–3,47 (m, 4H); 3,35–3,34 (m, 1H); 3,19 (s, 27H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 133,00; 130,42; 129,13; 127,91; 72,56; 69,19; 63,11; 52,32.

Trisulfonoglicerynian benzylotrimetyloamoniowy, tetrametyloamoniowy (4): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 7,50–7,46 (m, 24H); 7,41–7,39 (m, 3H); 4,25 (s, 2H); 3,46–3,44 (m, 4H); 3,33–3,32 (m, 1H); 3,21–3,19 (m, 9H); 3,18 (s, 24H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 133,11; 130,43; 129,10; 127,72; 72,54; 69,17; 63,09; 54,37; 52,28.

Trisulfonoglicerynian dietylodimetyloamoniowy (5): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 3,53–3,50 (m, 12H); 3,46–3,44 (m, 4H); 3,41 (s, 6H); 3,38–3,37 (m, 2H); 2,11–2,00 (m, 12H);

1,36–1,34 (m, 12H); 1,31–1,26 (m, 24H); 0,88–0,86 (t, 18H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 72,56; 63,90; 63,12; 49,91; 37,82; 29,62; 29,41; 29,32; 26,32; 22,80; 14,12.

Trisulfonoglicerynian heksadecylotrimetyloamoniowy (6): ^1H NMR (D_2O) δ [ppm] = 3,47–3,45 (m, 4H); 3,40–3,38 (t, 6H); 3,37–3,36 (m, 1H); 3,31 (s, 27H); 1,49–1,45 (m, 6H); 0,89–0,87 (t, 9H); ^{13}C NMR (D_2O) δ [ppm] = 72,57; 63,13; 53,00; 49,92; 31,85; 29,62; 29,54; 29,23; 23,02; 14,11.

Trisulfonoglicerynian dokozylotrimetyloamoniowy (7): ^1H NMR (D_2O) δ [ppm] = 3,48–3,46 (m, 4H); 3,41–3,38 (t, 6H); 3,36–3,35 (m, 1H); 3,33 (s, 27H); 1,32–1,26 (m, 60H); 0,87–0,85 (t, 9H); ^{13}C NMR (D_2O) δ [ppm] = 72,58; 63,15; 53,11; 49,92; 31,84; 29,53; 29,24; 26,21; 22,94; 14,23.

Trisulfonoglicerynian butylo-1,4-bis-(decylodimetyloamoniowy) (8): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 3,47–3,45 (m, 8H); 3,42–3,41 (m, 2H); 3,33–3,22 (m, 24H); 3,02–2,95 (m, 36H); 1,74–1,64 (m, 24H); 1,35–1,19 (m, 84H); 0,89–0,86 (m, 18H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 72,58; 65,45; 63,13; 51,18; 33,05; 30,66; 30,47; 30,32; 27,45; 26,81; 23,75; 23,61; 23,34; 14,56.

Trisulfonoglicerynian heksylo-1,6-bis-(decylodimetyloamoniowy) (9): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 3,48–3,46 (m, 8H); 3,40–3,39 (m, 2H); 3,33–3,22 (m, 24H); 3,02–2,96 (m, 36H); 1,72–1,63 (m, 24H); 1,32–1,20 (m, 96H); 0,87–0,82 (m, 18H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 72,57; 65,46; 63,11; 51,16; 33,07; 30,64; 30,44; 30,30; 27,45; 26,82; 23,76; 23,61; 23,34; 14,54.

Trisulfonoglicerynian decylo-1,10-bis-(decylodimetyloamoniowy) (10): ^1H NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 3,49–3,47 (m, 8H); 3,41–3,40 (m, 2H); 3,33–3,20 (m, 24H); 3,02–2,95 (m, 36H); 1,72–1,64 (m, 24H); 1,36–1,18 (m, 120H); 0,88–0,86 (m, 18H); ^{13}C NMR ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$) δ [ppm] = 72,58; 65,46; 63,10; 51,19; 33,05; 30,67; 30,50; 30,32; 27,47; 26,82; 23,74; 23,63; 23,34; 14,58.

Badanie rozpuszczalności

Dla wszystkich otrzymanych soli przeprowadzono test rozpuszczalności w 10 popularnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, izopropanol, chloroform, toluen i heksan. W tabeli 3 zestawiono otrzymane wyniki.

Odnotowano, że wszystkie otrzymane sole są rozpuszczalne w najbardziej polarnym rozpuszczalniku – wodzie. Rozpuszczalność w metanolu uwarunkowana jest budową kationu amoniowego. Im bardziej rozgałęziony kation, tym powinowactwo do metanolu zmniejsza się. Najlepszą rozpuszczalność wykazuje trisulfonoglicerynian tetrametyloamoniowy (1) i trisulfonoglicerynian cholicy (2). W DMSO rozpuszczalnych jest tylko 5 z 8 soli amoniowych oraz wszystkie sole bisamoniowe. Dodatkowo zaobserwowano, że sól z kationem dioktylodimetyloamoniowym (6) jako jedyna wykazuje rozpuszczalność w izopropanolu, chloroformie i toluenie. Wpływ na rozpuszczalność w testowanych rozpuszczalnikach może mieć ułożenie się w przestrzeni co najmniej dwóch długich łańcuchów węglowych w strukturze soli.

Tabela 3. Rozpuszczalność soli amoniowych i bisamoniowych z anionem trisulfonoglicerolowym w temperaturze 25°C

| Lp. | woda | metanol | DMSO | acetonitryl | aceton | izopropanol | octan etylu | chloroform | toluen | heksan |
|-----|------|---------|------|-------------|--------|-------------|-------------|------------|--------|--------|
| 1 | ++ | ++ | +/- | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | + | ++ | +/- | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 4 | ++ | +/- | +/- | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | +/- | +/- | + | - | - | ++ | - | + | ++ | - |
| 6 | +/- | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | +/- | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 8 | + | - | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 9 | + | - | +/- | - | - | - | - | - | - | - |
| 10 | + | - | +/- | - | - | - | - | - | - | - |

„++” – bardzo dobrze rozpuszczalne; „+” – dobrze rozpuszczalne; „+/-” – słabo rozpuszczalne; „-” – nierozpuszczalne

Aktywność powierzchniowa i kąt zwilżania

Zmierzone i obliczone parametry określające aktywność powierzchniową wodnych roztworów testowanych soli zestawiono w tabeli 4. Najlepszą aktywnością (najniższą wartością CMC i Π_{CMC}) charakteryzowała się sól z najdłuższym łańcuchem węglowym w kationie – trisulfonoglicerynian dokozylotrimetyloamoniowy (7). Natomiast najgorszymi parametrami (najwyższą wartością CMC i Π_{CMC}) odznaczał się trisulfonoglicerynian heksylo-1,6-bis-(decylo-dimetyloamoniowy) (9). Najmniejszy kąt zwilżania o wartości 57° odnotowano dla trisulfonoglicerynianu heksadecylotrimetyloamoniowego (6).

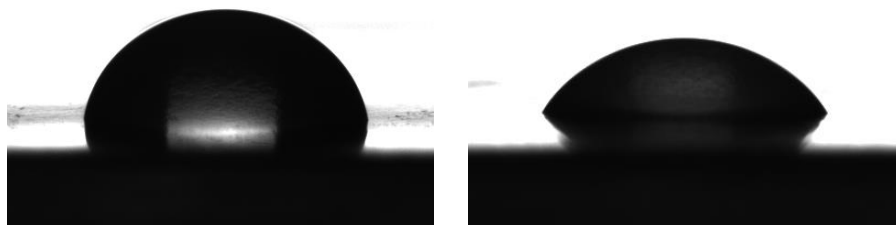
Tabela 4. Aktywność powierzchniowa i kąty zwilżania wodnych roztworów syntezowanych soli

| Lp. | CMC [mmol·L ⁻¹] | γ_{CMC} [mN·m ⁻¹] | Π_{CMC} [mN·m ⁻¹] | Γ_{max} [μ mol·m ⁻²] | A_{min} [10 ⁻¹⁹ m ²] | CA [°] |
|-----|--------------------------------|---|--------------------------------------|---|--|-----------|
| 1 | 0,816 | 37,68 | 34,66 | 1,98 | 8,38 | 73 |
| 2 | 0,921 | 36,72 | 35,53 | 2,16 | 7,71 | 67 |
| 3 | 0,588 | 36,81 | 35,50 | 1,55 | 10,70 | 73 |
| 6 | 1,892 | 33,74 | 38,73 | 2,51 | 6,61 | 57 |
| 7 | 0,018 | 45,11 | 27,30 | 6,80 | 2,44 | 80 |
| 8 | 3,311 | 35,49 | 37,05 | 2,79 | 5,95 | 68 |
| 9 | 3,631 | 31,60 | 40,76 | 2,54 | 6,55 | 63 |
| 10 | 3,118 | 35,60 | 36,71 | 1,62 | 10,30 | 70 |

CMC – krytyczne stężenie micelizacji, γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe w CMC, Π_{CMC} – skuteczność obniżenia napięcia powierzchniowego, Γ_{max} – skuteczność adsorpcji, A_{min} – minimalna powierzchnia na cząsteczkę przy nasyceniu powierzchni, CA – kąt zwilżania

Analizując kształt kropli na hydrofobowej powierzchni parafiny, odnotowano znaczące różnice pomiędzy solami amoniowymi z krótkimi podstawnikami alkilowymi w kationie a solami o długich łańcuchach węglowych. Porównując zdjęcia kształtu kropli roztworu trisulfonoglicerynianu cholicy (2) i trisulfonoglicerynianu heksadecylotrimetyloamoniowego (6), można zaobserwować znaczącą różnicę (ryc. 10). Sól z długim łańcuchem alkilowym

wykazuje lepszą zwilżalność powierzchni hydrofobowej niż sól o mniej rozbudowanym kationie amoniowym. W przypadku wydłużenia łańcucha węglowego w kationie do dokozylotrimetyloamoniowego (7) zaobserwowano gwałtowny wzrost hydrofobowości – kąt zwilżania o wartości 80° .



Ryc. 10. Kształt kropli wodnych roztworów soli 2 i 7 o stężeniu 10^{-2} M na powierzchni parafiny

WNIOSKI

W niniejszej pracy opisano wydajną metodę syntezy triwodrosiarczany(VI) glicerolu oraz nieopisanych dotąd w literaturze soli amoniowych i bisamoniowych z anionem trisulfonoglicerolowym i kationem: tetrametyloamoniowym, choliny, benzylotrimetyloamoniowym, benzalkoniowym, dioktylodimetyloamoniowym, dokozylotrimetyloamoniowym, butylo-1,4-bis-(decylodimetyloamoniowym), heksylo-1,6-bis-(decylodimetyloamoniowym) oraz decylo-1,10-bis-(decylodimetyloamoniowym). Struktury syntezowanych soli potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR. Większość otrzymanych związków była lepkiemi cieczami w temperaturze 25°C , co pozwala zaklasyfikować je do grupy cieczy jonowych. Wyjątek stanowił trisulfonoglicerynian dioktylodimetyloamoniowy, który należy do grupy czwartorzędowych soli amoniowych, ponieważ charakteryzował się temperaturą topnienia na poziomie $112\text{--}114^\circ\text{C}$.

Podczas analizy zauważono wpływ budowy kationu na rozpuszczalność w testowanych rozpuszczalnikach. W izopropanolu, chloroformie i toluenie były rozpuszczalne tylko sole o co najmniej dwóch długich łańcuchach węglowych w strukturze kationu, co może być związane z ich specyficznym ułożeniem w przestrzeni. W metanolu odnotowano spadek rozpuszczalności wraz ze wzrostem masy molowej kationu. Wszystkie otrzymane sole były rozpuszczalne w wodzie, a nie rozpuszczały się w acetonitrylu, acetonie, octanie etylu ani heksanie.

Otrzymane związki wykazują wysoką aktywność powierzchniową. Na wyznaczone parametry znaczący wpływ ma budowa kationu amoniowego lub bisamoniowego. Odnotowano zależność, że im dłuższy łańcuch alkilowy w kationie, tym sól jest bardziej powierzchniowo czynna. W przypadku kąta zwilżania zależność jest podobna, przy czym zaobserwowano, że wydłużenie podstawnika alkilowego do dokozyłowego spowodowało gwałtowny wzrost hydrofobowości soli. Najbardziej powierzchniowo czynną solą był trisulfonoglicerynian dokozylotrimetyloamoniowy, natomiast najmniejszy kąt zwilżania wykazał trisulfonoglicerynian heksadecylotrimetyloamoniowy.

Zsyntezowane związki stanowią przykład nowych surfaktantów, które mogą być stosowane na skalę przemysłową ze względu na niską cenę substratów i wysoką aktywność powierzchniową.

LITERATURA

- [1] Zieliński R. Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie. Wydaw. UE w Poznaniu, 2009.
- [2] Anastasiu S., Jelescu E. Środki powierzchniowo czynne. WNT, 1973.
- [3] <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/DDN-20200326-1?inheritRedirect=true&redirect=%2Feurostat%2Fnews%2Fwhats-new> (dostęp: 13.05.2020).
- [4] Houston J. Chemistry and technology of surfactants. Consultant and former director of the british association for chemical specialities surfactant market overview: Importance in different industries. Blackwell Publishing, 2006.
- [5] Piispanen P.S. Synthesis and characterization of surfactants based on natural products. Kungl. Tekniska Högskolan, 2002.
- [6] Lipińska-Ojrzanowska A., Walusiak-Skorupa J. Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy. Med. Pr. 2014, 65, 675–682.
- [7] Wasserscheid P., Welton T. (ed.). Ionic liquids in synthesis. Wiley VCH, 2008.
- [8] Pernak J. Aktywność biologiczna soli zawierających czwartorzędowy atom azotu. Przem. Chem. 2013, 92, 1653–1656.
- [9] Marcinkowska K., Czerniak K., Giszter R., Niemczak M. Bis-amoniowe herbicydowe ciecze jonowe. Przem. Chem. 2013, 92, 1633–1635.
- [10] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. RSC Adv. 2015, 5, 15487–15493.
- [11] Marcus Y. The properties of solvents. Wiley 1998, 186.
- [12] Takamura K., Fischer H., Morrow N.M. Physical properties of aqueous glycerol solutions. J. Petrol. Sci. Eng. 2012, 98-99, 50–60.
- [13] Vogel A.I., Furniss B.S. Vogel's textbook of practical organic chemistry. Wiley, 1984.

Otrzymywanie krystalicznego wodorootofosforanu(V) cyrkonu

Katarzyna Ćmielewska*, Barbara Grzmił

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

Przeprowadzono syntezy krystalicznego wodorootofosforanu(V) cyrkonu w układzie stężonym oraz rozcieńczonym w czasie 1–4 h. Były to bezpośrednie reakcje między bezwodnym chlorkiem cyrkonu oraz kwasem ortofosforowym(V) w temperaturze otoczenia, w reaktorze bezciśnieniowym. Otrzymane produkty przemywano 0,3-molowym kwasem ortofosforowym(V) i/lub wodą destylowaną. Ich skład fazowy analizowano metodą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej. Identyfikację faz krystalicznych wykonano przy pomocy programu HighScore+ i bazy danych ICDD PDF-4+ 2018. Badania wykazały, iż obie metody zastosowane w badaniach prowadzą do otrzymania krystalicznego wodorootofosforanu(V) cyrkonu.

WPROWADZENIE

Nierozpuszczalne sole metali, które można opisać ogólnym wzorem $M(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, gdzie M to kation na czwartym stopniu utlenienia, są badane i otrzymywane od kilkadziesiąt lat. Znajdują one szerokie zastosowanie, głównie dzięki zdolnościom jonowymiennym. Bezpośrednia reakcja między źródłem metalu i kwasem ortofosforowym(V) prowadzi najczęściej do uzyskania produktu amorficznego. W tej formie wodorofosforany(V) są mniej odporne na środowisko utleniające, odznaczają się niższą stabilnością termiczną, a także mają gorsze właściwości mechaniczne niż ich odpowiedniki w formie krystalicznej. Jednym z takich związków jest krystaliczny wodorofosforan(V) cyrkonu (α -ZrP).

Zastosowanie α -ZrP

Badania pod kątem właściwości jonowymiennych α -ZrP prowadzono od kilkadziesiąt lat. Wiele doniesień literaturowych mówi, iż może on być z powodzeniem stosowany w oczyszczaniu gazów [1, 2], a także ścieków z jonów metali ciężkich, zanieczyszczeń organicznych, a nawet substancji radioaktywnych [3–9]. Ze względu na warstwową budowę tego związku rozmiar kationów mogących wziąć udział w wymianie jest ograniczony przez wielkość przestrzeni międzywarstwowej. Dlatego też często stosuje się półkrystaliczny, a nawet amorficzny wodorootofosforan(V) cyrkonu [10–14].

Inną dziedziną, w której wykorzystuje się ten związek, jest kataliza. α -ZrP, głównie w formie krystalicznej, może z powodzeniem brać udział w syntezach organicznych jako katalizator [15–17]. Badania zawarte w publikacji [18] dowiodły, iż większą wydajnością charakteryzują się procesy wykorzystujące w roli katalizatora krystaliczną formę tego związku, w porównaniu z użyciem fazy amorficznej. Z kolei Pica i in. opracowali nowy

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

fotokatalizator na bazie krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu oraz chlorku srebra(I) [19]. Zawiera on mniejsze cząstki AgCl w porównaniu z czystym chlorkiem srebra(I). Dodatkowo, dzięki zachodzącej na powierzchni α -ZrP chemisorpcji, w większym stopniu rozkłada on badaną w publikacji rodaminę B. Podobne badania zostały opisane również w pracy autorstwa Ye i in. [20].

W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie krystalicznym wodorooortofosforanem(V) cyrkonu pod kątem wykorzystania go jako środka ograniczającego palność tworzyw sztucznych. Jego dodatek do związków takich jak polikaprolaktam, poli(tereftalan etylenu) czy poliakrylany skutecznie obniżał ich palność, zmniejszając także ilość wydzielanego przy spalaniu ciepła [21, 22]. α -ZrP może być również wykorzystany w barierowej ochronie antykorozyjnej nanokompozytów [23, 24]. W tym zastosowaniu forma krystaliczna tego związku jest wysoce pożądana ze względu na lepsze właściwości aplikacyjne, takie jak wielkość cząstek czy liczba olejowa, w porównaniu z fazą amorficzną. Zapewnia to łatwiejsze oraz bardziej równomierne rozprowadzenie inhibitora w powłoce. Innymi dziedzinami, w których można wykorzystać α -ZrP, są ogniwa paliwowe i sensory [25–27] czy też biomedycyna [28–30].

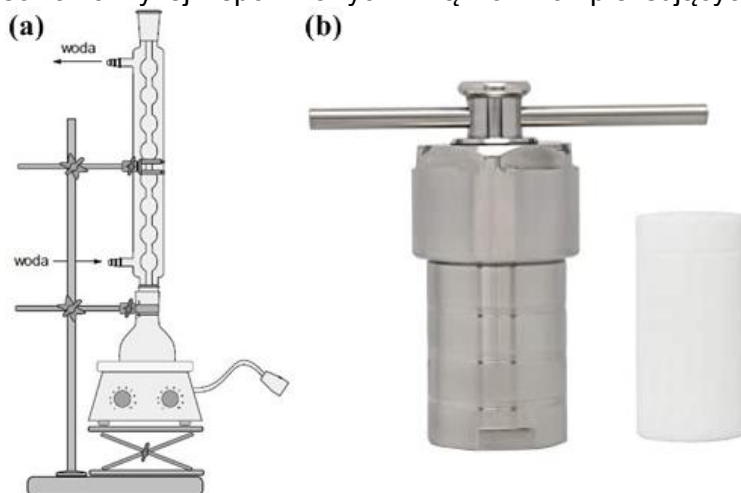
Otrzymywanie α -ZrP

Pierwsze doniesienia na temat skutecznej syntezy α -Zr(HPO₄)₂·H₂O pojawiły się w 1964 r. w publikacji Clearfielda i Stynesa [31]. Polega ona na ogrzewaniu amorficznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu pod chłodnicą zwrotną z nadmiarem stężonego kwasu ortofosforowego(V). Reakcję prowadzi się przez co najmniej 24 h w podwyższonej temperaturze wynoszącej 100°C. Otrzymany osad przemywa się wodą dejonizowaną i suszy w 60°C przez 12 h. Metoda ta jest stosowana do dziś, a schemat wymaganej aparatury został przedstawiony na ryc. 1a. Wadą tego sposobu syntezy jest długi czas trwania reakcji, a także podwyższona temperatura.

Innym popularnym sposobem syntezy krystalicznego α -ZrP jest metoda hydrotermalna [23, 32, 33]. Jest to reakcja w środowisku wodnym, w zamkniętym naczyniu, w którym panuje podwyższona temperatura i ciśnienie. Przykładowy autoklaw do syntezy tą metodą został przedstawiony na ryc. 1b. Również w tym przypadku główną wadą proponowanego rozwiązania jest podwyższona temperatura, której optymalna wartość wynosi 200°C.

Doniesienia literaturowe mówią, iż dodatek czynnika kompleksującego do układu reakcyjnego jest również skutecznym sposobem na otrzymanie fazy krystalicznej α -ZrP [33–36]. Bezpośrednia reakcja źródła cyrkonu z kwasem ortofosforowym(V) powoduje utworzenie się amorficznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu. Jeśli jednak w pierwszej kolejności do źródła cyrkonu dodany zostanie związek kompleksujący, utworzy się kompleks cyrkonu, który w reakcji z kwasem ortofosforowym(V) da produkt krystaliczny. Stosowane w tej metodzie czynniki kompleksujące to kwas fluorowodorowy oraz kwas szczawiowy. W przypadku tego rozwiązania konieczne jest usunięcie związku kompleksującego z układu. Jest to istotne dla uzyskania stopnia krystaliczności otrzymanego materiału, który będzie tym wyższy, im wyższy będzie stopień usunięcia HF lub C₂H₂O₄. Często też w tej metodzie reakcję prowadzi się przez długi czas oraz w podwyższonej temperaturze, dlatego też jest to jedno z najbardziej uciążliwych rozwiązań. Zmiana źródła cyrkonu z najczęściej

stosowanego uwodnionego chlorku cyrkonu ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) na n-propanolan cyrkonu pozwala na przeprowadzenie syntezy w krótszym czasie, w łagodniejszych warunkach i bez konieczności stosowania wyżej wspomnianych związków kompleksujących [37].



Ryc. 1. Zestaw do ogrzewania pod chłodnicą zwrotną (a); teflonowy pojemnik oraz stalowy autoklaw do syntezy metodą hydrotermalną (b)

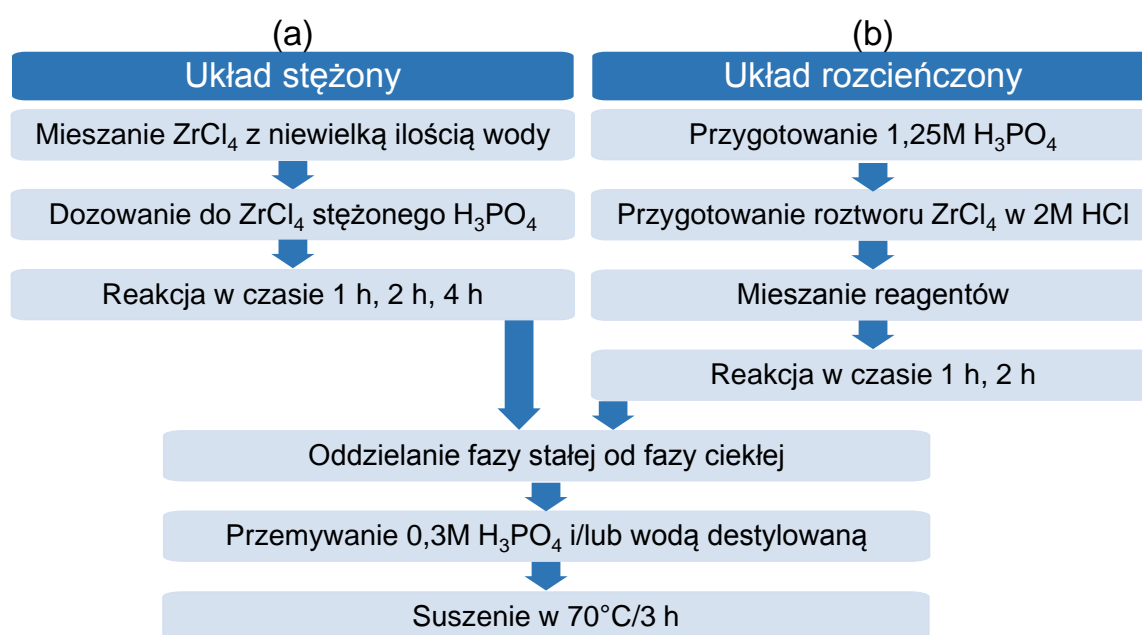
Dwie z wielu publikacji na temat otrzymywania krystalicznego α -ZrP przedstawiają szczególnie interesujące metody syntezy tego związku. Pierwsza z nich wprawdzie zakłada syntezę w zamkniętym naczyniu w podwyższonej temperaturze przez 24 h, czyli w warunkach wcześniej opisywanych rozwiązań, jednakże jej autorzy zaproponowali reakcję w układzie stężonym (ang. *minimalistic liquid route*), w którym woda pochodzi jedynie od reagentów, a stosunek molowy P/Zr wynosi 3 [38]. Drugi sposób zakłada z kolei syntezę w układzie rozcieńczonym [39]. Stosowane źródło cyrkonu jest przeprowadzane do roztworu w 2 M HCl, a następnie reaguje z 1,25-molowym kwasem ortofosforowym(V). Stosunek molowy P/Zr w tym przypadku wynosi 3,6. Najważniejszym aspektem tej metody jest przemywanie otrzymanego osadu 0,3-molowym kwasem ortofosforowym(V) zamiast wodą dejonizowaną, jak w innych rozwiązaniach.

CEL BADAŃ

Celem wykonanych doświadczeń było przeprowadzenie syntez prowadzących do uzyskania krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu z zastosowaniem dwóch metod, opierając się na publikacjach [38, 39]. W pierwszym etapie eksperymentu wykonano syntezę w układzie stężonym, w drugim zaś reakcję prowadzono w układzie rozcieńczonym. Otrzymane produkty zbadano pod kątem składu fazowego. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono optymalne warunki prowadzenia procesu.

SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ I STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Do otrzymania krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu wykorzystano substancje o czystości odczynnikowej: bezwodny chlorek cyrkonu (Merck Group, Niemcy) oraz 85% mas. kwas ortofosforowy(V) (POCh SA, Gliwice). Syntezy prowadzono w reaktorze bezciśnieniowym w temperaturze otoczenia. Skład fazowy wszystkich otrzymanych materiałów analizowano za pomocą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (Empyrean PANalytical, Holandia). W badaniach wykorzystano lampę z anodą miedzianą CuK α . Napięcie i natężenie pracy lampy wynosiły odpowiednio 35 kV i 35 mA. Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kąta 2 θ 10–50°, z krokiem przesuwu goniometru 2 θ równym 0,026° i czasem zliczania przy danym kącie padania promieniowania ok. 200 s. Identyfikację faz krystalicznych wykonano na podstawie programu HighScore+ i bazy danych ICDD PDF-4+ 2018.



Ryc. 2. Otrzymywanie krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu: (a) w układzie stężonym; (b) w układzie rozcieńczonym

Syntezy w układzie stężonym

Schemat syntezy α -ZrP w układzie stężonym został przedstawiony na ryc. 2a. W tym przypadku stosunek molowy P/Zr był równy 3, a stężenie reagentów wynosiło 55% mas. Bezwodny chlorek cyrkonu mieszano z niewielką ilością wody destylowanej, a następnie dozowano do niego stężony kwas ortofosforowy(V). Reakcję prowadzono w czasie 1 h, 2 h i 4 h. Kolejnym krokiem było oddzielenie fazy stałej od fazy ciekłej na filtrze próżniowym i przemywanie uzyskanego produktu 0,3-molowym kwasem ortofosforowym(V) lub wodą destylowaną, a następnie suszenie w 70°C przez 3 h. Materiały otrzymane tym sposobem zostały nazwane według schematu: ZrP-S-4-H₃PO₄/H₂O, gdzie S oznacza reakcję w układzie stężonym, cyfra odpowiada czasowi reakcji podanemu w godzinach, a ostatni człon jest informacją, czy uzyskany osad przemywano rozcieńczonym kwasem ortofosforowym(V) czy też wodą destylowaną.

Syntezy w układzie rozcieńczonym

Na ryc. 2b przedstawiono schemat otrzymywania krystalicznego wodorooortofosforanu(V) cyrkonu w układzie rozcieńczonym. W przypadku reakcji prowadzonej w tym sposobie stosunek molowy P/Zr wynosił 3,6, a stężenie reagentów było równe 10% mas. Pierwszym krokiem było przygotowanie 1,25-molowego kwasu ortofosforowego(V) oraz roztworu chlorku cyrkonu w 2-molowym kwasie solnym. Roztwory mieszano ze sobą i prowadzono reakcje przez 1 h oraz 2 h. Kolejne kroki były takie same jak dla syntez realizowanych w mieszaninie reakcyjnej o wyższym stężeniu. Materiały uzyskane w tych doświadczeniach zostały nazwane według schematu: ZrP-R-4-H₃PO₄/H₂O, gdzie R oznacza reakcję w układzie rozcieńczonym, cyfra odpowiada czasowi reakcji podanemu w godzinach, a ostatni człon jest informacją, czy otrzymany osad przemywano rozcieńczonym kwasem ortofosforowym(V) czy też wodą destylowaną.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

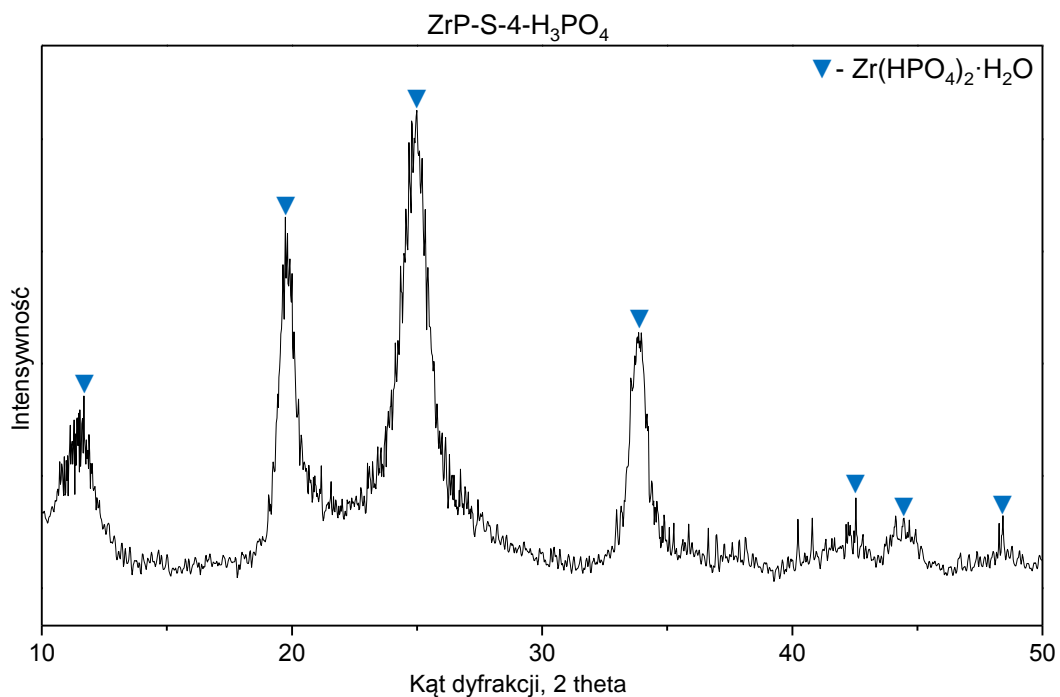
Pierwszym etapem doświadczeń było przeprowadzenie syntez w układzie stężonym. Na ryc. 3 przedstawiono dyfraktogram proszkowy materiału ZrP-S-4-H₃PO₄, czyli otrzymanego w czasie 4 h, przemywanego 0,3-molowym kwasem ortofosforowym(V). Z kolei na ryc. 4 zamieszczono dyfraktogram proszkowy ZrP-S-4-H₂O, zsyntezowanego w tych samych warunkach, z tą różnicą, iż powstały osad był przemywany wodą destylowaną.

Za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej w materiale ZrP-S-4-H₃PO₄ zidentyfikowano fazę krystaliczną wodorooortofosforanu(V) cyrkonu (ICDD PDF 00-033-1482). W przypadku produktu ZrP-S-4-H₂O refleksy pochodzące od fazy krystalicznej nie były tak dobrze wykształcone. Prawdopodobnie w trakcie przemywania wodą destylowaną zachodziła hydroliza i następowała stopniowa przemiana w fazę amorficzną.

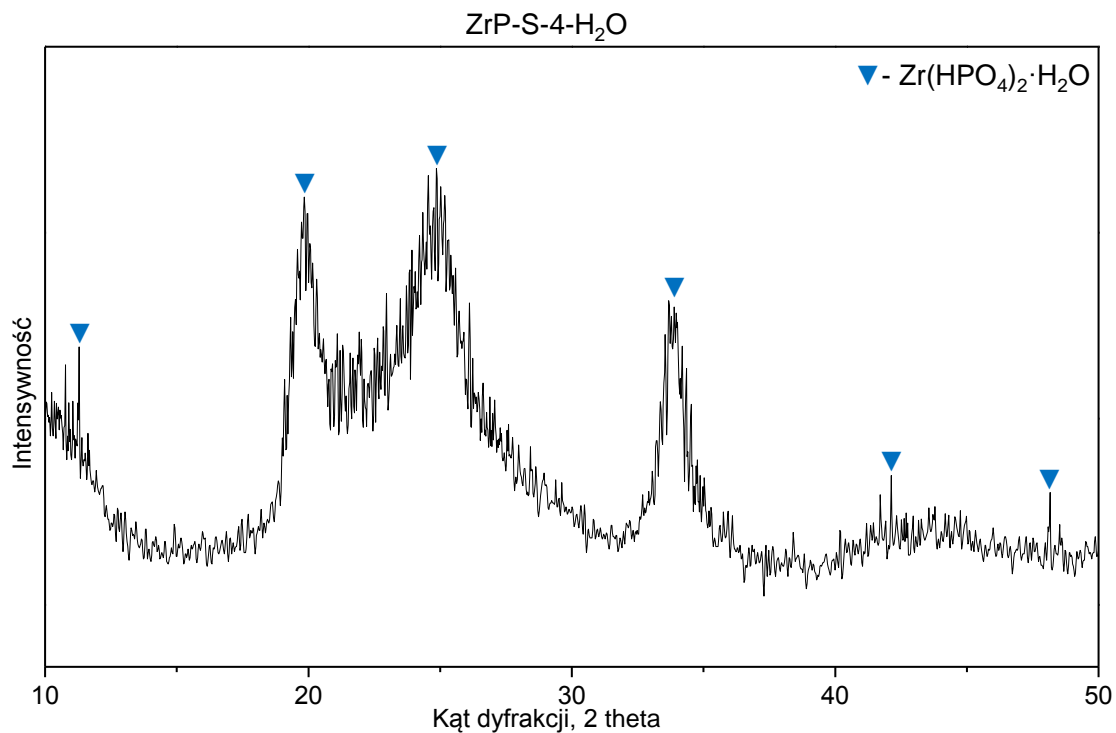
W następnych etapach doświadczeń realizowanych w mieszaninie o wyższym stężeniu reagentów stopniowo redukowano czas prowadzenia reakcji. Kolejne otrzymane materiały przemywano już tylko rozcieńczonym kwasem ortofosforowym(V). Przeprowadzono syntezę w czasie 2 h oraz 1 h. Na ryc. 5 przedstawiono dyfraktogram proszkowy materiału powstałego w układzie stężonym w czasie 2 h (ZrP-S-2-H₃PO₄).

Zidentyfikowane na dyfraktogramie produktu ZrP-S-2-H₃PO₄ refleksy również można przypisać do krystalicznego α -ZrP (ICDD PDF 00-033-1482). Co więcej, najsilniejsze refleksy charakterystyczne dla tego związku są węższe niż w przypadku materiału ZrP-S-4-H₃PO₄. Dodatkowo, przy kącie 2 θ wynoszącym około 34° można wyodrębnić dwa położone blisko siebie refleksy o podobnej intensywności, charakterystyczne dla związku, a których nie można było zaobserwować dla materiału otrzymanego w czasie syntezy trwającej 4 h.

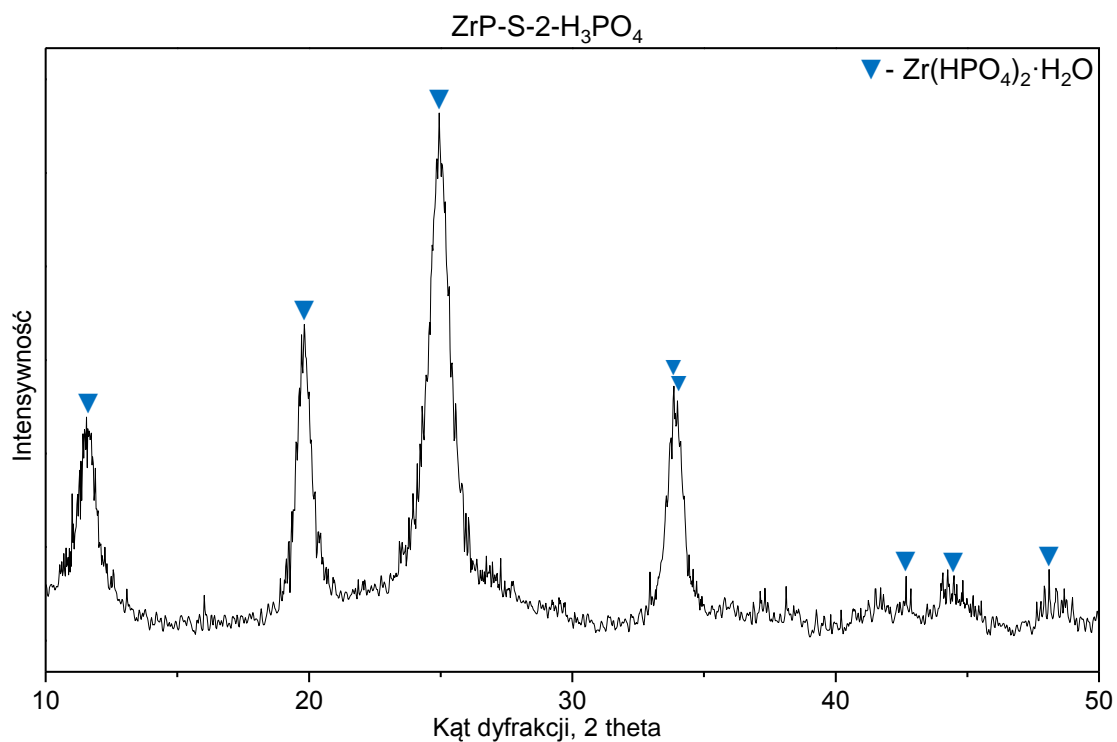
Na ryc. 6 zamieszczono dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w ciągu godzinnej reakcji (ZrP-S-1-H₃PO₄). Oprócz dwóch refleksów przy kącie 2 θ wynoszącym około 34° można także zaobserwować pojawienie się dwóch najsilniejszych refleksów przy kącie 2 θ równym 25°, charakterystycznych dla tego związku, wyszczególnionych w karcie wzorcowej ICDD. Dla poprzednio otrzymanych fosforanów(V) cyrkonu można było wyodrębnić w tym miejscu tylko jeden refleks.



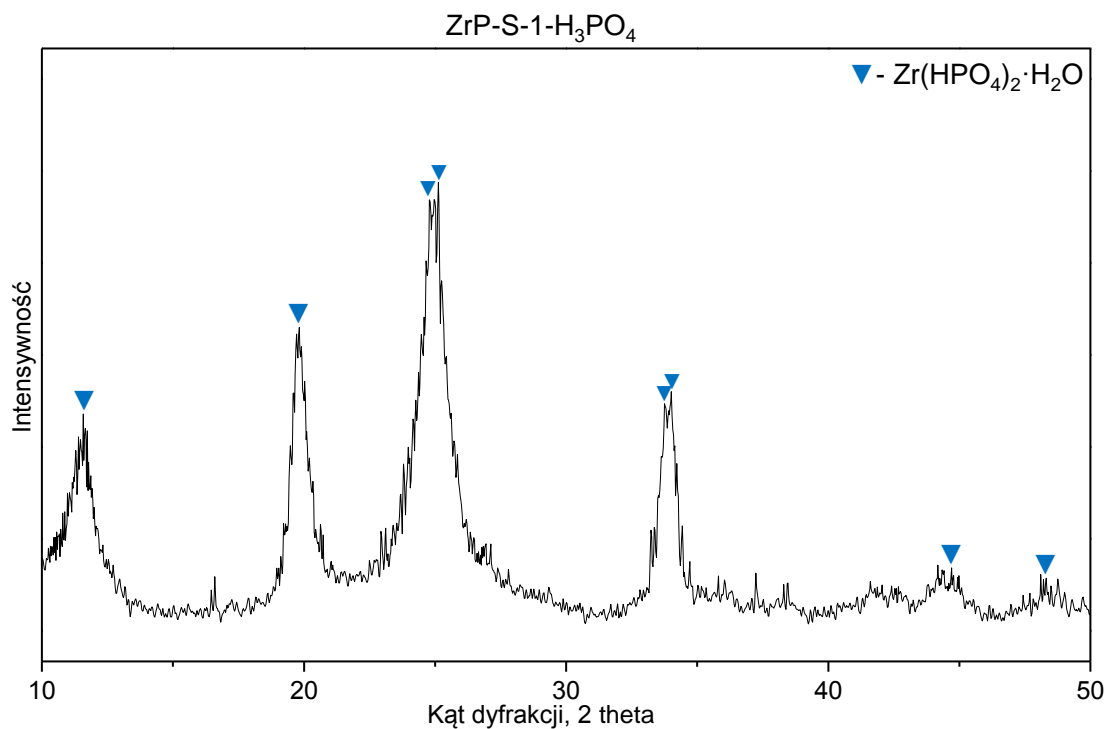
Ryc. 3. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie stężonym; czas reakcji 4 h; przemywanie 0,3-molowym H₃PO₄



Ryc. 4. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie stężonym; czas reakcji 4 h; przemywanie wodą destylowaną



Ryc. 5. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie stężonym; czas reakcji 2 h; przemywanie 0,3-molowym H₃PO₄

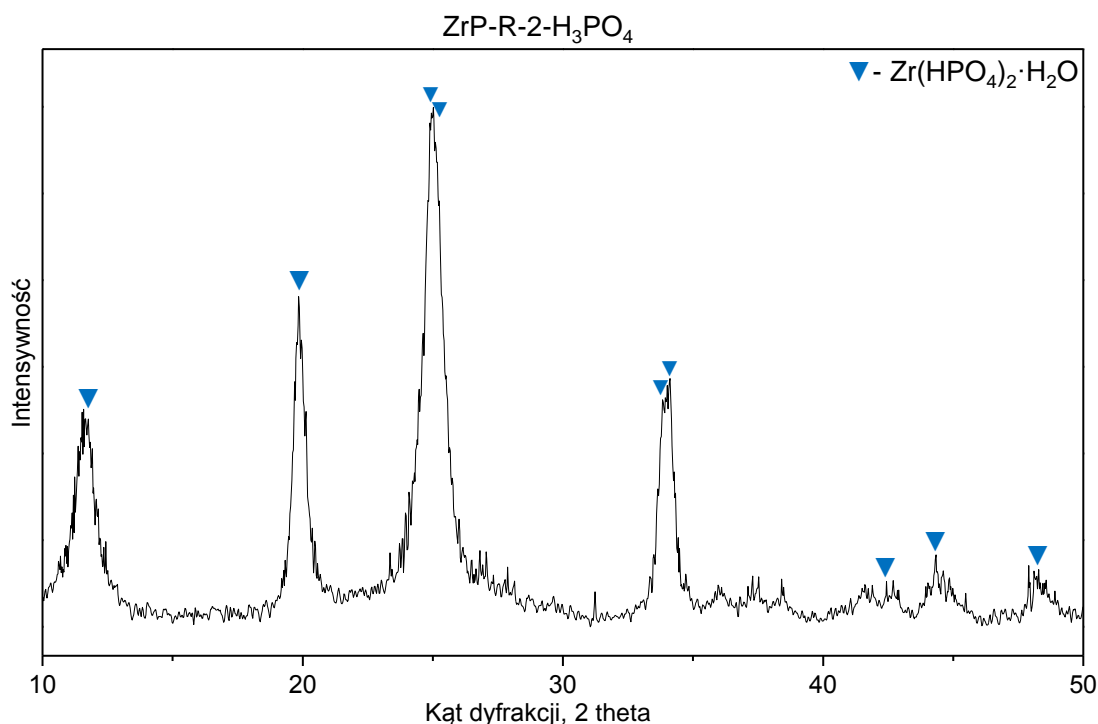


Ryc. 6. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie stężonym; czas reakcji 1 h; przemywanie 0,3-molowym H₃PO₄

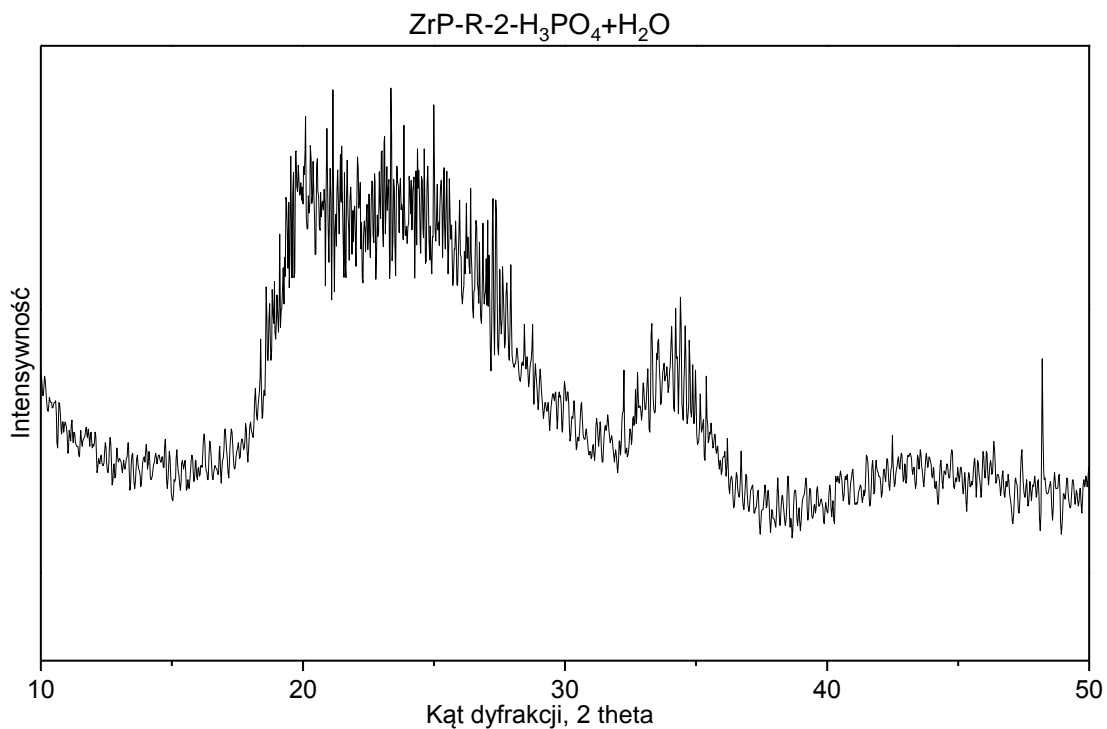
Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż optymalny czas reakcji substratów w układzie stężonym to 1–2 h, a otrzymany osad należy przemywać rozcieńczonym kwasem ortofosforowym(V).

Ze względu na wyniki badań uzyskane w procesach syntezy ZrP-S nie przeprowadzono reakcji w układzie rozcieńczonym w czasie 4 h. Czas ten został skrócony do 2 h oraz 1 h. Na ryc. 7 przedstawiono dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego tym sposobem w czasie 2 h po przemywaniu osadu rozcieńczonym kwasem ortofosforowym(V). Na dyfraktogramie zidentyfikowano silne, dobrze wykształcone i wąskie refleksy pochodzące od krystalicznego α -ZrP (ICDD PDF: 00-033-1482). Można tu także zaobserwować dwa charakterystyczne refleksy przy kącie 2θ wynoszącym około 34° . Przy kącie 2θ równym 25° można zaobserwować poszerzenie refleksu po jego prawej stronie, co może wskazywać na występowanie w tym miejscu dwóch położonych blisko siebie refleksów.

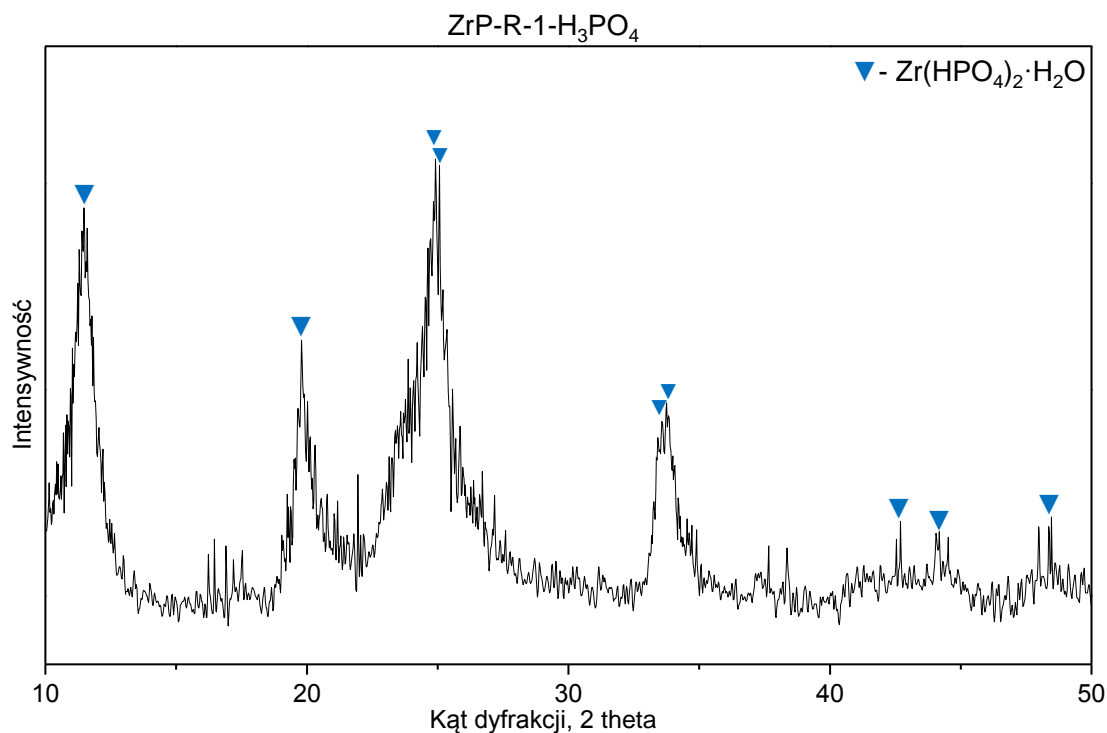
Kolejną syntezę w układzie rozcieńczonym zrealizowano również w czasie 2 h, ale otrzymany osad przemywano w pierwszej kolejności rozcieńczonym kwasem ortofosforowym(V), a następnie wodą destylowaną (materiał ZrP-R-2- $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$). Miało to na celu sprawdzenie stabilności osadu przemytego kwasem ortofosforowym(V) oraz znalezienie ewentualnego sposobu na całkowite odmycie kwasu z osadu. Jak można zaobserwować na ryc. 8, przeprowadzony eksperyment nie przyniósł oczekiwanego skutku. Przemywanie wodą destylowaną doprowadziło do uzyskania materiału amorficznego.



Ryc. 7. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie rozcieńczonym; czas reakcji 2 h; przemywanie 0,3-molowym H_3PO_4



Ryc. 8. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie rozcieńczonym; czas reakcji 2 h; przemywanie 0,3-molowym H₃PO₄ oraz wodą destylowaną



Ryc. 9. Dyfraktogram proszkowy materiału otrzymanego w układzie rozcieńczonym; czas reakcji 1 h; przemywanie 0,3-molowym H₃PO₄

Ostatnim etapem było wykonanie syntezy w układzie rozcieńczonym w czasie 1 h. Uzyskany materiał przemywano 0,3-molowym kwasem ortofosforowym(V). Na ryc. 9 zamieszczono dyfraktogram proszkowy produktu otrzymanego w tej syntezie. W porównaniu

z materiałem $\text{ZrP-R-2-H}_3\text{PO}_4$ można zaobserwować, iż refleksy pochodzące od α -ZrP (ICDD: 00-033-1482) nie są tak dobrze wykształcone, a więc czas reakcji wynoszący 1 h jest dla tego sposobu niewystarczający.

Przeprowadzone badania pozwoliły wysunąć następujące wnioski:

1. Obie przedstawione metody syntezy α -ZrP umożliwiły otrzymanie produktu krystalicznego, jakim był wodorooortofosforan(V) cyrkonu ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).
2. Wykonane doświadczenia dowiodły, iż można znacząco skrócić czas syntezy α ZrP w porównaniu z opisywanymi w literaturze [23, 31–36].
3. Synteza w układzie stężonym pozwoliła na uzyskanie produktu o wysokim stopniu krystaliczności już po 1 h. Materiały $\text{ZrP-S-2-H}_3\text{PO}_4$ oraz $\text{ZrP-S-1-H}_3\text{PO}_4$ charakteryzowały się wyższym stopniem krystaliczności niż analogiczny, otrzymany w procesie trwającym 4 h ($\text{ZrP-S-4-H}_3\text{PO}_4$).
4. W celu uzyskania produktu o wysokiej krystaliczności w układzie rozcieńczonym, reakcję należało prowadzić 2 h. Dodatkowo, do tego układu wprowadzono obce jony (Cl^-). Z tego względu korzystniejsze jest realizowanie syntezy w układzie stężonym.
5. Przemycanie otrzymanego osadu 0,3-molowym kwasem ortofosforowym(V) było zasadne. Pozwoliło to na uzyskanie bardziej krystalicznego materiału niż w przypadku przemycania wodą destylowaną.

LITERATURA

- [1] Hayashi A., Nakayama H., Eguchi T., Nakamura N., Tsuchiko M. Adsorption of carboxylic acids by diethylenetriamine intercalation compound of α -Zr(HPO_4) $_2$ ·H $_2$ O. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tech. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000, 341, 573–578.
- [2] Nakayama H., Hayashi A., Eguchi T., Nakamura N., Tsuchiko M. Adsorption of formaldehyde by polyamine-intercalated α -zirconium phosphate. *Solid State Sci.* 2002, 4, 1067–1070.
- [3] Clearfield A. Inorganic ion exchangers, past, present, and future. *Solvent Extr. Ion Exch.* 2000, 18, 655–678.
- [4] Gupta J.P., Nowell D.V. Mechanism of cadmium and lead ion exchange by α -zirconium bis-(monohydrogenorthophosphate) monohydrate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 385–389.
- [5] Pan B., Pan B., Chen X., Zhang W., Zhang X., Zhang Q., Zhang Q., Chen J. Preparation and preliminary assessment of polymer-supported zirconium phosphate for selective lead removal from contaminated water. *Water Res.* 2006, 40, 2938–2946.
- [6] Zhu Y., Shimizu T., Kitajima T., Morisato K., Moitra N., Brun N., Kiyomura T., Kanamori K., Takeda K., Kurata H., Tafu M., Nakanishi K. Synthesis of robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption. *New J. Chem.* 2015, 39, 2444–2450.
- [7] Mu W., Yu Q., Zhang R., Li X., Hu R., He Y., Wei H., Jian Y., Yang Y. Controlled fabrication of flower-like α -zirconium phosphate for the efficient removal of radioactive strontium from acidic nuclear wastewater. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 24388–24395.
- [8] Zhang Q., Li Y., Phanlavong P., Wang Z., Jiao T., Qiu H., Peng Q. Highly efficient and rapid fluoride scavenger using an acid/base tolerant zirconium phosphate nanoflake: Behavior and mechanism. *J. Clean. Prod.* 2017, 161, 317–326.
- [9] Wang L., Wu X.L., Xu W.H., Huang X.J., Liu J.H., Xu A.W. Stable organico-inorganic hybrid of polyaniline/ α -zirconium phosphate for efficient removal of organic pollutants in water environment. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2012, 4, 2686–2692.

- [10] Pan B., Zhang Q., Du W., Zhang W., Pan B., Zhang Q., Xu Z., Zhang Q. Selective heavy metals removal from waters by amorphous zirconium phosphate: Behavior and mechanism. *Water Res.* 2007, 41, 3103–3111.
- [11] Zhang Q.R., Du W., Pan B., Pan B., Zhang W.M., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X. A comparative study on Pb²⁺, Zn²⁺ and Cd²⁺ sorption onto zirconium phosphate supported by a cation exchanger. *J. Hazard. Mater.* 2008, 152, 469–475.
- [12] Pourbeyram S. Effective removal of heavy metals from aqueous solutions by graphene oxide-zirconium phosphate (GO-Zr-P) nanocomposite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 5608–5617.
- [13] Ahrland S., Björk N.O., Blessing R., Herman R. Inorganic ion exchangers-IX. The sorption of divalent transition metal ions on semi-crystalline zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974, 36, 2377–2383.
- [14] Zhang Q., Du Q., Jiao T., Pan B., Zhang Z., Sun Q., Wang S., Wang T., Gao F. Selective removal of phosphate in waters using a novel of cation adsorbent: Zirconium phosphate (ZrP) behavior and mechanism. *Chem. Eng. J.* 2013, 221, 315–321.
- [15] Benvenuti F., Carlini C., Patrono P., Galletti A.M.R., Sbrana G., Massucci M.A., Galli P. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates. *Appl. Catal. A Gen.* 2000, 193, 147–153.
- [16] Cao D., Yu B., Zhang S., Cui L., Zhang J., Cai W. Isosorbide production from sorbitol over porous zirconium phosphate catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 2016, 528, 59–66.
- [17] Weingarten R., Kim Y.T., Tompsett G.A., Fernández A., Han K.S., Hagaman E.W., Conner W.C., Dumesic J.A., Huber G.W. Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal(IV) phosphate catalysts. *J. Catal.* 2013, 304, 123–134.
- [18] Al-Qallaf F.A., Hodson L.F., Johnstone R.A., Liu J.Y., Lu L., Whittaker D. Heterogeneous liquid phase catalysis by metal (IV) phosphates of cyclic ether formation and a reverse Prins reaction. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2000, 152, 187–200.
- [19] Pica M., Nocchetti M., Ridolfi B., Donnadio A., Costantino F., Gentili P.L., Casciola M. Nanosized zirconium phosphate/AgCl composite materials: A new synergy for efficient photocatalytic degradation of organic dye pollutants. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 5525–5534.
- [20] Ye Z., Chen L., Chen H., Han L., Chen Q., Wang D. A-Zirconium phosphate nanocrystals with various morphology for photocatalysis. *Chem. Phys. Lett.* 2018, 709, 96–102.
- [21] Li K., Lei H., Zeng Z., Li H., Lai X., Chai S. Preparation of a flame retardant phosphorus-containing polyacrylate/ α -zirconium phosphate nanocomposite through: In situ emulsion polymerization. *RSC Advances* 2-17, 7, 49290–49298.
- [22] Alongi J., Frache A. Flame retardancy properties of α -zirconium phosphate based composites. *Polym. Degrad. Stab.* 2010, 95, 1928–1933.
- [23] 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. *Prog. Organ. Coat.* 2019, 133, 1–7.
- [24] Kim H., Ra H.N., Kim M., Kim H.G., Kim S.S. Enhancement of barrier properties by wet coating of epoxy-ZrP nanocomposites on various inorganic layers. *Prog. Organ. Coat.* 2017, 108, 25–29.
- [25] Simons T., Blanco Villalba J.F., Jiménez-Jiménez J., Rodríguez-Castellón E., Simon U. Zirconium phosphate-based porous heterostructures: A new class of materials for ammonia sensing. *Sensor. Actuat. B Chem.* 2015, 217, 175–180.
- [26] Alberti G., Casciola M., Capitani D., Donnadio A., Narducci R., Pica M., Sganappa M. Novel Nafion-zirconium phosphate nanocomposite membranes with enhanced stability of proton conductivity at medium temperature and high relative humidity. *Electrochimica Acta* 2007, 52, 8125–8132.
- [27] Armento P., Casciola M., Pica M., Marmottini F., Palombari R., Ziarelli F. Silica-zirconium phosphate-phosphoric acid composites: Preparation, proton conductivity and use in gas sensors. *Solid State Ionics* 2004, 166, 19–25.

- [28] Díaz A., David A., Pérez R., González M.L., Báez A., Wark S.E., Zhang P., Clearfield A., Colón J.L. Nanoencapsulation of insulin into zirconium phosphate for oral delivery applications. *Biomacromolecules* 2010, 11, 2465–2470.
- [29] Saxena V., Diaz A., Clearfield A., Batteas J.D., Hussain M.D. Zirconium phosphate nanoplatelets: A biocompatible nanomaterial for drug delivery to cancer. *Nanoscale* 2013, 5, 2328–2336.
- [30] Bhambhani A., Kumar C.V. Enzyme-inorganic nanoporous materials: Stabilization of proteins intercalated in α -zirconium(IV) phosphate by a denaturant. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2008, 110, 517–527.
- [31] Clearfield A., Stynes J.A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964, 26, 117–129.
- [32] Shuai M., Mejia A.F., Chang Y.-W., Cheng Z. Hydrothermal synthesis of layered α -zirconium phosphate disks: Control of aspect ratio and polydispersity for nano-architecture. *CrystEngComm* 2013, 15, 1970–1977.
- [33] Sun L., Boo W.J., Sue H.-J., Clearfield A. Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios. *New J. Chem.* 2007, 31, 39–43.
- [34] Alberti G., Constantino U., Allulli S., Massucci M.A., Pelliccioni M. Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals – XV The influence of preparation methods on the ion-exchange behaviour of crystalline zirconium phosphate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973, 35, 1347–1357.
- [35] Horsley S.E., Nowell D.V. The preparation and characterisation of crystalline α -zirconium phosphate. *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1973, 23, 215–224.
- [36] Capitani D., Casciola M., Donnadio A., Viviani R. High Yield Precipitation of crystalline α -zirconium phosphate from oxalic acid solutions. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9409–9415.
- [37] Benhamaza H., Barboux P., Bouhaouss A., Josien F.-A., Livage J. Sol-gel synthesis of $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *J. Mater. Chem. A* 1991, 1, 681–684.
- [38] Cheng Y., Wang X.T., Jaenicke S., Chuah G.-K. Minimalistic liquid-assisted route to highly crystalline α -zirconium phosphate. *ChemSusChem* 2017, 10, 3235–3242.
- [39] Trobajo C., Khainakov S.A., Espina A., García J.R. On the synthesis of α -zirconium phosphate. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1787–1790.

Membrany ultrafiltracyjne z polieterosulfonu modyfikowane nanocząstkami

Amanda Grylewicz*, Sylwia Mozia

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

W pracy omówiono wpływ nanorurek haloizytu (HNT), nanorurek tytanianowych (TNT) oraz mezoporowatej krzemionki ($m\text{-SiO}_2$) na hydrofilowość, topografię, morfologię, właściwości transportowe i odporność na blokowanie membran ultrafiltracyjnych z polieterosulfonu (PES). Membrany przygotowane zostały metodą inwersji faz (wariant mokry) przy użyciu *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika polimeru. Zawartość nanonapełniaczy wynosiła 1% wag. w stosunku do masy PES. Wprowadzenie nanocząstek do matrycy polimerowej spowodowało wzrost hydrofilowości otrzymanych membran. Zaobserwowano również wzrost przepuszczalności wody przez membrany, przy czym największą wartość tego parametru odnotowano w przypadku membrany zawierającej $m\text{-SiO}_2$. Najlepszą odpornością na fouling charakteryzowała się natomiast membrana modyfikowana nanorurkami haloizytu.

WPROWADZENIE

W membranowych procesach ciśnieniowych najczęściej stosowane są membrany polimerowe [1]. Jednym z polimerów szeroko wykorzystywanych do wytwarzania membran ultrafiltracyjnych (UF) i mikrofiltracyjnych (MF) jest polieterosulfon (PES). PES odznacza się wysoką stabilnością termiczną, jest odporny w szerokim zakresie pH, a membrany z tego polimeru mogą być otrzymywane stosunkowo prostą metodą inwersji faz [2]. Niestety ze względu na niską hydrofilowość membrany z PES są narażone na zjawisko foulingu, polegające na osadzaniu się koloidów, cząstek oraz rozpuszczonych związków organicznych na powierzchni membrany oraz w jej porach. Prowadzi to do obniżenia przepuszczalności membrany, a w niektórych przypadkach nawet do jej uszkodzenia [3, 4].

W ostatnich latach dużo uwagi poświęca się modyfikacji membran poprzez wprowadzenie nanocząstek do ich matrycy. Celem zastosowania nanomateriałów jest zarówno poprawa hydrofilowości powierzchni, jak i właściwości separacyjnych, przepuszczalności, właściwości mechanicznych oraz odporności membran na fouling [5, 6]. W przypadku membran z polieterosulfonu stosowano m.in. takie napełniacze jak nanorurki węglowe (CNT) [7], TiO_2 [8], nanocząstki srebra [9] i miedzi [10], mezoporowatą krzemionkę ($m\text{-SiO}_2$) [11], nanorurki haloizytu (HNT) [12] oraz nanorurki tytanianowe (TNT) [13]. Ze względu na hydrofilowy charakter i porowatą strukturę szczególnie atrakcyjne w kontekście poprawy hydrofilowości i przepuszczalności membran są trzy ostatnie napełniacze. W literaturze przedmiotu brak jest jednak porównania wpływu nanorurek haloizytu, nanorurek tytanianowych i mezoporowatej krzemionki na właściwości membran z PES otrzymanych metodą inwersji faz. Dostępne doniesienia literaturowe skupiają się na wytwarzaniu membran z jednego rodzaju nanomateriału i badaniu wpływu jego zawartości, dodatkowo szeroko opisane są modyfikacje nanomateriałów i ich wpływ na charakterystykę membran [11–13].

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

Nanorurki haloizytu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) należą do grupy materiałów ilastych. Charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, porowatą strukturą oraz chemicznie aktywną powierzchnią, zarówno wewnętrzną, jak i zewnętrzną. Na powierzchni nanorurek haloizytu obecne są grupy $-\text{OH}$ mogące poprawiać hydrofilowość membran [12]. Podobne zalety wykazują nanorurki tytanianowe otrzymane metodą hydrotermalną [14], które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, hydrofilowością wynikającą z obecności grup $-\text{OH}$ na powierzchni oraz zdolnością do wymiany jonowej [13]. Mezoporowata krzemionka, analogicznie jak HNT odznacza się niską toksycznością oraz hydrofilowością [15]. Wprowadzenie nanocząstek SiO_2 skutkuje zwiększeniem przepuszczalności membran oraz ich odporności na zjawisko foulingu [15, 16].

Nanorurki haloizytu stosowano do modyfikacji membran z polimerów takich jak poliamid (PA), polisulfon (PSU), polistyren (PS) oraz polieterosulfon [12, 17–20]. Zhang i in. [20] formowali membrany z PES przy użyciu *N,N*-dimetyloacetamidu jako rozpuszczalnika, zawartość nanomateriału wynosiła 1–3% wag. Zgodnie z wynikami przedstawionymi przez autorów poprawa właściwości transportowych wzrastała wraz ze zwiększaniem się zawartości HNT [20]. Nanorurki haloizytu zastosowano również do wytwarzania membran z PES z użyciem *N,N*-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika [12]. Zawartość HNT wynosiła 0,5–4% wag. w stosunku do polimeru. Uzyskane wyniki wykazały, że wprowadzanie większej niż 2% wag. zawartości HNT może prowadzić do tworzenia się aglomeratów na powierzchni, a tym samym powodować znaczny wzrost chropowatości, a nawet powstanie dziur w warstwie separacyjnej membrany. Duża zawartość HNT prowadziła też do obniżenia odporności membran na blokowanie. W przypadku zastosowania dodatku napełniacza poniżej 2% wag. uzyskano poprawę hydrofilowości i przepuszczalności membran oraz odporności na blokowanie [12].

Nanorurki tytanianowe otrzymywane metodą hydrotermalną były wprowadzane do membran z polimerów takich jak np. PSU i PES. Padaki i in. [21] formowali membrany z PSU zawierające 0,1, 0,3 oraz 0,5% wag. TNT. Zaobserwowali poprawę hydrofilowości oraz właściwości transportowych, separacyjnych i odporności na blokowanie wraz ze wzrostem zawartości TNT, przy czym jako optymalną ilość nanomateriału wskazali 0,3% wag. [21]. Innym przykładem wykorzystania TNT do modyfikacji membran jest wprowadzenie nanorurek do matrycy membrany z PES [22]. Membrany kompozytowe charakteryzowały się wyższą hydrofilowością i przepuszczalnością niż membrana niemodyfikowana. Zastosowanie 0,53% wag. napełniacza (w odniesieniu do masy całego roztworu) pozwoliło na otrzymanie membrany o wysokim stopniu separacji soli przy wysokim strumieniu permeatu [22].

Membrany z PES modyfikowane mezoporowatą krzemionką zostały opisane przez Huang i in. [23]. Autorzy zastosowali 1, 2 oraz 4% wag. $m\text{-SiO}_2$ w stosunku do masy roztworu, a jako rozpuszczalnik wykorzystali DMF. Przeprowadzone badania wykazały poprawę hydrofilowości, porowatości, przepuszczalności oraz stabilności termicznej otrzymanych membran, ponadto membrana zawierająca 2% wag. nanocząstek miała wyższą odporność na blokowanie niż membrana niemodyfikowana. Jednakże wprowadzenie większej ilości napełniacza powodowało pogorszenie odporności na fouling [23].

Celem pracy było określenie wpływu rodzaju modyfikatora na właściwości membran ultrafiltracyjnych z polieterosulfonu. Membrany otrzymano metodą inwersji faz (wariant mokry) z użyciem *N,N*-dimetyloformamidu jako rozpuszczalnika polimeru. Zbadano wpływ modyfikacji na hydrofilowość oraz topografię powierzchni membran, ich morfologię, właściwości transportowe oraz odporność na blokowanie przez surowiczą albuminę wołową.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do wytwarzania membran zastosowano polieterosulfon (Ultrason E6020P, BASF SE, Niemcy), *N,N*-dimetyloformamid (cz.d.a., Avantor Performance Materials Polska SA) oraz komercyjne nanorurki haloizytu (Sigma Aldrich), nanorurki tytanianowe i mezoporowatą krzemionkę. Nanorurki tytanianowe przygotowano metodą hydrotermalną zgodnie z procedurą przedstawioną przez Kasugę [14]. Do naczynia teflonowego wprowadzono 2 g TiO_2 (Aeroxide® TiO_2 P25, Evonik Industries, Niemcy), który następnie zdyspergowano w roztworze NaOH o stężeniu 10 mol/dm^3 (cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland SA). Naczynie umieszczono w autoklawie na 24 h w temperaturze 140°C . Otrzymany produkt przemywano roztworem HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ (cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland SA) i wodą dejonizowaną, a następnie suszono w temperaturze 80°C przez 12 h. Mezoporowatą krzemionkę otrzymano metodą Stöbera [24]. Do szklanej zlewki wprowadzono 500 cm^3 wody dejonizowanej, 175 cm^3 etanolu (cz.d.a., Avantor Performance Materials Poland SA), 10 cm^3 25-procentowej wody amoniakalnej (cz.d.a., Chempur) i 1,505 g bromku heksadecylotrimetyloamoniowego (CTAB) (>98%, Sigma Aldrich). Całość podgrzewano do temperatury 35°C i mieszano z zastosowaniem mieszadła magnetycznego. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 10 cm^3 tetraetoksylanu (TEOS) (98%, Sigma Aldrich) i mieszano przez 24 h, utrzymując temperaturę 35°C . Otrzymany osad przemyto trzykrotnie etanolem, a następnie wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 70°C . Końcowym etapem była kalcynacja materiału w temperaturze 550°C przez 4 h.

Membrany formowano metodą inwersji faz. Membranę niemodyfikowaną otrzymano poprzez rozpuszczenie polimeru (15% wag.) w DMF (85% wag.). Homogeniczny roztwór błonotwórczy rozprowadzano na płycie szklanej za pomocą automatycznego aplikatora (Elcometer 4340). Szczelina noża wynosiła 0,1 mm. Następnie, szklaną płytę z filmem polimerowym umieszczono w kąpeli żelującej – wodzie dejonizowanej ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, $0,066 \mu\text{S/cm}$, Elix 3, Millipore). Grubość otrzymanych membran zmierzona śrubą mikrometryczną wynosiła $40 \mu\text{m}$. Membrany modyfikowane przygotowywane były w trzech etapach. Pierwszy z nich polegał na rozpuszczeniu polimeru w DMF. Kolejnym etapem było przygotowanie dyspersji nanocząstek (1% wag. w stosunku do masy polimeru) w rozpuszczalniku. Nanocząstki dyspergowano za pomocą działła ultradźwiękowego (Vibra-cell VCX-130, Sonics, USA; moc 130 W, częstotliwość 20 kHz, amplituda 80%) przez 30 min. Ostatni etap polegał na wprowadzeniu zawiesiny nanocząstek do wcześniej przygotowanego roztworu polimeru. Całość następnie naprzemiennie (po 15 min przez 2 h) mieszano z zastosowaniem mieszadła magnetycznego ($55\text{--}60^\circ\text{C}$) oraz sonikowano ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) w łaźni ultradźwiękowej (Sonic-6D, Polsonic, Polska; moc 320 W, częstotliwość 40 kHz). Roztwór błonotwórczy rozprowadzano na płycie szklanej za pomocą automatycznego aplikatora, po czym płytę

umieszczano w kąpeli żelującej. Grubość otrzymanych membran wynosiła 40 μm . Skład roztworów błonotwórczych użytych do przygotowania membran przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład roztworów błonotwórczych stosowanych do wytwarzania membran

| Akronim | Skład roztworu błonotwórczego | | | |
|------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------|
| | HNT [% wag]* | TNT [% wag]* | m-SiO ₂ [% wag]* | PES : DMF |
| PES | 0 | 0 | 0 | 15 : 75 |
| PES/HNT | 1 | 0 | 0 | |
| PES/TNT | 0 | 1 | 0 | |
| PES/m-SiO ₂ | 0 | 0 | 1 | |

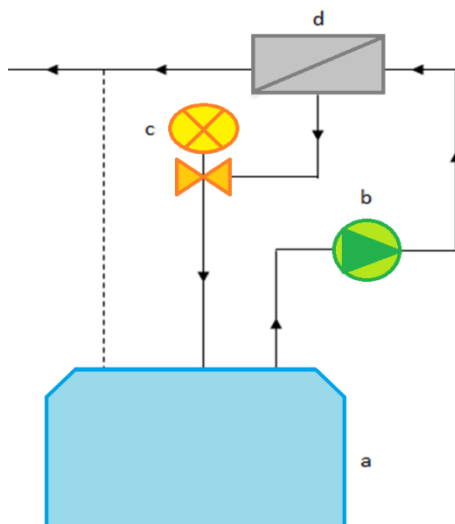
* W odniesieniu do PES.

Otrzymane membrany oznaczono akronimami PES – membrana niemodyfikowana, PES/HNT – membrana zawierająca 1% wag. HNT, analogicznie nazwano membrany modyfikowane TNT (PES/TNT) oraz m-SiO₂ (PES/m-SiO₂).

Morfologię nanorurek haloizytu, nanorurek tytanianowych oraz mezoporowatej SiO₂ analizowano na podstawie pomiarów wykonanych z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, FEI Tencai F20).

Kąt zwilżania membran określono metodą siedzącej kropli przy użyciu goniometru (typ 260 ramé-hart instruments co.). Objętość kropli wody (0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Simplicity, Millipore) wynosiła 10 μl . Topografię powierzchni membran zbadano metodą mikroskopii sił atomowych (AFM) przy użyciu mikroskopu NanoScope V Multimode 8 (Bruker Corp.). Pomiar przeprowadzono z zastosowaniem sondy z azotku krzemu w trybie ScanAsyst. Skanowano powierzchnię próbki o wymiarach 10 \times 10 μm . Morfologię membran analizowano, wykorzystując wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową (UHR FE-SEM, Hitachi SU8020). Próbki odwodnione w etanolu w celu zbadania przekrojów były dodatkowo łamane przy użyciu ciekłego azotu. Przed analizą membrany były mocowane do stolika za pomocą taśmy węglowej, a następnie napyłane warstwą chromu (Q150T ES Quorum Technologies Ltd., UK). Zastosowano technikę pomiarową z wykorzystaniem elektronów wtórnych (SE), napięcie przyspieszające wynosiło 5 kV.

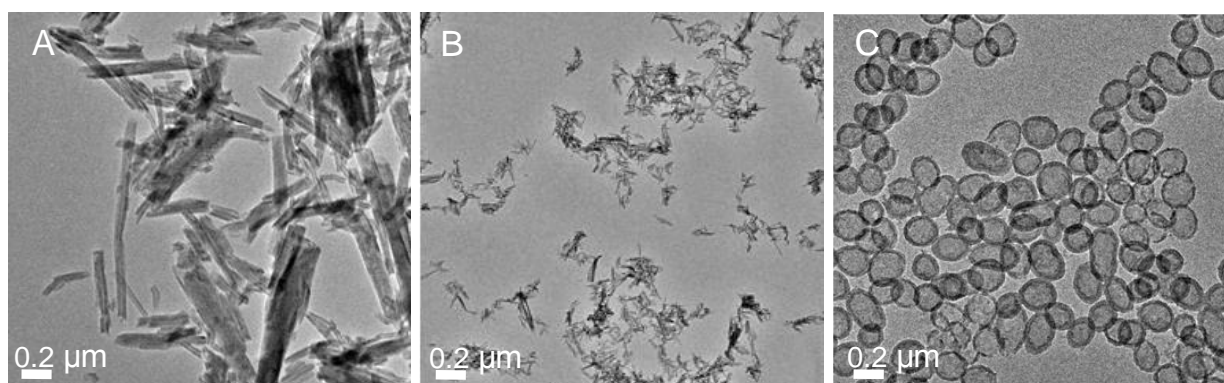
Właściwości transportowe oraz odporność na fouling otrzymanych membran zostały określone z zastosowaniem laboratoryjnej instalacji do ultrafiltracji (ryc. 1). Powierzchnia robocza membrany wynosiła 0,0025 m², a grubość siatki dystansującej była równa 1,194 mm. Pomiar maksymalnego strumienia permeatu (J_{max}) przeprowadzono z użyciem wody dejonizowanej (20 \pm 1°C) jako nadawy. Ciśnienie transmembranowe stosowane podczas procesu wynosiło $\Delta P = 1, 2$ lub 3 bar. Wartość J_{max} odnosi się do ustabilizowanego strumienia permeatu, mierzonego po wstępnej kompresji membrany. Wpływ modyfikacji na odporność membran na fouling określono podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej (BSA, 66 000 g/mol) o stężeniu 1 g/dm³. Badanie prowadzono przy ciśnieniu $\Delta P = 2$ bar oraz prędkości liniowej przepływu nadawy 1 m/s.



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

OMÓWIENIE WYNIKÓW

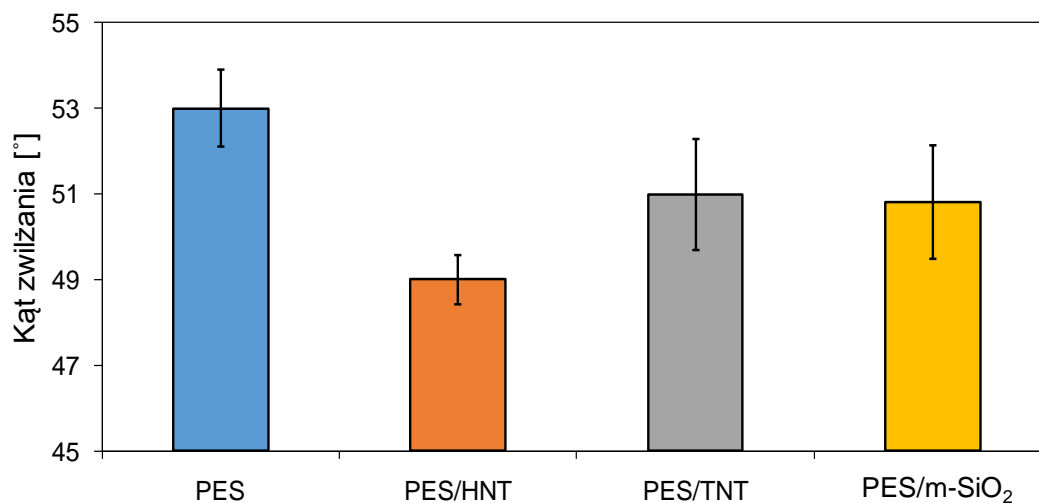
Na ryc. 2 przedstawiono zdjęcia TEM użytych napełniaczy. Nanorurki HNT oraz TNT charakteryzowały się otwartą, rurową strukturą. Długość HNT mieściła się w zakresie od 15 do 1250 nm, wewnętrzna średnica wynosiła od 11 do 28 nm, a grubość ścianek od 5 do 23 nm. Nanorurki TNT miały długość w zakresie od 29 do 164 nm, średnica wewnętrzna zmieniała się w zakresie od 4 do 8 nm, a zewnętrzna od 8 do 13 nm. Na zdjęciach TEM mezoporowatej SiO₂ zaobserwowano, że średnice sfer mieściły się w zakresie od 200 do 300 nm, a grubość ścianek mieściła się w przedziale od 17 do 70 nm.



Ryc. 2. Zdjęcia TEM nanorurek HNT (A) i TNT (B) oraz mezoporowatej krzemionki (C)

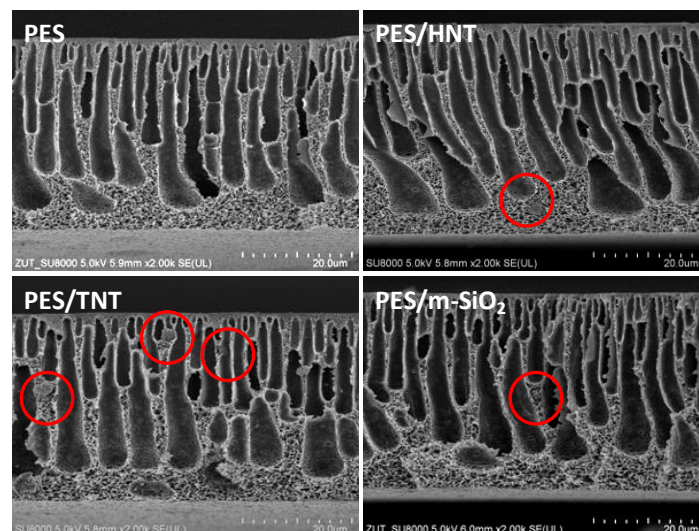
Wprowadzenie napełniaczy do matrycy membrany przyczyniło się do zwiększenia jej hydrofilowości (ryc. 3). Wartości kątów zwilżania modyfikowanych membran mieściły się w przedziale od 49° do 51° i były niższe niż kąt zwilżania membrany niemodyfikowanej (53°). Największą poprawę właściwości hydrofilowych zaobserwowano dla membran zawierających nanorurki haloizytu. Różnice w wartościach kątów zwilżania można wyjaśnić dwójako. Niższe

wartości kąta zwilżania uzyskane dla membrany modyfikowanej HNT mogą być związane z bardziej hydrofilowym charakterem tego napełniacza w porównaniu z innymi nanocząstkami. Można założyć również, że membrany charakteryzowały się różną wielkością porów przez wzgląd na zastosowanie różnych napełniaczy. Jeżeli pory membrany modyfikowanej HNT były większe niż w przypadku pozostałych membran, podczas pomiaru woda łatwiej wnikała w membranę, przez co wartości kątów zwilżania były niższe [25]. Dla potwierdzenia tej hipotezy konieczne są jednak dalsze badania.



Ryc. 3. Kąt zwilżania otrzymanych membran

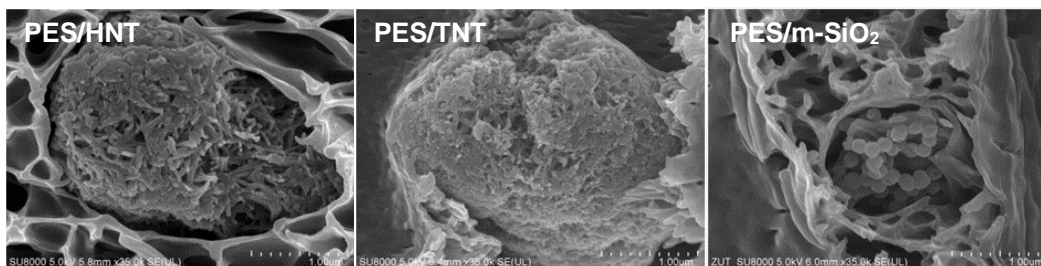
Na ryc. 4 przedstawiono zdjęcia przekrojów membran wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.



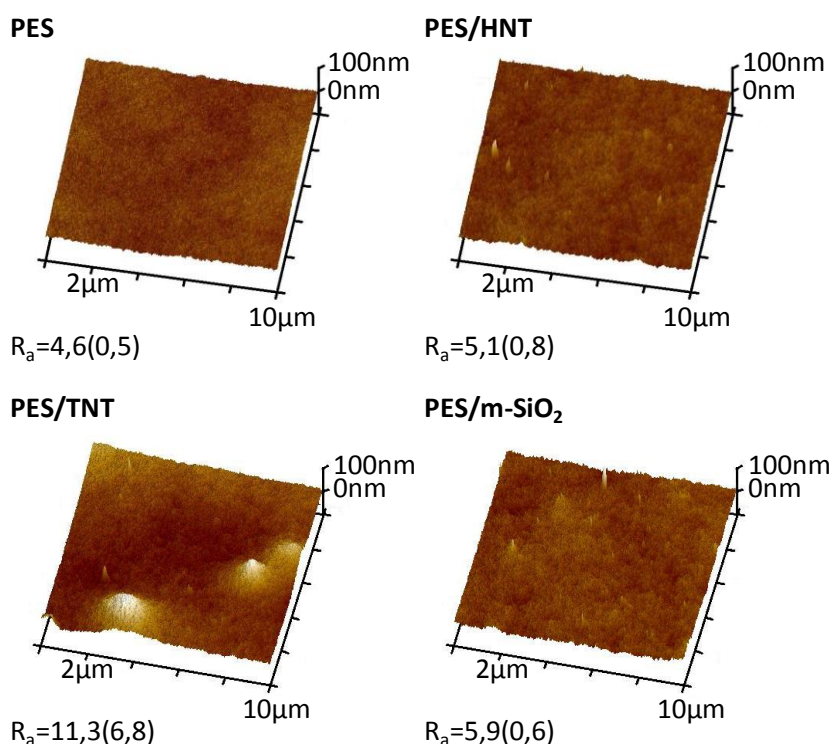
Ryc. 4. Zdjęcia SEM przekroju membran

Otrzymane membrany charakteryzowały się strukturą asymetryczną z cienką warstwą separacyjną w górnej części, widocznymi w całym przekroju podłużnymi palczastymi porami zwięzającymi się przy skórcie oraz strukturą gąbczastą w dolnej części. W strukturze membran modyfikowanych zauważono skupiska wprowadzonych nanomateriałów (ryc. 5).

Najlepsze rozproszenie nanocząstek zaobserwowano w przypadku membrany modyfikowanej mezoporowatą krzemionką.



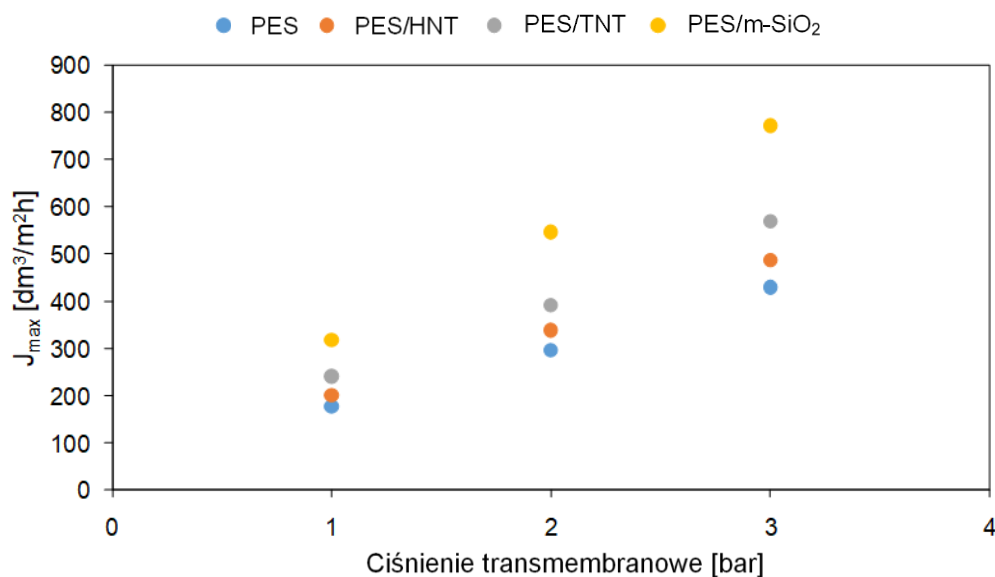
Ryc. 5. Zdjęcia SEM skupisk nanocząstek zaobserwowanych w przekroju membran kompozytowych



Ryc. 6. Zdjęcia AFM powierzchni otrzymanych membran

Na ryc. 6 przedstawiono topografię powierzchni membrany niemodyfikowanej oraz membran zawierających nanocząstki. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu sił atomowych. Na powierzchni membrany modyfikowanej nanorurkami haloizytu oraz mezoporowatą krzemionką zaobserwować można dobrze rozproszone agregaty nanocząstek, a nawet pojedyncze nanocząstki. W przypadku haloizytu osiągały one średnice od 30 do 270 nm, natomiast w przypadku krzemionki do 400 nm. Dla przypomnienia, średnice HNT mieściły się w zakresie od 11 do 28 nm, a krzemionki od 200 do 300 nm (ryc. 2). Huang i in. [23] dobre rozproszenie sfer krzemionkowych tłumaczyli tym, że łańcuchy polimerowe mogą przenikać do mezoporów nanonapełniacza, tworząc roztwór homogeniczny zapewniający poprawę dyspersji m-SiO₂ [23]. Na powierzchni membrany modyfikowanej nanorurkami tytanianowymi można zauważyć dobrze rozproszone agregaty

nanocząstek o średnicy nieprzekraczającej 100 nm, ale również duże aglomeraty osiągające wielkość nawet do 2,5 μm . Duża aglomeracja nanocząstek może być indukowana poprzez siły oddziaływania międzycząsteczkowego takie jak siły van der Waalsa [25]. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku membran modyfikowanych nanocząstkami Ag-TNT [13]. Na podstawie zdjęć AFM określono również średnią chropowatość membran (R_a), której wartości przedstawiono na ryc. 6. Wprowadzenie nanocząstek do matrycy membrany spowodowało wzrost tego parametru. Największą chropowatość zaobserwowano w przypadku membrany PES/TNT (11,3 nm), co powiązano z występowaniem dużych aglomeratów nanocząstek na jej powierzchni. Najmniejszy wzrost chropowatości miał miejsce w przypadku membrany PES/HNT (5,1 nm).

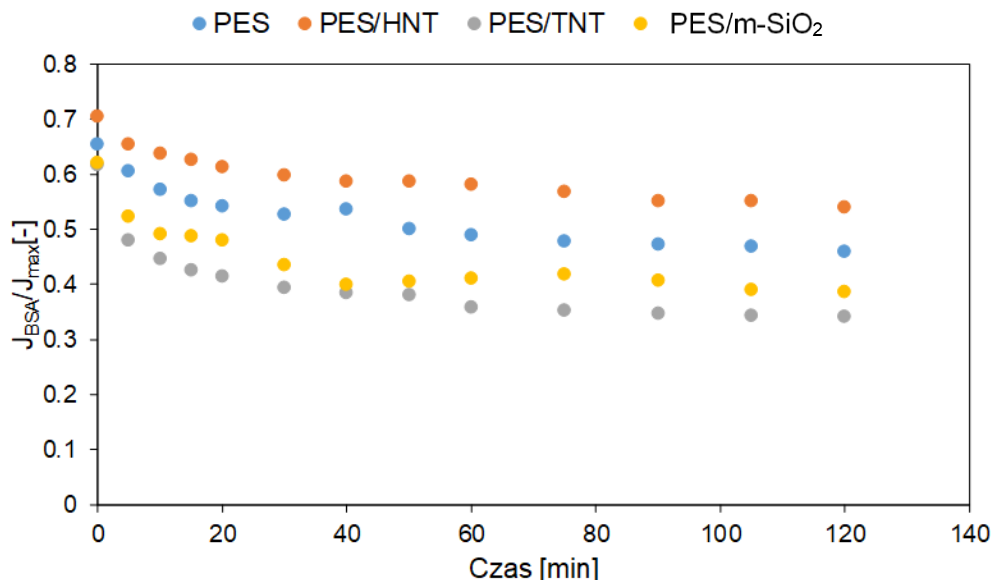


Ryc. 7. Zależność maksymalnego strumienia permeatu otrzymanych membran od ciśnienia transmembranowego

Właściwości transportowe (ryc. 7) membran określono na podstawie pomiarów maksymalnego strumienia permeatu (J_{max}) podczas ultrafiltracji wody przy ciśnieniu transmembranowym $\Delta P = 1, 2$ i 3 bar. Wprowadzenie nanocząstek do matrycy polimerowej spowodowało wzrost J_{max} w stosunku do membrany niemodyfikowanej. Największy wpływ na właściwości transportowe zaobserwowano w przypadku membrany PES/m-SiO₂. Wzrost przepuszczalności nie znalazł jednak odzwierciedlenia w wartościach kątów zwilżania otrzymanych membran. Najbardziej hydrofilowa była membrana modyfikowana HNT, jednak w jej przypadku poprawa przepuszczalności była najmniejsza. Wyższy maksymalny strumień permeatu membran PES/TNT oraz PES/m-SiO₂ może być powiązany z rozproszeniem nanomateriału na powierzchni membran (ryc. 4) oraz w ich strukturze (ryc. 5). Membrana PES/m-SiO₂ charakteryzowała się najlepszym rozproszeniem nanocząstek, co wraz z mezoporowatą strukturą hydrofilowych sfer gwarantuje lepszą przepuszczalność wody. W przypadku membrany PES/TNT wzrost chropowatości powierzchni mógł spowodować zwiększenie powierzchni czynnej membrany, a tym samym zwiększenie jej przepuszczalności [25, 26]. Wzrost przepuszczalności membran zawierających HNT został również zaobserwowany przez Zhanga i in. [20], korzystny wpływ TNT został opisany przez

Padakiego i in. [21], a Huang i in. [23] zaobserwowali poprawę właściwości transportowych membran po wprowadzeniu mezoporowatej krzemionki.

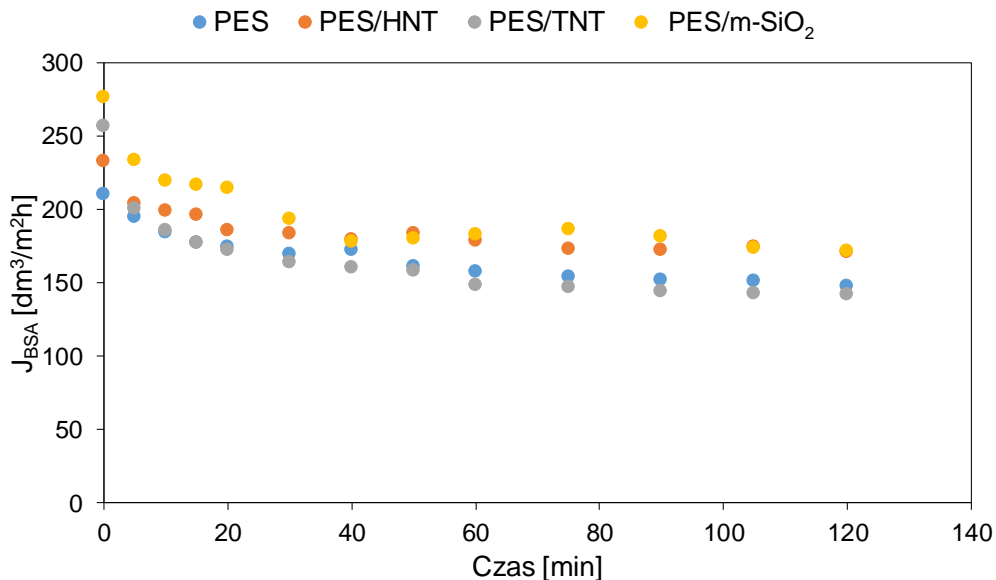
Odporność na fouling membrany niemodyfikowanej oraz membran modyfikowanych określono podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej. Wyniki badań przedstawiono na ryc. 8.



Ryc. 8. Blokowanie membran podczas procesu ultrafiltracji surowiczej albuminy wołowej

Proces ultrafiltracji roztworu BSA prowadzony był przez 2 h ($\Delta P = 2$ bar), po tym czasie w przypadku membrany niemodyfikowanej zaobserwowano spadek strumienia permeatu o 54% w stosunku do J_{max} określonego podczas ultrafiltracji wody. Jedynie w przypadku PES/HNT zaobserwowano wzrost odporności na blokowanie, a spadek strumienia wynosił 46%. Wprowadzenie nanorurek tytanianowych oraz mezoporowatej krzemionki spowodowało obniżenie odporności na blokowanie w porównaniu z membraną niemodyfikowaną. Spadek strumienia w przypadku tych membran wynosił, odpowiednio, 66 i 61%. Odmienne wyniki uzyskane zostały przez Padakiego i in. [21], którzy w przypadku membran zawierających 0,3% TNT oraz 0,5% TNT zauważyli obniżenie spadku strumienia z około 70% dla membrany niemodyfikowanej do, odpowiednio, około 62% oraz 66% [21]. Huang i in. [23] również stwierdzili wzrost odporności na blokowanie po wprowadzeniu krzemionki w strukturę membran. W przypadku membrany niemodyfikowanej zaobserwowali ponad 70-procentowy spadek strumienia, a po modyfikacji spadek ten wynosił poniżej 60% [23]. Obniżenie odporności na fouling w przypadku membran PES/TNT i PES/m-SiO₂ powiązać można z dwoma czynnikami: przepuszczalnością oraz chropowatością powierzchni. W przypadku membrany PES/TNT zaobserwowano zarówno wyższy maksymalny strumień permeatu w porównaniu z PES i PES/HNT (ryc. 6), jak i najwyższą chropowatość powierzchni (ryc. 4). Natomiast membrana PES/m-SiO₂, pomimo że wykazywała niską chropowatość powierzchni, charakteryzowała się najwyższym maksymalnym strumieniem permeatu. Liu i in. [26], podobnie jak Hobbs i in. [27], podczas badań nad membranami kompozytowymi z PES stwierdzili, że membrany o stosunkowo

gładkiej powierzchni były bardziej odporne na blokowanie niż te o wyższej chropowatości. Wynika to stąd, że zanieczyszczenia mogą osadzać się w zagłębieniach znajdujących się na chropowatej powierzchni. Blokowaniu sprzyja też wyższa przepuszczalność membran, co związane jest zarówno z łatwiejszym przenoszeniem zanieczyszczeń w kierunku membrany przy wyższych strumieniach, jak i ułatwionym osadzaniem się zanieczyszczeń w porach o większej średnicy [28].



Ryc. 9. Zmiany strumienia permeatu podczas ultrafiltracji roztworu BSA

Membrana modyfikowana mezoporowatą krzemionką, pomimo obniżenia odporności na fouling, odznaczała się wyższym strumieniem permeatu niż membrana niemodyfikowana (ryc. 9). Po 2 h procesu strumień osiągnął wartość 171 dm³/m²h, tj. o 24 dm³/m²h wyższą niż w przypadku membrany niemodyfikowanej. Podobny strumień zaobserwowano również podczas UF przez membranę PES/HNT (170 dm³/m²h). Można więc stwierdzić, że pomimo obniżenia odporności na blokowanie modyfikacja krzemionką zwiększyła wydajność membrany w porównaniu z membraną niemodyfikowaną. Nie zaobserwowano podobnego zachowania w przypadku membrany modyfikowanej nanorurkami tytanianowymi, prawdopodobnie ze względu na dużą chropowatość jej powierzchni.

WNIOSKI

Wprowadzenie nanorurek haloizytu, nanorurek tytanianowych oraz mezoporowatej SiO₂ w strukturę membran z polieterosulfonu wpłynęło na ich hydrofilowość, topografię, morfologię, przepuszczalność oraz odporność na fouling. Największy wzrost hydrofilowości powierzchni zaobserwowano w przypadku membrany modyfikowanej nanorurkami haloizytu. Wprowadzenie nanocząstek skutkowało również wzrostem chropowatości membran. Największą chropowatością, ze względu na występowanie zarówno małych, jak i dużych aglomeratów, charakteryzowała się membrana PES/TNT. Na podstawie zdjęć wykonanych

za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego stwierdzono, że pomimo dobrej dyspersji HNT oraz m-SiO₂ na powierzchni membrany wewnątrz struktury nanocząstki tworzą większe skupiska otoczone polimerem. Jednak wprowadzenie różnego rodzaju napelnaczy nie powodowało istotnych zmian w strukturze przekroju membrany.

W przypadku wszystkich nanocząstek zaobserwowano korzystny wpływ modyfikacji na wzrost maksymalnego strumienia permeatu. Najmniejszą zmianę przepuszczalności stwierdzono w przypadku PES/HNT, pomimo największej hydrofilowości tej membrany. Najwyższym maksymalnym strumieniem permeatu charakteryzowała się membrana PES/m-SiO₂, co powiązano z najlepszym rozproszeniem nanomateriału w matrycy tej membrany.

Podczas ultrafiltracji roztworu surowiczej albuminy wołowej poprawę odporności na blokowanie zaobserwowano jedynie w przypadku membrany modyfikowanej nanorurkami haloizytu. Pogorszenie odporności na fouling membran PES/TNT oraz PES/m-SiO₂ powiązano z dwoma czynnikami. Pierwszym z nich, szczególnie zauważalnym w przypadku membrany modyfikowanej nanorurkami tytanianowymi, był znaczny wzrost chropowatości. Drugim było znaczne zwiększenie przepuszczalności wody, zaobserwowane w przypadku membrany zawierającej mezoporowatą krzemionkę. Stwierdzono, że membrany charakteryzujące się wyższą chropowatością powierzchni oraz wyższym maksymalnym strumieniem permeatu są bardziej podatne na zjawisko foulingu.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

- [1] Boussu K., Vandecasteele C., Van der Bruggen B. Study of the characteristics and the performance of self-made nanoporous polyethersulfone membranes. *Polymer* 2006, 47, 3464–3476.
- [2] Li JF., Xu ZL., Yang H., Yu LY., Liu M. Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 4725–4732.
- [3] Zhao W., Huang B., Fang S., Nie N., Yi B., Su H., Li C. Modification of polyethersulfone membrane by blending semi-interpenetrating network polymeric nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 2011, 369, 258–266.
- [4] Ciston S., Lueptow R.M., Gray K.A. Bacterial attachment on reactive ceramic ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2008, 320, 101–107.
- [5] Ng L.Y., Mohammad A.W., Leo C.P., Hilal N. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles. A comprehensive review. *Desalination* 2013, 308, 15–33.
- [6] Kim J., Van der Bruggen B. The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environ. Pollut* 2010, 158, 2335–2349.
- [7] Rahimpour A., Jahanshahi M., Khalili S., Mollahosseini A., Zirepour A., Rajaeiana B. Novel functionalized carbon nanotubes for improving the surface properties and performance of polyethersulfone (PES) membrane. *Desalination* 2012, 286, 99–107.

- [8] Li J., Xu Z., Yang H., Yu L., Liu M. Effect of TiO₂ nanoparticles on the surface morphology and performance of microporous PES membrane. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255, 4725–4732.
- [9] Chen Y., Zhang Y., Zhang H., Liu J., Song C. Biofouling control of halloysite nanotubes-decorated polyethersulfone ultrafiltration membrane modified with chitosan-silver nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 2013, 228, 12–20.
- [10] Chen Y., Zhang Y., Liu J., Zhang H., Wang K. Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions. *Chem. Eng. J.* 2012, 210, 298–308.
- [11] Muhamad M.S., Salim M.R., Lau W.J. Preparation and characterization of PES/SiO₂ composite ultrafiltration membrane for advanced water treatment. *Korean J. Chem. Eng.* 2015, 32, 2319–2329.
- [12] 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* 2019, 11, 621.
- [13] 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. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019, 94, 2497–2511.
- [14] Kasuga T. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films* 2003, 496, 141–145.
- [15] Mosqueda-Jimenez D.B., Huck P.M. Characterization of membrane foulants in drinking water treatment. *Desalination* 2006, 198, 173–182.
- [16] Faneer A., Rohani R., Wahab A. Polyethersulfone nanofiltration membrane incorporated with silicon dioxide prepared by phase inversion method for xylitol purification. *Polym. Polym. Compos.* 2016, 24, 803–808.
- [17] Ghanbari M., Emadzadeh D., Lau W.J., Matsuura T., Ismail A.F. Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with improved organic fouling properties for water desalination. *RSC Advances.* 2015, 5, 21268–21276.
- [18] Swapna V.P., Saranya E.P., Nithya A.B., Thomas S., Stephen R., Properties of polysulfone/halloysite nanocomposite membranes: prepared by phase inversion method. *macromol. Symp.* 2016, 361, 11–19.
- [19] Buruga K., Kalathi J., Kim K., Ok Y., Danil B. Polystyrene-halloysite nano tube membranes for water purification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 61, 169–180.
- [20] Zhang J., Zhang Y., Chen Y., Yi S., Zhang B., Zhang H., Liu J. Preparation and characterization of PES/HNTs hybrid ultrafiltration membranes. *Adv. Sci. Lett.* 2012, 11, 57–62.
- [21] Padaki M., Emadzadeh D., Masturra T., Ismail A.F. Antifouling properties of novel PSf and TNT composite membrane and study of effect of the flow direction on membrane washing. *Desalination* 2015, 362, 141–150.
- [22] Shabana M., AbdAllah H., Said L., Hamdy H.S., Khalek A.A. Titanium dioxide nanotubes embedded mixed matrix PES membranes characterization and membrane performance. *Chem. Eng. Res. Des.* 2015, 95, 307–316.
- [23] Huang J., Zhang K., Wang K., Xie Z., Ladewig B., Wang H. Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties. *J. Membr. Sci.* 2012, 423–424, 362–370.
- [24] Stöber, W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 26, 62–69.
- [25] Martínez A., Arsuaga J.S., Roldána N., Abajo J., Martínez A., Sotto A. Enhanced ultrafiltration PES membranes doped with mesostructured functionalized silica particles. *Desalination* 2015, 357, 16–25.

-
- [26] Liu Z., Mi Z., Jin S., Wang C., Wang D., Zhao X., Zhou H., Chen C. The influence of sulfonated hyperbranched polyethersulfone-modified halloysite nanotubes on the compatibility and water separation performance of polyethersulfone hybrid ultrafiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2018, 557, 13–23.
- [27] Hobbs C., Hong S., Taylor J. Effect of surface roughness on fouling of RO and NF membranes during filtration of a high organic surficial groundwater. *J. Water Supply Res. T.* 55 (2007) 559–570.
- [28] Woo S.H., Min B.R., Lee J.S. Change of surface morphology, permeate flux, surface roughness and water contact angle for membranes with similar physicochemical characteristics (except surface roughness) during microfiltration. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 187, 274–284.

Synteza czwartorzędowych soli pirydynowych

Damian Krystian Kaczmarek^{}, Daria Czurylszkiewicz, Tomasz Rzemieniecki, Marta Wojcieszak, Michał Niemczak, Zuzanna Bartoszewska*

Zakład Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

W artykule opisano wydajną metodę otrzymywania czwartorzędowych soli pirydynowych z kationami 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)pirydyniowym, 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydiniowym oraz 4-dimetyloamino-1-[2-alkoksy-2-oksoetylo]pirydyniowym. Potwierdzono otrzymanie zaprojektowanych soli, wykorzystując technikę protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Ponadto zbadano rozpuszczalność syntezowanych czwartorzędowych soli amoniowych.

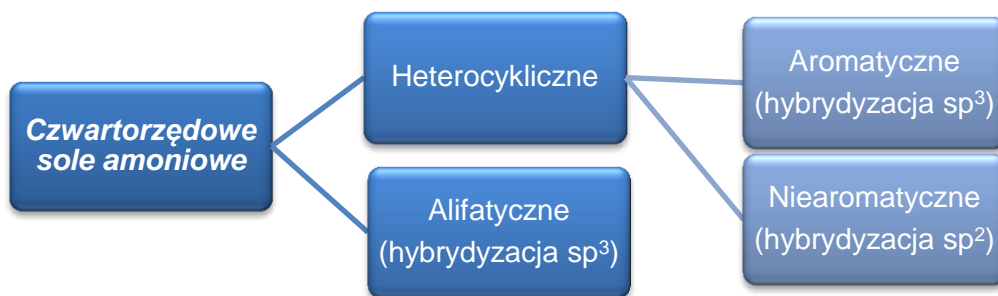
WPROWADZENIE

Ciągły rozwój technologii i przemysłu skłania badaczy w kierunku poszukiwań coraz nowszych, bardziej funkcjonalnych, przyjaznych środowisku i tanich w produkcji związków chemicznych. Najbardziej czasochłonnym elementem, który ma wpływ na cały proces technologiczny otrzymywania nowych substancji chemicznych, jest opracowanie metod ich syntezy. Projektując nowe związki chemiczne, trzeba mieć na uwadze nie tylko rodzaje użytych substratów, ale także zastosowane parametry procesu takie jak: temperatura, ilość i rodzaj wykorzystanych rozpuszczalników, nadmiar substratów oraz czas prowadzenia reakcji. Na drodze procesu optymalizacji syntezy nowych związków należy także zwrócić uwagę na czynnik ekonomiczny, czyli niski koszt produkcji i wysoką efektywność procesu otrzymywania.

Wyzwaniem stojącym przed naukowcami jest też zaprojektowanie procesu zgodnego z zasadami zielonej chemii, który wyeliminuje szkodliwy wpływ na człowieka i środowisko naturalne. Zabiegami stosowanymi w tym celu jest redukcja zastosowania szkodliwych substratów, eliminacja produktów ubocznych, czy też zawrót do układu użytych rozpuszczalników.

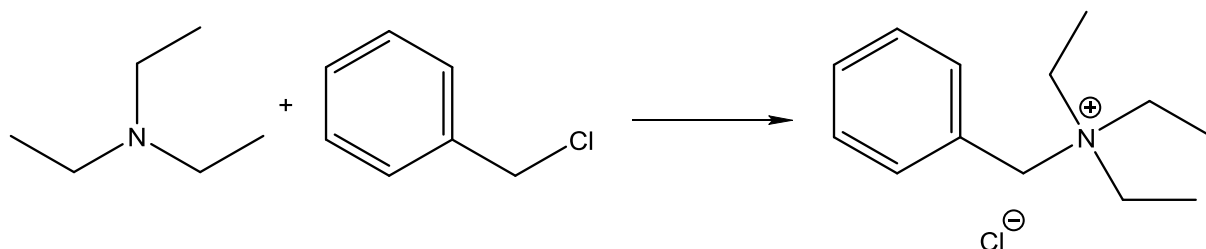
Obecnie duże zainteresowanie wzbudzają związki organiczne należące do grupy czwartorzędowych soli amoniowych (ang. *quaternary ammonium compounds*, QACs), w skrócie nazywane CSA. CSA posiadają budowę jonową, gdzie kation składa się z dodatnio naładowanego atomu azotu. Ładunek dodatni równoważony jest przez przeciwjon z ładunkiem ujemnym. Aniony czwartorzędowych soli organicznych mogą mieć charakter organiczny lub też nieorganiczny. Co więcej, ze względu na typ hybrydyzacji atomu azotu w kationie CSA można podzielić na heterocykliczne i alifatyczne, co zaprezentowano na ryc. 1 [1, 2].

^{*} Adres do korespondencji: Damian Krystian Kaczmarek, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, e-mail: damian.rom.kaczmarek@doctorate.put.poznan.pl



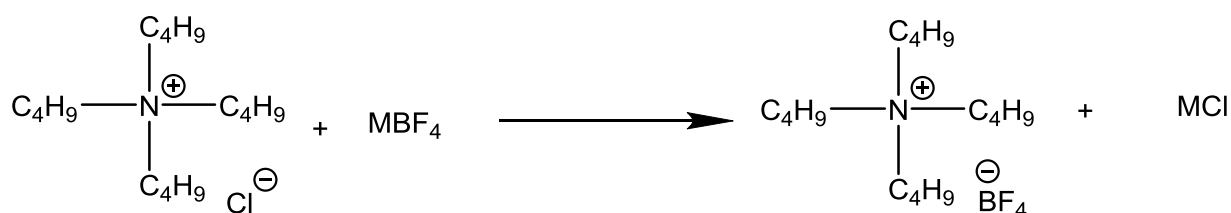
Ryc. 1. Podział czwartorzędowych soli amoniowych ze względu na typ hybrydyzacji

Istnieje kilka metod otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych. Pierwszą z nich jest reakcja Menshutkina, czyli reakcja substytucji nukleofilowej, polegającej na reakcji aminy trzeciorzędowej z chlorkiem alkilowym, w wyniku której otrzymywana jest czwartorzędowa sól amoniowa [3]. Przykładową reakcję zaprezentowano na ryc. 2.



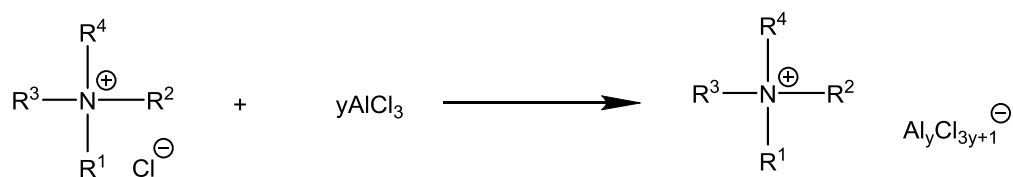
Ryc. 2. Reakcja trietyloaminy z chlorkiem benzylu

W celu uzyskania pożądaných właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej czwartorzędowe sole amoniowe można poddać reakcji wymiany z wykorzystaniem jonitu, kwasu Brønsteda czy soli metali. Znaczącą rolę w tej metodzie otrzymywania odgrywa rozpuszczalnik, który umożliwi przeprowadzenie reakcji wymiany z 90-procentową wydajnością przy jednoczesnej możliwości wykorzystania go ponownie. Reakcję wymiany zaprezentowano na ryc. 3 [4].



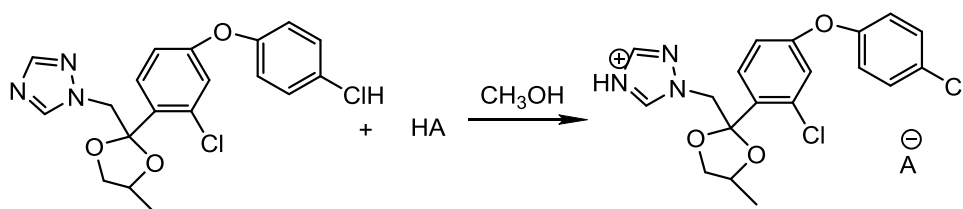
Ryc. 3. Synteza czwartorzędowej soli amoniowej na drodze reakcji wymiany

Oprócz wymienionych wyżej metod otrzymywania CSA o zaprojektowanych właściwościach fizykochemicznych istnieje również metoda, w której wykorzystywany jest elektronoakceptorowy kwas Lewisa. W procesie otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych z kwasem Lewisa należy jednak kontrolować temperaturę. Proces ten jest egzotermiczny i w wyniku reakcji następuje wydzielanie ciepła. Reakcja ta charakteryzuje się brakiem produktu ubocznego (ryc. 4) [4, 5, 6].



Ryc. 4. Reakcja wymiany z zastosowaniem kwasu Lewisa

CSA mogą być również otrzymywane w wyniku protonowania trzeciorzędowego atomu azotu. Jednym z przykładów takiej syntezy jest proces otrzymywania soli difenokonazolu. Otrzymywanie protonowych soli difenokonazolu polega na protonowaniu jednego atomu azotu w pierścieniu triazolowym wybranymi kwasami z grupy organicznych lub nieorganicznych [7], co przedstawiono na ryc. 5.



Ryc. 5. Synteza protonowych czwartorzędowych soli amoniowych

Czwartorzędowe sole amoniowe mają duży potencjał aplikacyjny i stosowane są na szeroką skalę. Znajdują zastosowanie jako środki grzybo- i bakterio-bójcze, środki zmiękczające tkaniny, składniki detergentów oraz dodatki do środków ochrony roślin. Mają właściwości emulgujące oraz dyspergujące, dzięki czemu mogą być wykorzystywane do usuwania plam ropy naftowej z powierzchni mórz i oceanów. Ich użycie znane jest także w medycynie, przy leczeniu chorób nowotworowych czy wirusa HIV. Jako nośniki substancji czynnych wykorzystuje się je także w przemyśle farmaceutycznym przy produkcji leków [8].

W toku przeprowadzonych badań opracowano nową metodę syntezy czwartorzędowych soli pirydynowych na drodze reakcji czwartorzędowania. Potwierdzono otrzymanie soli o zaprojektowanych strukturach za pomocą analizy widm protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Dodatkowym elementem pracy było określenie wpływu struktury otrzymanych soli na rozpuszczalność.

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Użyte reagenty i rozpuszczalniki

Pirydyna (99%, Sigma-Aldrich), 3-hydroksypirydyna (98%, Sigma-Aldrich), 4 dimetyloaminopirydyna (99%, Sigma-Aldrich), 2-chlorooctan metylu (99%, Sigma-Aldrich), 2-chlorooctan *tert*-butylu (99%, Sigma-Aldrich), metanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), dimetylosulfotlenek (DMSO, >99%, Avantor Performance Materials Poland), acetonitryl (>99%, Avantor Performance Materials Poland), aceton (>99%, Avantor Performance Materials Poland), izopropanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), octan etylu (>99%, Avantor Performance Materials Poland), chloroform (>99%, Avantor

Performance Materials Poland), toluen (>99%, Avantor Performance Materials Poland), heksan (>99%, Avantor Performance Materials Poland).

Synteza czwartorzędowych soli pirydyniowych

Do kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,05 mola pirydyny, następnie dodano 30 cm³ acetonitrylu oraz równomolową ilość odpowiedniego chloroestru (2-chlorooctan metylu, 2-chlorooctan etylu lub 2-chlorooctan *tert*-butylu). Reakcje czwartorzędowania prowadzono w temperaturze 40°C pod chłodnicą zwrotną przez 48 h. Po zakończeniu reakcji kolbę schłodzono do temperatury 5°C. Wytrącony osad odsączono, a następnie przemywano acetonitrylem. Otrzymany chlorek 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)pirydyniowy suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C.

Pozostałe reakcje czwartorzędowania z udziałem 3-hydroksypirydyny oraz 4-dimetyloaminopirydyny przeprowadzono w analogiczny sposób.

Analiza protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego

Analizę protonowego (¹H NMR) oraz węglowego (¹³C NMR) magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Naukowej działającym przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wykorzystano do analizy spektrometr Varian model XL 300 o częstotliwości 300 MHz dla ¹H NMR oraz 75 MHz dla widma ¹³C NMR. Związki rozpuszczano w metanolu deuterowanym, a jako standard wewnętrzny użyto tetrametylosilan (TMS).

Rozpuszczalność

Test rozpuszczalności prekursorów oraz produktów wykonano zgodnie ze sposobem wskazanym w „Preparatyce organicznej” Vogela [9]. Do 10 szklanych fiolek o pojemności 5 cm³ odważono na wadze analitycznej po 0,1 g badanej substancji. Następnie do każdej z fiolek dodano 1 cm³ danego rozpuszczalnika, po czym zawartość wymieszano. Obserwowano zmianę rozpuszczalności. W przypadku gdy substancja rozpuściła się całkowicie, uznano, iż jest ona rozpuszczalna (+). Jeżeli związek się nie rozpuścił, dodawano kolejną porcję użytego wcześniej rozpuszczalnika. Gdy substancja nadal nie wykazywała oznak rozpuszczalności, dodawano ostatnią ilość tak, aby sumarycznie dodana wartość rozpuszczalnika wynosiła 3 cm³. Gdy badany związek rozpuścił się w 2 lub 3 cm³ rozpuszczalnika, uznano go za słabo rozpuszczalny (+/-), gdy zaś nie rozpuścił się po wprowadzeniu 3 cm³, stwierdzono, iż jest on nierozpuszczalny (-). Badanie prowadzono w temperaturze pokojowej. Użyte rozpuszczalniki to: aceton, acetonitryl, chloroform, dimetylosulfotlenek, heksan, izopropanol, metanol, octan etylu, toluen oraz woda.

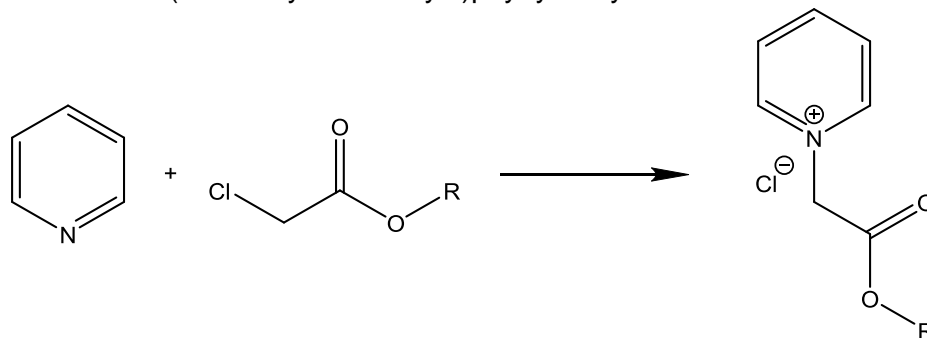
Temperatura topnienia

Temperatury topnienia otrzymanych prekursorów wyznaczono przy pomocy urządzenia Büchi Melting Point B-540. Dokładność pomiaru to ±1°C, a gradient temperatury ogrzewania badanych substancji wynosił 5°C na minutę.

WYNIKI

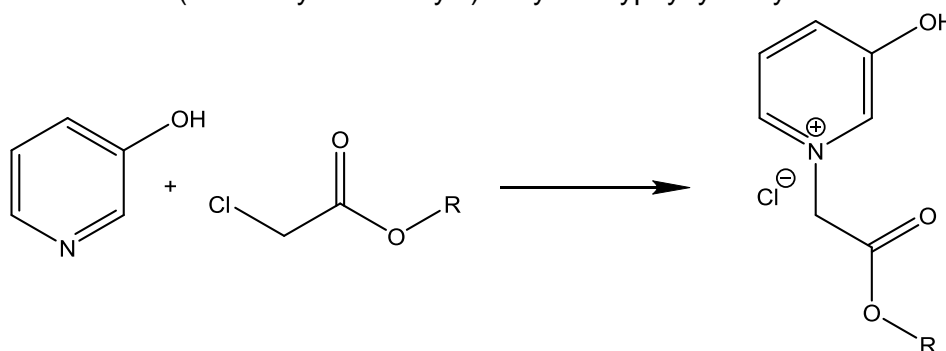
Przebieg reakcji otrzymywania zgodnie z metodyką opisaną w części synteza czwartorzędowych soli pirydyniowych przedstawiono na ryc. 6.

A. Synteza chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)pirydyniowych:



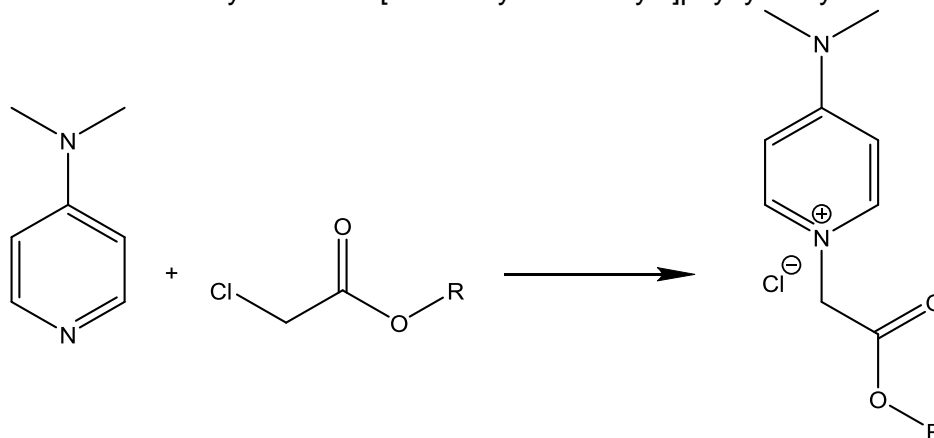
1-3

B. Synteza chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydiniowych:



4-6

C. Synteza chlorków 4-dimetyloamino-1-[2-alkoksy-2-oksoetylo]pirydyniowych:



7-9

Ryc. 6. Schematy syntezy otrzymywania zaprojektowanych czwartorzędowych soli amoniowych, gdzie R: -CH₃; -C₂H₅; -C(CH₃)₃

W wyniku opracowanej metody syntezy otrzymano 9 czwartorzędowych soli amoniowych, które zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wydajności syntezy oraz temperatur topnienia otrzymanych soli

| Lp. | Nazwa soli | Temperatura topnienia [°C] | | Wydajność [%] |
|-----|--|-------------------------------|-------------------|------------------|
| | | wyznaczona | dane literaturowe | |
| 1 | chlerek 1-(2-metoksy-2-oksoetylo)pirydyniowy | – ^a | – ^b | 89 |
| 2 | chlerek 1-(2-etoksy-2-oksoetylo) pirydiniowy | 120–122 | 124–125 [10] | 89 |
| 3 | chlerek 1-[2-(<i>tert</i> -butoksy)-2-oksoetylo]pirydyniowy | 70–72 | 88–90 [11] | 90 |
| 4 | chlerek 1-(2-metoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydiniowy | 45–47 | brak danych | 92 |
| 5 | chlerek 1-(2-etoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydiniowy | 116–128 | brak danych | 94 |
| 6 | chlerek 1-[2-(<i>tert</i> -butoksy)-2-oksoetylo]-3-hydroksypirydiniowy | 151–153 | brak danych | 93 |
| 7 | chlerek 4-dimetyloamino-1-(2-metoksy-2-oksoetylo)pirydyniowy | – ^c | 202–203 [12] | 98 |
| 8 | chlerek 4-dimetyloamino-1-(2-etoksy-2-oksoetylo)pirydyniowy | – ^d | 258–259 [12] | 97 |
| 9 | chlerek 4-dimetyloamino-1-[2-(<i>tert</i> -butoksy)-2-oksoetylo]pirydyniowy | – ^e | brak danych | 95 |

^a Temperatura rozkładu – 177°C. ^b Temperatura rozkładu – 178–180°C [13]. ^c Temperatura rozkładu – 190°C. ^d Temperatura rozkładu – 207°C. ^e Temperatura rozkładu – 183°C

Wszystkie syntezowane sole były w postaci ciała stałego w temperaturze pokojowej. Wydajności otrzymanych soli były wysokie i przekraczały 89%. Najwyższą wydajnością, na poziomie 98%, uzyskano w wyniku syntezy chlorku 4 dimetyloamino-1-(2-metoksy-2-oksoetylo)pirydyniowego. Analizując dane otrzymane temperatur topnienia z danymi literaturowymi dotyczącymi temperatur topnienia zaobserwować można, że dane dla soli 1–3 są zbliżone. Jednak dla soli 7 i 8 zaobserwowano różnice w interpretacji danych, ponieważ autorzy opisujący te sole nie uwzględniali najprawdopodobniej zmiany zabarwienia podczas analizy, dlatego uznali zaobserwowaną temperaturę jako temperaturę topnienia, a nie rozkładu.

W celu potwierdzenia otrzymania soli o zaprojektowanej strukturze wykonano analizę widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Poniżej przedstawiono przesunięcia chemiczne dla poszczególnych soli.

Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)pirydyniowych (1–3):

Chlerek 1-(2-metoksy-2-oksoetylo)pirydyniowego (1): ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 3,77 (s, 3H); 5,61 (s, 2H); 8,23 (m, 2H); 8,74 (m, 1H); 9,11 (m, 2H). ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 50,9; 63,5; 130,1; 145,9; 146,4; 165,2.

Chlerek 1-(2-etoksy-2-oksoetylo)pirydyniowego (2): ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 1,45 (m, 3H); 4,19 (m, 2H); 5,61 (s, 2H); 8,19 (m, 2H); 8,72 (m, 1H); 9,08 (m, 2H). ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 13,2; 61,5; 62,3; 129,8; 146,9; 148,4; 167,6.

Chlerek 1-[2-(*tert*-butoksy)-2-oksoetylo]pirydyniowego (3): ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 1,53 (m, 9H); 5,63 (s, 2H); 8,22 (m, 2H); 8,74 (m, 1H); 9,09 (m, 2H). ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 28,3; 62,5; 85,9; 129,2; 147,5; 147,9; 166,3.

Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydiniowych (4–6):

Chlorek 1-(2-metoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowego (4): ^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 3,86 (s, 3H); 5,64 (s, 2H); 8,00 (m, 1H); 8,08 (m, 1H); 8,51 (m, 1H); 8,52 (s, 1H); 9,58 (s, 1H). ^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 54,1; 61,8; 129,6; 133,9; 135,7; 138,3; 159,1; 167,9.

Chlorek 1-(2-etoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowego (5): ^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 1,43 (m, 3H); 4,24 (m, 2H); 5,61 (s, 2H); 7,99 (m, 1H); 8,03 (m, 1H); 8,48 (m, 1H); 8,50 (s, 1H); 9,51 (s, 1H). ^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 14,4; 59,9; 62,6; 130,4; 133,4; 134,7; 138,1; 159,9; 168,4.

Chlorek 1-[2-(*tert*-butoksy)-2-oksoetylo]-3-hydroksypirydyniowego (6): ^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 1,53 (m, 9H); 5,62 (s, 2H); 8,10 (m, 1H); 8,01 (m, 1H); 8,41 (s, 1H); 8,42 (m, 1H); 9,53 (s, 1H). ^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 28,1; 62,5; 82,3; 128,9; 134,8; 136,4; 138,8; 158,4; 167,8.

Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowych (7–9):

Chlorek 4-dimetyloamino-1-(2-metoksy-2-oksoetylo)pirydyniowego (7): ^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 3,21 (m, 6H); 3,75 (s, 3H); 4,21 (s, 2H); 7,15 (m, 2H); 8,23 (m, 2H). ^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 52,3; 169,9; 63,9; 145,1; 107,9; 158,2; 39,9.

Chlorek 4-dimetyloamino-1-(2-etoksy-2-oksoetylo)pirydynowy (8): ^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 1,31 (m, 3H); 3,30 (m, 6H); 4,27 (m, 2H); 5,79 (s, 2H); 7,09 (m, 2H); 8,20 (m, 2H). ^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 14,3; 40,8; 58,2; 63,6; 108,9; 144,4; 158,1; 168,8.

Chlorek 4-dimetyloamino-1-(2-(*tert*-butoksy)-2-oksoetylo)pirydynowy (9): ^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 1,43 (s, 9H); 3,05 (m, 6H); 5,91 (s, 2H); 7,21 (m, 2H); 8,32 (m, 2H). ^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 29,1; 40,2; 64,7; 82,0; 109,2; 144,3; 158,5; 168,3.

Analiza widm NMR potwierdziła struktury wszystkich otrzymanych soli. Widoczne były wszystkie przesunięcia chemiczne w protonowym oraz węglowym magnetycznym rezonansie jądrowym. Na widmach ^1H NMR wartości poniżej 4 ppm świadczą o obecności atomów wodoru w podstawnikach alifatycznych, a powyżej 7 ppm o obecności atomów wodoru w pierścieniu aromatycznym. Na widmach ^{13}C także wartości przesunięć chemicznych poniżej 60 ppm odnoszą się do występowania w strukturze związku węgli alifatycznych, a powyżej 60 ppm wskazują na węgle pochodzące od pierścienia aromatycznego. Przesunięcie chemiczne powyżej 160 ppm świadczy o obecności węgla karbonylowego w strukturze związku.

Porównując natomiast wpływ podstawników na przesunięcia chemiczne w pierścieniu pirydyniowym, zaobserwowano zmiany, które przedstawiono w tabeli 2.

Zaobserwować można, że podstawniki czwartorzędowego atomu azotu nie wpływają znacząco na przesunięcia chemiczne sygnałów pochodzących od atomów wodoru oraz węgla w pierścieniu aromatycznym. Natomiast obecność przyłączonych do pierścienia podstawników pozycji *orto* oraz *para* ma już znaczący wpływ na przesunięcia chemiczne tych sygnałów. Jest to spowodowane bezpośrednim oddziaływaniem podstawnika hydroksylowego oraz dimetyloamoniowego. Oba podstawniki powodują obniżenie wartości przesunięć chemicznych w stosunku do soli nieposiadającej dodatkowych grup w pierścieniu aromatycznym. Podobne relacje widoczne są na widmie węglowym. Wyjątek stanowią wartości sygnałów od atomów węgla znajdujących się w bezpośrednim otoczeniu podstawników hydroksylowego oraz dimetyloamoniowego.

Tabela 2. Rozpuszczalność syntezowanych chlorków

| X | H | | H | | N(CH ₃) ₂ | | | | |
|---------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Y | H | | OH | | H | | | | |
| R | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | -C(CH ₃) ₃ | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | -C(CH ₃) ₃ | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | -C(CH ₃) ₃ |
| ¹ H NMR | | | | | | | | | |
| 1 | 8,23 | 8,19 | 8,22 | 8,00 | 7,99 | 8,10 | 7,15 | 7,09 | 7,21 |
| 2 | 8,23 | 8,19 | 8,22 | 8,08 | 8,03 | 8,01 | 7,15 | 7,09 | 7,21 |
| 3 | 8,74 | 8,72 | 8,74 | 8,51 | 8,48 | 8,41 | 8,23 | 8,20 | 8,32 |
| 4 | 8,74 | 8,72 | 8,74 | – | – | – | 8,23 | 8,20 | 8,32 |
| 5 | 9,11 | 9,08 | 9,09 | 8,52 | 8,50 | 8,42 | – | – | – |
| ¹³ C NMR | | | | | | | | | |
| 1 | 146,4 | 148,4 | 147,5 | 138,3 | 138,1 | 138,8 | 145,1 | 144,4 | 144,3 |
| 2 | 146,4 | 148,4 | 147,5 | 129,6 | 130,4 | 128,9 | 145,1 | 144,4 | 144,3 |
| 3 | 130,1 | 129,8 | 129,2 | 133,9 | 133,4 | 134,8 | 107,9 | 108,9 | 109,2 |
| 4 | 130,1 | 129,8 | 129,2 | 159,1 | 159,9 | 158,4 | 107,9 | 108,9 | 109,2 |
| 5 | 145,9 | 146,9 | 147,9 | 135,7 | 134,7 | 136,4 | 158,2 | 158,1 | 158,5 |

Rozpuszczalność

Test rozpuszczalności prekursorów przeprowadzono w sposób opisany w Metodycie prowadzenia badań. Wyniki badania rozpuszczalności przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Rozpuszczalność syntezowanych chlorków

| Lp. | woda | metanol | DMSO | acetonitryl | aceton | izopropanol | octan etylu | chloroform | toluen | heksan |
|-----|------|---------|------|-------------|--------|-------------|-------------|------------|--------|--------|
| 1 | + | + | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | + | + | +/- | + | - | + | - | - | - | - |
| 3 | + | + | + | + | - | + | - | + | - | - |
| 4 | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 5 | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 6 | + | + | + | - | - | - | - | - | - | - |
| 7 | + | + | +/- | - | - | +/- | - | + | - | - |
| 8 | + | + | +/- | - | - | +/- | - | + | - | - |
| 9 | + | + | + | +/- | - | + | - | + | - | - |

„+” – dobrze rozpuszczalne; „+/-” – słabo rozpuszczalne; „-” – nierozpuszczalne

Wszystkie syntezowane chlorki były rozpuszczalne w wodzie oraz metanolu, a nierozpuszczalne w acetonie, octanie etylu, toluenie oraz heksanie. Każdy chlorek z kationem pirydynowym wykazał rozpuszczalność w wodzie oraz metanolu. Sól 1 rozpuszczała się w najmniejszej ilości rozpuszczalników. Wszystkie chlorki z kationem 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydynowym są rozpuszczalne w wodzie, metanolu oraz DMSO, natomiast w pozostałych rozpuszczalnikach użytych do badań były nierozpuszczalne. Wszystkie chlorki z kationem 4-dimetyloamino-1-[2-alkoksy-2-oksoetylo]-pirydynowym jako jedyne rozpuszczały się dobrze w chloroformie. Ponadto zaobserwować można wpływ polarności rozpuszczalników na rozpuszczalność otrzymanych soli. W przypadku rozpuszczalników polarnych rozpuszczalność maleje wraz ze wzrostem polarności według skali Sanydera. Jedyne wyjątek stanowi rozpuszczalność w izopropanolu. Pomimo podobnych wartości wskaźnika biegunowości Snydera (4,3) dla izopropanolu i octanu etylu uzyskane wyniki były znacząco różne, a jako półpolarny rozpuszczalnik protonowy izopropanol był lepszym rozcieńczalnikiem niż aprotynowy octan etylu. Natomiast obserwowane różnice w rozpuszczalności otrzymanych soli w trzech najmniej polarnych rozpuszczalnikach dobrze korespondują z hipotezą, że ciecze jonowe są zasadniczo niemieszalne z cieczami o niskich stałych dielektrycznych. Dlatego żadna z otrzymanych soli nie rozpuszcza się w heksanie ($\epsilon_r = 1,9$) ani toluenie ($\epsilon_r = 2,4$). Chloroform mający najwyższą stałą dielektryczną ($\epsilon_r = 4,8$) powoduje natomiast, że niektóre sole się rozpuszczają.

WNIOSKI

1. Opracowana metoda syntezy pozwala na przeprowadzenie reakcji, która przebiegała z ponad 89-procentową wydajnością.
2. Przy pomocy analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę otrzymanych czwartorzędowych soli amoniowych.
3. Otrzymane sole dobrze rozpuszczały się w wodzie oraz metanolu, a w acetonie, toluenie oraz heksanie były nierozpuszczalne. Rozpuszczalność w pozostałych rozpuszczalnikach była związana ze strukturą kationu oraz polarnością i stałą dielektryczną rozpuszczalników.

PODZIĘKOWANIE

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (PRELUDIUM 17, nr grantu 2019/33/N/ST4/02292).

LITERATURA

- [1] Kaczmarek D.K., Rzemieniecki T., Marcinkowska K., Pernak J. Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 78, 440–447.

- [2] Obłąk E., Gamian A. Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA). *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2010, 64, 201–211.
- [3] Niemczak M., Walkiewicz F., Giszter R. Synthesis and properties of quaternary ammonium salts with trimethylvinylammonium cation. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1646–1648.
- [4] Brycki B.E., Kowalczyk I.H., Szulc A., Kaczerewska O., Pakiet M. Multifunctional gemini surfactants: structure, synthesis, properties and applications. W: Najjar R. (ed.). *Application and characterization of surfactants*. InTech, 2017, 97–155.
- [5] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Przem. Chem.* 2003, 82, 521–524.
- [6] Teper P., Stachurek I. Oddziaływanie na zdrowie człowieka i środowisko czwartorzędowych amin jako składników środków dezynfekujących. *Zesz. Nauk. WSZarz. Ochr. Pracy Katow.* 2016, 1, 113–122.
- [7] Biedziak A., Czerniak K., Kaczmarek D., Niemczak M. Protonowe sole difenokonazolu jako nowe fungicydy. *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej*. Wydaw. Uczelniane ZUT w Szczecinie, 2017.
- [8] Pernak J. Synthesis and application of quaternary ammonium salts. *Technologia chemiczna na przełomie wieków*. Wydaw. Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, 2000.
- [9] Vogel A.I., Furniss B.S. *Preparatyka organiczna*. Wydaw. Nauk. PWN, 2006.
- [10] Coe J. Notes: Quaternary hydroxamic acids derived from pyridine. *J. Org. Chem.* 1959, 24, 882–884.
- [11] Bapat J.B., Epszajn J., Katritzky A.R., Plau B. N-oxides and related compounds. Part 58. Some precursors of pyridinium methylide. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1977, 1, 1692–1697.
- [12] Dega-Szafran z., Schroeder G., Szafran M., Szwajca A., Łęska B., Lewandowska M. Experimental and quantum chemical evidences for C–H··· hydrogen bonds involving quaternary pyridinium salts and pyridinium ylides. *J. Mol. Struct.* 2000, 555, 31–42.
- [13] Katritzky A.R., Grzeskowiak N.E., Alvarez-Builla J. Preparation of tetrahydroindolizines from pyridinium and isoquinolinium ylides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1981, 1, 1180–1185.

Degradacja fenolu i redukcja jonów Cr(VI) przy udziale fotokatalizatora TiO₂ modyfikowanego nanokrzemionką

Daria Kądziołka, Joanna Grzechulska-Damszel*

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

Fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem ditlenku tytanu przynosi wymierne korzyści w usuwaniu zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego ze środowiska wodnego i może stanowić alternatywę dla metod konwencjonalnych. W niniejszej pracy przeprowadzono badanie jednoczesnej redukcji chromu(VI) oraz fotoutleniania fenolu w obecności ditlenku tytanu (TiO₂) modyfikowanego nanokrzemionką (nano-SiO₂). Modyfikowany TiO₂ kalcynowano w temperaturze 300, 400, 550 lub 650°C. 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 zbadano przy użyciu światła UV-VIS o wysokim natężeniu promieniowania UV (6 lamp o mocy 20 W, Philips) oraz VIS (Lampa LED o mocy 5 W, Parathom Osram). Stężenie modelowych zanieczyszczeń w zawiesinach reakcyjnych określano przy użyciu spektrofotometru V-630 UV-VIS (Jasco-Medson, Japonia), rejestrując wartość absorbancji dla charakterystycznej długości fali przy maksimum 540 i 269 nm, odpowiednio dla Cr(VI) oraz fenolu. Zmiany stężenia chromu w mieszaninach reakcyjnych dodatkowo analizowano metodą ICP-OES. Kinetykę procesów fotokatalitycznych określono za pomocą kinetyki Langmuira-Hinshelwooda, wyznaczając pseudopochodne pierwszego i drugiego rzędu. Doświadczenia przeprowadzono trzykrotnie. W wyniku modyfikacji materiału wyjściowego nanokrzemionką otrzymano fotokatalizatory aktywne w świetle widzialnym o zwiększonej sedymentacji cząstek. Temperatura kalcynacji materiałów badanych 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 mają właściwości fotoropcyjne 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.

WPROWADZENIE

Od momentu opublikowania wyników badań, których autorami byli Fujishima i Honda [1], procesy fotokatalityczne znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach życia [2–7]. Wysoka fotoaktywność, stabilność oraz niski koszt otrzymywania ditlenku tytanu sprawiają, że jest on powszechnie stosowany w procesach fotokatalitycznych. Jednak wartość energii pasma wzbronionego (ok. 3,2 eV) powoduje ograniczenie absorpcji promieniowania słonecznego przez TiO₂ do zakresu promieniowania UV, stanowiącego jedynie ok. 5% widma słonecznego [8, 9]. Ponadto aktywność ditlenku tytanu w środowisku wodnym jest ograniczana przez szybką rekombinację fotogenerowanych par elektron–dziura [10, 11]. Literatura przedmiotu wskazuje, że modyfikowanie ditlenku tytanu innymi pierwiastkami i/lub związkami chemicznymi, w tym nanokrzemionką, przyczynia się do zwiększenia jego aktywności w świetle widzialnym (stanowiącego ok. 45% widma słonecznego) oraz zmniejszenia szybkości rekombinacji par elektron–dziura [12–17]. Wykazano, że fotokataliza

* Adres do korespondencji: Daria Kądziołka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Puławskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: Daria.Kadziolka@zut.edu.pl

heterogeniczna przy użyciu modyfikowanego ditlenku tytanu przynosi wymierne korzyści w usuwaniu zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego, m.in. ze ścieków komunalnych i przemysłowych, będących roztworami koloidalnymi i/lub zawiesinami o zróżnicowanym i często zmiennym składzie jakościowym. W efekcie proces fotokatalitycznego oczyszczania ścieków może stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych metod konwencjonalnych [18–22]. W warunkach laboratoryjnych proces fotokatalitycznego oczyszczania wody przy użyciu modyfikowanego TiO_2 zazwyczaj przeprowadzany jest wobec pojedynczych zanieczyszczeń, np. barwników azowych, fenolu czy metali ciężkich [23–28]. Otrzymane zatem wyniki badań mają charakter poglądowy. Mogą stanowić podstawę do oceny skuteczności procesu fotokatalitycznego, jednak w celu praktycznego zastosowania fotokatalizy heterogenicznej w obecności TiO_2 konieczna jest ocena tego procesu wobec mieszaniny różnych zanieczyszczeń [29, 30].

Stale rosnąca liczba ludzi na świecie stanowi bezpośrednią przyczynę wzrostu zapotrzebowania na nadającą się do bezpośredniego użytku czystą wodę. Niestety, rozwój wielu gałęzi produkcji przemysłowej i szeroko rozumianego sektora usług przyczynia się do generowania zanieczyszczeń antropogenicznych w postaci ścieków, które wpływają niekorzystnie na właściwości fizykochemiczne i bakteriologiczne wody. Tym samym zanieczyszczenia antropogeniczne przyczyniają się do ograniczenia, a nawet uniemożliwienia wykorzystania wody do celów gospodarczych. Stąd poszukiwania efektywnych i tanich metod oczyszczania wody jest bardzo istotne. Dichromian(VI) potasu jest związkiem łatwo rozpuszczalnym w wodzie, o właściwościach utleniających, często wykorzystywanych w przemyśle chemicznym i preparatyce laboratoryjnej. W przemyśle włókienniczym $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stosowany jest w procesach barwienia i w produkcji środków zabezpieczających wełnę. Używany do produkcji pigmentów i chromowych barwników w wielu gałęziach przemysłu światowego może stanowić znaczne zanieczyszczenie wód powierzchniowych [31]. Fenol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) syntetyzowany przemysłowo jest stosowany przede wszystkim do produkcji żywic fenolowych oraz do nylonu i innych włókien syntetycznych. Ze względu na właściwości dezynfekujące i antyseptyczne jest głównym komponentem w środkach grzybobójczych [32]. Głównie za sprawą przemysłu chemicznego, petrochemicznego, biotechnologicznego i spożywczego fenol i jego związki stanowią ważną grupę związków zanieczyszczających wody pitne [33, 34]. Organizacje światowe, m.in. Unia Europejska (UE) oraz Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), uznały dichromian(VI) potasu i fenol syntetyzowany przemysłowo za czynniki rakotwórcze i toksyczne dla ludzi. W toksykologii środowiska najwyższe dopuszczalne stężenie w wodach określono na poziomie $0,1$ i $0,02 \text{ mg} \times \text{dm}^{-3}$, odpowiednio dla chromu(VI) i fenolu [35, 36]. Usuwanie fenolu i chromu(VI) ze ścieków przemysłowych jest konieczne dla zachowania prawidłowej jakości wód pitnych [37, 38]. Stosowane obecnie metody fizyczne, chemiczne i biologiczne bardzo często cechuje wysoki koszt prowadzenia procesu oraz problem zagospodarowania odpadów stałych. Doniesienia literaturowe wskazują, że fotokataliza heterogeniczna, wykorzystująca ditlenek tytanu jako katalizator, stanowi obiecującą metodą oczyszczania ścieków z Cr(VI) i fenolu [39, 41].

W niniejszej pracy przeprowadzono badanie jednoczesnego utleniania fenolu oraz redukcji jonów chromu(VI) w obecności ditlenku tytanu (TiO_2) modyfikowanego nanokrzemionką (nano- SiO_2).

MATERIAŁ

Do syntezy fotokatalizatorów zastosowano ditlenek tytanu będący półproduktem z linii produkcyjnej (przed etapem kalcynacji) z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA, nano krzemionkę (PlasmaChem GmbH, Niemcy) oraz alkohol etylowy (PPH „Stanlab” Sp.j., Polska). W testach fotokatalitycznych jako modelowe zanieczyszczenie wykorzystano związek: nieorganiczny – dichromian potasu, K₂Cr₂O₇ (jako źródło Cr(VI)) (Chempur[®], Polska) oraz organiczny – fenol (Avantor Performance Materials Poland SA, Polska). Ocenę zmiany stopnia utlenienia chromu w roztworze wodnym przeprowadzono, stosując mieszaninę 1,5-difenylokarbazydu (Chempur[®], Polska), kwasu siarkowego(VI) (Chempur[®], Polska) i alkoholu etylowego (jw.).

PREPARATYKA FOTOKATALIZATORÓW

Materiał wyjściowy, ditlenek tytanu, płukano wodą dejonizowaną i amoniakalną do uzyskania pH 7, zgodnie z literaturą [42]. Modyfikacje wyjściowego TiO₂ (SM) przeprowadzono przy użyciu myjki ultradźwiękowej w obecności etanolu i nanokrzemionki (10% mas. TiO₂). Gotowy materiał (Fk) suszono (90°C/24 h), a następnie kalcynowano przez 8 h w temperaturze 300, 400, 550 lub 650°C. Stosując te same parametry modyfikacji, przygotowano materiały odniesienia: ditlenek tytanu kalcynowany w temperaturze 300 i 650°C bez dodatku krzemionki (K300 i K650) oraz TiO₂ z dodatkiem krzemionki bez kalcynacji (Fk0). Przebieg procesu fotokatalitycznego zbadano również w obecności materiału wyjściowego (SM) i materiału wyjściowego kalcynowanego w temperaturze 300 i 650°C (SM300 i SM650).

METODYKA BADAŃ

Roztwór zanieczyszczenia modelowego (Cr+F) stanowiła mieszanina roztworu K₂Cr₂O₇ (w stężeniu 10 mg × dm⁻³) i roztworu fenolu (20 mg × dm⁻³) w stosunku objętościowym 1 : 1. Fotokatalizator i roztwór zanieczyszczenia modelowego umieszczono w szklanej zlewce i mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego (550 obr. × min⁻¹) do momentu ustalenia równowagi adsorpcji substratów na powierzchni fotokatalizatora (120 min). Naświetlanie prowadzono przez 5 h przy użyciu źródła światła UV-VIS (6 lamp, każda o mocy 20 W, Philips) lub VIS (Lampa LED 5 W, Osram Parathom). Wykonano również badania bez dostępu źródła światła. Stężenie zanieczyszczeń w zawieszynie reakcyjnej określano przy użyciu spektrofotometru V-630 UV-VIS (Jasco, Japonia), po odwirowaniu i oddzieleniu fotokatalizatora (wirówka laboratoryjna 3000 obr. × min⁻¹, 15 min). Oznaczenie jonów Cr(VI) wykonano zgodnie z metodyką przy użyciu roztworu 1,5-difenylokarbazydu [43]. Na podstawie analizy widm UV-VIS otrzymanych dla badanych zanieczyszczeń odczytano wartości absorbancji przy maksimum długości fali 269 i 540 nm, odpowiednio dla fenolu i Cr(VI). Badania prowadzono przy pH 6,5. Stosując te same parametry doświadczenia, wykonano badania aktywności fotokatalitycznej wobec czystego roztworu dichromianu(VI) potasu i fenolu oraz zbadano stabilność fotochemiczną mieszaniny modelowej i czystych roztworów badanych związków. Ubytek stężenia modelowych zanieczyszczeń stanowił podstawę oceny aktywności użytych fotokatalizatorów. Stopień rozkładu badanych substancji obliczono jako:

$$R = [(C_{zero} - C_t) / C_{zero}] \times 100\%$$

gdzie:

C_{zero} – stężenie roztworu modelowego po adsorpcji [$\text{mg} \times \text{dm}^{-3}$],

C_t – stężenie roztworu modelowego po naświetlaniu [$\text{mg} \times \text{dm}^{-3}$].

Zmiany stężenia chromu w zawiesinach reakcyjnych dodatkowo analizowano metodą ICP-OES.

Kinetykę szybkości redukcji chromu(VI) i utleniania fenolu wyznaczono, stosując kinetykę Langmuira-Freundlicha, wyznaczając pseudopochodne pierwszego i drugiego rzędu [44, 45]. Doświadczenia wykonano trzykrotnie.

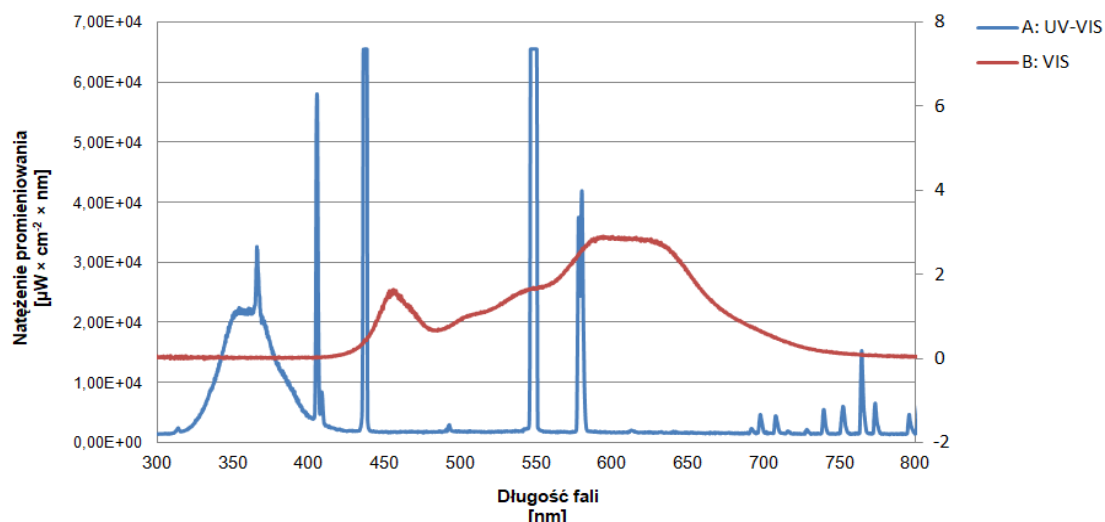
WYNIKI

Badania fotokatalitycznej redukcji Cr(VI) i utleniania fenolu przeprowadzono w obecności 10 fotokatalizatorów (tab. 1).

Tabela 1. Materiały użyte w testach fotokatalitycznych utleniania fenolu i redukcji jonów Cr(VI) w środowisku wodnym

| Lp. | Nazwa fotokatalizatora | Modyfikacja TiO ₂ | | |
|-----|------------------------|---|--------|-----------------|
| | | dodatek SiO ₂ (10% mas. TiO ₂) | etanol | kalcynacja (°C) |
| 1 | SM | nie | nie | nie |
| 2 | SM300 | nie | nie | tak, 300 |
| 3 | SM650 | nie | nie | tak, 650 |
| 4 | K300 | nie | tak | tak, 300 |
| 5 | K650 | nie | tak | tak, 650 |
| 6 | Fk0 | tak | tak | nie |
| 7 | Fk300 | tak | tak | tak, 300 |
| 8 | Fk400 | tak | tak | tak, 400 |
| 9 | Fk550 | tak | tak | tak, 550 |
| 10 | Fk650 | tak | tak | tak, 650 |

W badaniach aktywności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów użyto dwóch rodzajów źródła światła: UV-VIS o wysokim natężeniu promieniowania UV oraz VIS, którego źródło światła stanowiła żarówka powszechnie stosowana w lampkach biurkowych, nieemitująca ciepła (ryc. 1).



Ryc. 1. Widma emisyjne źródeł światła użytych w badaniach aktywności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów: A – UV-VIS, Philips 6 × 20 W oraz B – VIS, Lampa LED Osram Parathom 5 W

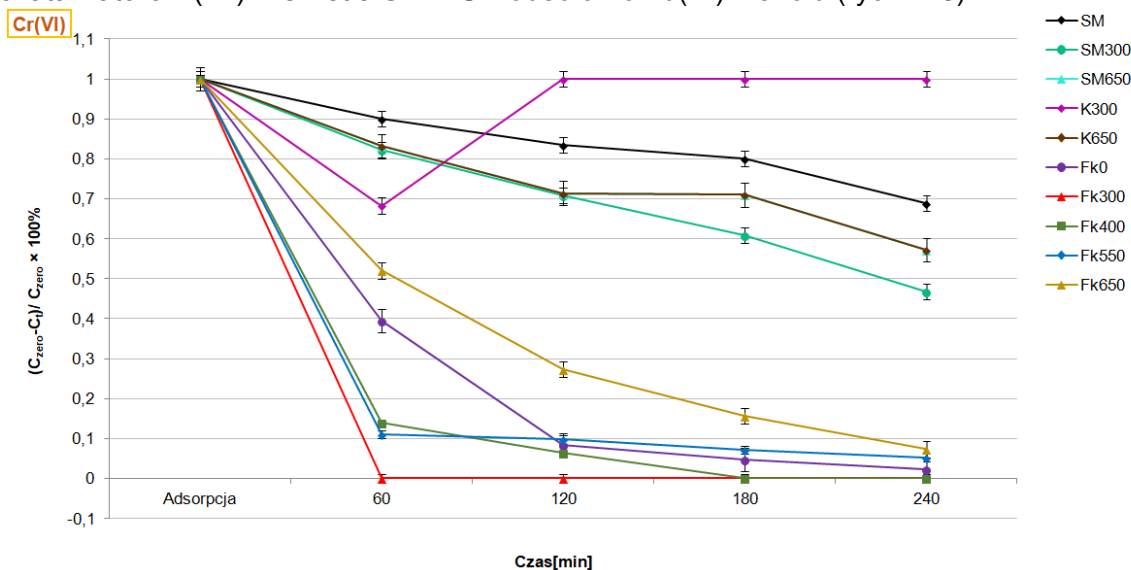
Fotoliza i adsorpcja zanieczyszczeń modelowych

Cr(VI), fenol oraz mieszanina reakcyjna obu tych związków (Cr+F) nie uległy procesowi fotolizy. Każdy proces degradacji zanieczyszczeń poprzedzony był etapem adsorpcji do momentu ustalenia równowagi na granicy faz ciec–ciało stałe. W przypadku zanieczyszczeń jednoskładnikowych (osobno K₂Cr₂O₇ i fenol) stan równowagi otrzymano po 30 min mieszania zawiesiny reakcyjnej. Dla mieszaniny obu badanych zanieczyszczeń (Cr+F, stosunek objętościowy 1 : 1) stan równowagi otrzymano po upływie 120 min. W mieszaninach jednoskładnikowych użyte fotokatalizatory nie adsorbowały zanieczyszczenia modelowego – jonów chromu(VI) oraz fenolu. W mieszaninie obu zanieczyszczeń (Cr+F) zaobserwowano adsorpcję jonów Cr(VI) oraz brak adsorpcji fenolu na powierzchni fotokatalizatorów modyfikowanych krzemionką na poziomie 25%. Adsorpcję zanieczyszczeń modelowych w mieszaninie (Cr+F) zbadano bez udziału źródła światła w czasie 24 h. Wykonano pomiary w 0, 1., 2., 3., 5., 8., 16., 20. oraz w 24. h prowadzenia doświadczenia. Od 8. h prowadzonego doświadczenia zaobserwowano ponowną desorpcję jonów Cr(VI) do mieszaniny reakcyjnej. Badanie wykazało, że bez dostępu światła fotokatalizatory tworzyły układy niestabilne. Przyjmując ten sam czas trwania doświadczenia i godziny pomiarów, zbadano stabilność roztworu modelowego (Cr+F) w procesie fotokatalitycznym, przy użyciu źródła światła UV-VIS i VIS w obecności fotokatalizatora modyfikowanego krzemionką i kalcynowanego w 300°C – Fk300. Po przeprowadzonym procesie naświetlania odłączono źródło światła i w ciemności ponownie powtórzono 24-godzinny cykl pomiarów. Otrzymane wyniki wykazały brak zmian stężenia chromu(VI) i fenolu w zawieszynie reakcyjnej zarówno przy trwającym naświetlaniu, jak i po odłączeniu źródła światła.

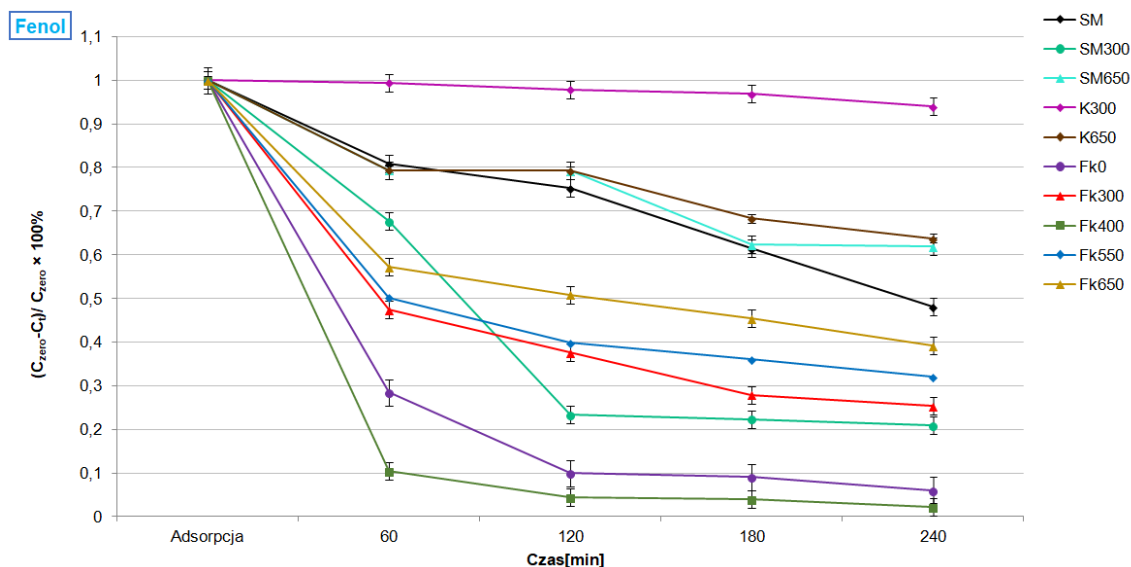
Aktywność w świetle UV-VIS

We wszystkich zawieszinach reakcyjnych (Cr+F), zaobserwowano spadek stężenia chromu(VI) (ryc. 2) i fenolu (ryc. 3) po 60 min naświetlania. Dodatek nanokrzemionki do

ditlenku tytanu (SM) znacznie poprawił aktywność fotokatalityczną otrzymanych fotokatalizatorów (Fk) w świetle UV-VIS wobec chromu(VI) i fenolu (ryc. 2 i 3).



Ryc. 2. Ubytek stężenia chromu(VI) wyrażony stopniem usunięcia w zawiesinie reakcyjnej (Cr+F) przy użyciu badanych fotokatalizatorów i w obecności źródła światła UV-VIS



Ryc. 3. Ubytek stężenia fenolu wyrażony stopniem usunięcia w zawiesinie reakcyjnej (Cr+F) przy użyciu badanych fotokatalizatorów i w obecności źródła światła UV-VIS

Wobec jonów Cr^{6+} największą aktywność wykazał TiO_2 modyfikowany nanokrzemionką i kalcynowany w temperaturze 300°C (Fk300) – redukcja stężenia chromu(VI) do poziomu 0,0 w czasie 60 min (ryc. 2). Całkowite usunięcie chromu(VI) z zawiesiny reakcyjnej zaobserwowano również w 120. min prowadzenia naświetlania UV-VIS, przy użyciu fotokatalizatora modyfikowanego nanokrzemionką i kalcynowanego w temperaturze 400°C (Fk400). W przypadku użycia fotokatalizatora kalcynowanego w temperaturze 300°C , bez dodatku nanokrzemionki (K300), po upływie 60 min naświetlania UV-VIS, zaobserwowano desorpcję jonów chromu(VI) ponownie do zawiesiny reakcyjnej. W przypadku fenolu (ryc. 3) żaden z badanych fotokatalizatorów nie spowodował jego całkowitego utlenienia

w zawieszynie reakcyjnej (Cr+F) w świetle UV-VIS. Po 60 min naświetlania zaobserwowano 90-procentowy spadek fenolu w zawieszynie reakcyjnej w obecności fotokatalizatora modyfikowanego nanokrzemionką i kalcynowanego w 400°C – Fk400. Najwyższy, 98-procentowy poziom utlenienia fenolu w świetle UV-VIS otrzymano w zawieszynie reakcyjnej z Fk400 po 240 min prowadzenia doświadczenia.

W celu sprawdzenia, po upływie jakiego czasu następuje największy spadek stężenia jonów chromu(VI) i fenolu w zawieszynie reakcyjnej zawierającej fotokatalizatory modyfikowane nanokrzemionką, wykonano badania rozkładu fotokatalitycznego w świetle UV-VIS, uwzględniając krótszy czas pomiaru (tab. 2). Po 20 min naświetlania zawiesiny reakcyjnej zaobserwowano 60-procentowy spadek stężenia jonów Cr(VI) dla fotokatalizatorów modyfikowanych krzemionką i kalcynowanych w 300 i 400°C (Fk300 i Fk400). Najwyższy, 60-procentowy spadek stężenia fenolu zaobserwowano po 20 min przy użyciu Fk400.

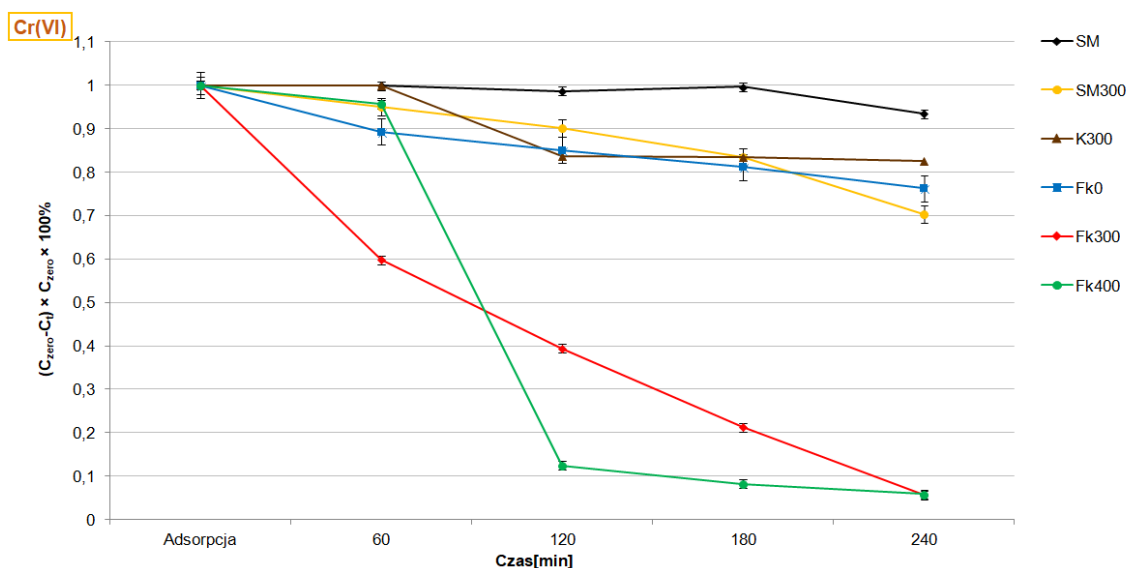
Tabela 2. Pozostałości chromu(VI) i fenolu w mieszaninie reakcyjnej (Cr+F) dla procesu prowadzonego przy użyciu badanych fotokatalizatorów i w obecności źródła światła UV-VIS

| Lp. | Fotokatalizator | Cr(VI): $C_t \times C_{zero}^{-1}$ | | | | | Fenol: $C_t \times C_{zero}^{-1}$ | | | | |
|-----|-----------------|------------------------------------|--------|--------|--------|------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | | Ads. | 10 min | 20 min | 30 min | 60 min | Ads. | 10 min | 20 min | 30 min | 60 min |
| 1 | Fk0 | 1 | 0,9 | 0,9 | 0,6 | 0,4 | 1 | 1 | 0,9 | 0,9 | 0,3 |
| 2 | Fk300 | 1 | 0,8 | 0,4 | 0,2 | 0,0 | 1 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,5 |
| 3 | Fk400 | 1 | 0,9 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 1 | 0,7 | 0,4 | 0,1 | 0,1 |
| 4 | Fk550 | 1 | 0,9 | 0,6 | 0,4 | 0,1 | 1 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 0,5 |
| 5 | Fk650 | 1 | 1 | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 1 | 1 | 0,9 | 0,8 | 0,6 |

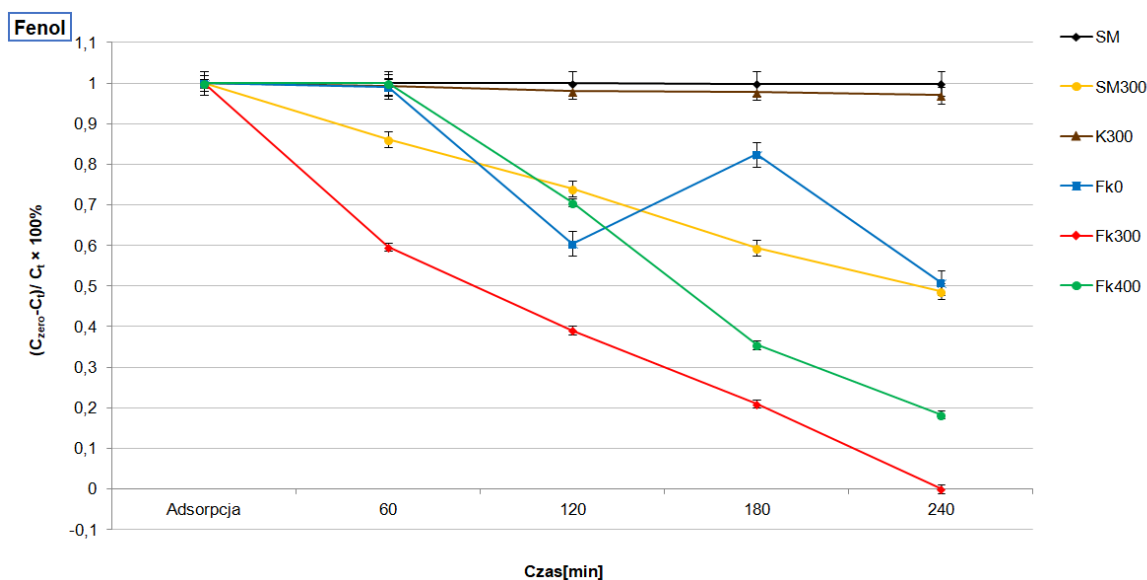
Wykonano badania aktywności fotokatalitycznej otrzymanych fotokatalizatorów wobec jednoskładnikowych roztworów badanych zanieczyszczeń – roztwór wodny dichromianu(VI) potasu (10 mg × dm⁻³) oraz fenolu (20 mg × dm⁻³). Naświetlanie UV-VIS prowadzono przez 300 min. W zawieszinach reakcyjnych dichromianu(VI) potasu zaobserwowano naprzemienne procesy adsorpcji i desorpcji jonów chromu(VI). Żaden z badanych fotokatalizatorów nie spowodował całkowitego usunięcia jonów chromu(VI) z zawiesiny reakcyjnej. Największą aktywność utleniania fenolu w świetle UV-VIS wykazał fotokatalizator modyfikowany nanokrzemionką i kalcynowany w 550°C (Fk550). Po 300 min prowadzenia procesu naświetlania UV-VIS nie zarejestrowano obecności fenolu w badanej zawieszynie reakcyjnej.

Badania przy użyciu źródła światła VIS

Kalcynacja materiału wyjściowego i ditlenku tytanu modyfikowanego nanokrzemionką w temperaturze 550 i 650°C nie wpłynęła na wzrost aktywności fotokatalitycznej wobec zawiesiny reakcyjnej (Cr+F) w świetle VIS. Wzrost aktywności fotokatalitycznej w świetle VIS zaobserwowano dla fotokatalizatorów kalcynowanych w temperaturze 300 oraz 400°C (ryc. 4 i 5).



Ryc. 4. Ubytek stężenia chromu(VI) wyrażony stopniem usunięcia w zawiesinie reakcyjnej (Cr+F) przy użyciu badanych fotokatalizatorów i w obecności źródła światła VIS



Ryc. 5. Ubytek stężenia fenolu wyrażony stopniem usunięcia w zawiesinie reakcyjnej (Cr+F) przy użyciu badanych fotokatalizatorów i w obecności źródła światła VIS

Najwyższą wrażliwość na działanie promieniowania VIS wykazały fotokatalizatory modyfikowane nanokrzemionką. Najwyższą aktywność w świetle VIS wykazał ditlenek tytanu modyfikowany nanokrzemionką i kalcynowany w 300°C, Fk300. Wprowadzenie Fk300 do zawiesiny reakcyjnej przyczyniło się do zredukowania o 95% stężenia jonów chromu(VI) (ryc. 4) i całkowitego utlenienia fenolu (ryc. 5) w zawiesinie reakcyjnej po 240 min prowadzenia doświadczenia przy udziale promieniowania VIS. Użycie ditlenku tytanu modyfikowanego nanokrzemionką i kalcynowanego w 400°C spowodowało redukcję jonów Cr(VI) o 95% po 240 min trwania procesu fotokatalitycznego. Zastosowanie Fk400 przyczyniło się do spadku stężenia fenolu w zawiesinie reakcyjnej o 80% po 240 min naświetlania VIS. W badaniach fotokatalitycznych wobec mieszanin jednoskładnikowych (osobno $K_2Cr_2O_7$ i fenol) wykazano aktywność fotokatalityczną w świetle VIS ditlenku tytanu

modyfikowanego nanokrzemionką i kalcynowanego w 300 i 400°C, Fk300 i Fk400. Fotokatalizator Fk300, przy udziale promieniowania VIS, obniżył o 24% ilość fenolu w zawieszynie reakcyjnej z jednym rodzajem zanieczyszczenia modelowego. Fotokatalizatory Fk300 i Fk400 aktywowane VIS zredukowały stężenie jonów Cr(VI) w zawieszinach reakcyjnych z jednym rodzajem zanieczyszczenia modelowego o 98%.

Badania ICP-OES

Literatura przedmiotu [46] sugeruje, że w wyniku procesu fotokatalitycznego w obecności ditlenku tytanu modyfikowanego krzemionką rozpuszczone w wodzie jony Cr(VI) przechodzą w mniej toksyczne jony chromu(III). W celu weryfikacji tych doniesień zawieszyny reakcyjne przed procesem i po procesie fotokatalitycznym poddano analizie ICP-OES (tab. 3).

Tabela 3. Stężenie jonów Cr [mg × dm⁻³] w badanych zawieszinach reakcyjnych po procesie adsorpcji (120 min) oraz naświetlania UV-VIS i VIS (240 min), analiza ICP-OES

| Fotokatalizator | Cr [mg × dm ⁻³] | | | |
|-----------------|-----------------------------|---------------------|------------------|---------------|
| | początkowe | adsorpcja (120 min) | UV-VIS (240 min) | VIS (240 min) |
| SM | | 4,9 | 3,5 | 5,0 |
| SM300 | | 4,9 | 2,3 | 3,2 |
| SM650 | | 5,0 | 3,0 | 5,0 |
| K300 | | 4,7 | 4,9 | 4,0 |
| K650 | | 4,9 | 2,8 | 4,9 |
| Fk0 | 5,0 | 3,8 | 0,1 | 3,4 |
| Fk300 | | 3,6 | 0,0 | 0,1 |
| Fk400 | | 3,7 | 0,0 | 0,1 |
| Fk550 | | 3,6 | 0,2 | 4,8 |
| Fk650 | | 3,8 | 0,2 | 4,9 |

Sprawdzono stężenie jonów chromu w roztworach zawieszyny reakcyjnej (Cr+F) przed procesem i po procesie fotokatalitycznym, prowadzonym w świetle UV-VIS oraz VIS. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazują, że fotokatalizatory TiO₂ domieszkowane nano-SiO₂ wykazują wysoką skuteczność fotosorpcyjną wobec jonów chromu. Aktywacja źródłem światła otrzymanych materiałów fotokatalitycznych jest konieczna do usunięcia jonów chromu z roztworu wodnego.

Kinetyka procesu Cr(VI)

Proces fotosorpcji Cr(VI) na powierzchni wybranych fotokatalizatorów TiO₂ modyfikowanych nano-SiO₂ zbadano przy użyciu modelu izotermi Langmuira i Freundlicha pseudopierwszego oraz pseudodrugiego rzędu. Model kinetyczny pseudopierwszego rzędu (1) oraz model kinetyczny pseudodrugiego rzędu (2) obliczono, stosując równania matematyczne:

$$\ln(q_c - q_t) = \ln q_c - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_c^2} + \frac{1}{q_c} t \quad (2)$$

gdzie:

k_1 – stała szybkości pierwszego rzędu [min^{-1}],

t – czas trwania procesu [min],

k_2 – stała szybkości drugiego rzędu [$\text{g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$].

Stałe szybkości pierwszego rzędu k_1 [min^{-1}] i q_e obliczono na podstawie wykresów liniowych $\ln(C_{\text{zero}} \times C_t^{-1})$ w funkcji czasu (t). Wartości k_2 ($\text{g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$) i q_e obliczono na podstawie wykresów liniowych $t \times q_t^{-1}$ w funkcji czasu (t). Stopień dopasowania kinetycznego procesu fotosorpcji chromu na wybranych fotokatalizatorach oceniono za pomocą współczynnika korelacji liniowej R^2 . Uzyskane metodą regresji liniowej stałe kinetyczne i współczynniki korelacji liniowej R^2 dla poszczególnych modeli kinetycznych zostały podsumowane w tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie modeli pseudopierwszego rzędu i pseudodrugiego rzędu procesu fotosorpcji Cr(VI) na powierzchni badanych fotokatalizatorów przy udziale źródła światła UV-VIS oraz VIS

| Źródło światła | Fotokatalizator | $q_{e,exp}$ [$\text{mg} \times \text{g}^{-1}$] | Pseudopierwszego rzędu | | | Pseudodrugiego rzędu | | |
|----------------|-----------------|---|--------------------------------|---|---------------|---|---|---------------|
| | | | k_1 [min^{-1}] | $q_{e,cal}$ [$\text{mg} \times \text{g}^{-1}$] | R^2 | k_2 [$\text{g} \times \text{mg}^{-1} \times \text{min}^{-1}$] | $q_{e,cal}$ [$\text{mg} \times \text{g}^{-1}$] | R^2 |
| UV-VIS | Fk0 | 4,30 | 0,0093 | 1,94 | 0,9816 | 0,0037 | 5,31 | 0,9848 |
| | Fk300 | 3,02 | 0,0041 | 2,15 | 0,9558 | 1 | 2,72 | 1 |
| | Fk400 | 5,17 | 0,0130 | 1,92 | 0,9848 | 0,0033 | 5,99 | 0,9991 |
| | Fk550 | 6,20 | 0,0193 | 2,37 | 0,9184 | 0,0078 | 7,48 | 0,9922 |
| | Fk650 | 3,12 | 0,0103 | 2,12 | 0,9585 | 0,0002 | 15,70 | 0,8677 |
| VIS | Fk0 | 2,36 | 0,0037 | 1,44 | 0,9936 | 0,0014 | 3,98 | 0,9277 |
| | Fk300 | 1,66 | 0,0043 | 1,26 | 0,9892 | 0,0008 | 6,10 | 0,9778 |
| | Fk400 | 2,0 | 0,0052 | 2,26 | 0,9674 | 0,0002 | 14,12 | 0,9302 |

W doświadczeniach z użyciem fotokatalizatorów Fk0, Fk300, Fk400 oraz Fk550 w obecności światła UV-VIS, wartości współczynnika korelacji liniowej R^2 były wysokie ($R^2 > 0,98$) dla modelu kinetycznego pseudodrugiego rzędu. Ponadto w modelu tym obliczone wartości $q_{e,cal}$ są zbliżone do wartości q_e eksperymentalnych ($q_{e,exp}$). Najlepsze dopasowanie uzyskano dla Fk300, gdzie współczynnik korelacji liniowej (R^2) wynosi 1. W doświadczeniu z użyciem fotokatalizatora Fk650 (światło UV-VIS) współczynnik korelacji liniowej R^2 był wyższy ($R^2 = 0,9585$), a wyliczone w kinetycznym modelu $q_{e,cal}$ zbliżone do wartości eksperymentalnych $q_{e,exp}$ dla modelu pseudopierwszego rzędu. Dla fotokatalizatorów (Fk0, Fk300, Fk400) aktywowanych w świetle VIS współczynniki korelacji liniowej R^2 ($R^2 > 0,96$) były wyższe oraz dopasowanie $q_{e,cal}$ zbliżone do $q_{e,exp}$ dla modelu pseudopierwszego rzędu.

WNIOSKI

1. Domieszkowanie TiO_2 nanokrzemionką wpływa na wzrost aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym (VIS) i powoduje znaczne zwiększenie sedymentacji cząstek fotokatalizatora (do oddzielenia cząstek fotokatalizatora od roztworu wystarczający jest jedynie proces wirowania).
2. Proces jednoczesnego usuwania chromu(VI) i fenolu przy użyciu otrzymanych materiałów hybrydowych aktywowanych światłem UV-VIS oraz VIS przebiega efektywniej niż proces w jednoskładnikowych zawiesinach reakcyjnych.

3. Fotokatalizatory TiO₂ modyfikowane nano-SiO₂ wykazały właściwości fotosorpcyjne wobec jonów Cr(VI) w zawiesinie reakcyjnej dichromianu(VI) potasu i fenolu, w stosunku 1 : 1.

PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki badań stanowią pozytywny wstęp do dalszych prac nad wykorzystaniem TiO₂ modyfikowanego nanokrzemionką w fotokatalicznym oczyszczaniu wód z substancji niekorzystnych w świetle widzialnym (VIS). Zastosowane w badaniach źródło światła widzialnego jest niedrogim produktem komercyjnym, powszechnie stosowanym w gospodarstwach domowych. Obecnie trwają prace badawcze związane z charakterystyką otrzymanych fotokatalizatorów – m.in. analiza XRD, SEM, FTiR, UV-VIS, XRS, BET, potencjału zeta i wielkości cząstek.

LITERATURA

- [1] Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water a semiconductor electrode. *Nature* 1972, 238, 37–38.
- [2] Grześkowiak M., Wróbel R.J., Moszyński D., Mozia S., Grzechulska-Damszel J., Morawski A.W., Przepiórski J. TiO₂ supported on quartz wool for photocatalytic oxidation of hydrogen sulphide. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2014, 32, 765–773.
- [3] Baudys M., Krýsa J., Zlámal M., Mills A. Weathering tests of photocatalytic facade paints containing ZnO and TiO₂. *Chem. Eng. J.* 2015, 261, 83–87.
- [4] Ye Y., Feng Y., Bruning H., Yntema D., Rijnaarts H.H. Photocatalytic degradation of metoprolol by TiO₂ nanotube arrays and UV-LED: effects of catalyst properties, operational parameters, commonly present water constituents, and photo-induced reactive species. *Appl. Catal. B: Environ.* 2018, 220, 171–181.
- [5] Shayegan Z., Lee C.S., Haghghat F. TiO₂ photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – a review. *Chem. Eng. J.* 2018, 334, 2408–2439.
- [6] Low J., Qiu S., Jiang C., Cheng B. Direct evidence and enhancement of surface Plasmon resonance effect on Ag-loaded TiO₂ nanotube arrays for photocatalytic CO₂ reduction. *Appl. Surf. Sci.* 2018, 434, 423–432.
- [7] Gao C., Low J., Long R., Kong T., Zhu J., Xiong Y. Heterogeneous single-atom photocatalysts: fundamentals and applications. *Chem. Rev.* 2020 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00840>.
- [8] Magalhães P., Andrade L., Nunes O.C., Mendes A. Titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoinactivation. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017, 51, 91–129.
- [9] Guo Q., Zhou C., Ma Z., Yang X. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1–26.
- [10] Ozawa K., Emori M., Yamamoto S., Yukawa R., Yamamoto S., Hobara R., Fujikawa K., Sakama H., Matsuda I. Electron-hole recombination time at TiO₂ single-crystal surfaces band bending. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 1953–1957.
- [11] Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z. Titanium dioxide: from engineering to applications. *Catalysts* 2019, 9, 191–223.
- [12] Xie W., Li R., Xu G. Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation. *Sci. Rep.* 2018, 8, 8752.

- [13] Farooq M.H., Aslam I., Shuaib A., Anam H.S., Rizwan M., Kanwal Q. Band gap engineering for improved photocatalytic performance of CuS/TiO₂ composites under solar light irradiation. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2019, 33, 561–571.
- [14] Higashimoto S. Titanium-dioxide-based visible-light-sensitive photocatalysis: mechanistic insight and applications. *Catalysts* 2019, 9, 201–223.
- [15] Bíbová H., Hykrdová L., Hoang H., Eliáš M., Jirkovský J. SiO₂/TiO₂ composite coating on light substrates for photocatalytic decontamination of water. *J. Chem.* 2019, Article ID 2634398.
- [16] Musaev K., Mirkhamitova D., Yarbekov A., Nurmanov S., Akbarov K., Ruzimuradov O. Facile synthesis of SiO₂-TiO₂ photocatalysts nanoparticles for degradation of phenolic water pollutants. *SN App. Sci.* 2019, 1, 1164.
- [17] Fu Y., Li J., Li J. Metal/semiconductor nanocomposites for photocatalysis: Fundamentals, structures, applications and properties. *Nanomaterials* 2019, 9, 359–384.
- [18] Khan W.Z., Najeeb I., Ishtiaque S. Photocatalytic degradation of a real textile wastewater using titanium dioxide, zinc oxide and hydrogen peroxide. *Intern. J. Eng. Sci.* 2016, 5, 61–70.
- [19] Karaolia P., Michael-Kordatou I., Hapeshi E., Drosou C., Bertakis Y., Christofilos D., Armatas G.S., Sygellou L., Schwartz T., Xekoukoulotakis N.P., Fatta-Kassinos D. Removal of antibiotics, antibiotics-resistant bacteria and their associated genes by grapheme-based TiO₂ composite photocatalysts under solar radiation in urban wastewaters. *Appl Catal B: Environ.* 2018, 224, 810–824.
- [20] Xing Z., Zhang J., Cui J., Yin J., Zhao T., Kuang J., Xiu Z., Wan N., Zhou W. Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. *Appl. Catal. B Environ* 2018, 225, 452–467.
- [21] Jallouli N., Pastrana-Martinez L.M., Ribeiro A.R., Moreira N.F.F., Faria J.L., Hentati O., Silva A.M., Ksibi M. Heterogeneous photoalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chem. Eng. J.* 2018, 334, 974–984.
- [22] Rejek M., Kielbasa K., Grzechulska-Damszel J. Photocatalytic purification of water on TiO₂ photocatalysts produced with application of plant extract. *Mater Eng.* 2019, 1, 25–29.
- [23] 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.
- [24] Turki A., Guillard C., Dappozze F., Ksibi Z., Berhault G., Kochkar H. Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials: kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. *Appl. Catal. B Environ.* 2015, 163, 404–414.
- [25] Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): a review. *Electrochim. Acta.* 2016, 191, 1044–1055.
- [26] Litter M.I. Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. *Curr. Opin. Green Sus. Chem.* 2017, 6, 150–158.
- [27] Dai G., Qin H., Zhou H., Wang W., Luo T. Template-free fabrication of hierarchical macr/mesoporopous SnS₂/TiO₂ composite with enhanced photocatalytic degradation of methyl orange (MO). *Appl. Surf. Sci.* 2018, 430, 488–495.
- [28] Štrbac D., Aggelopoulos C.A., Štrbac G., Dimitropoulos M., Novaković M., Ivetić T., Yannopoulos S.N. Photocatalytic degradation of naproxen and methylene blue: comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. *Proc. Safety Environ. Prot.* 2018, 113, 174–183.
- [29] Berberidou C., Kyzas G.Z., Paspaltsis I., Sklaviadis T., Poullos I. Photocatalytic disinfection and purification of water employing reduced grapheme oxide/TiO₂ composites. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2019, 94, 3905–3914.
- [30] Hu C., Chu Y.C., Lin Y.R., Yang H.C., Wang K.H. Photocatalytic dye and Cr(VI) degradation using a metal-free polymeric g-C₃N₄ synthesized from solvent-treated urea. *Polymers* 2019, 11, 1–14.

- [31] Wang L., Wang N., Zhu L., Yo H., Tang H. Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different TiO₂ photocatalysts and the effects of dissolved organic species. *J. Hazard. Mater.* 2008, 152, 93–99.
- [32] Grabowska E., Reszczyńska J., Zaleska A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: a review. *Water Res.* 2012, 46, 5453–5471.
- [33] 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* 2010, 261, 3–18.
- [34] Mohammadi S., Kargari A., Sanaeepur H., Abbasian K., Najafi A., Mofarrah E. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalin. Water Treat.* 2015, 53, 2215–2234.
- [35] Lakshmi M.V., Sridevi V. A review on biodegradation of phenol from industrial effluents. *J. Ind. Pollut. Control.* 2009, 25, 13–27.
- [36] Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): a review. *Electrochim Acta* 2016, 191, 1044–1055.
- [37] Duan W., Meng F., Cui H., Lin Y., Wang G., Wu J. Ecotoxicity of phenol and aerosols to aquatic organisms: a review. *Ecotox. Environ. Safe.* 2018, 157, 441–456.
- [38] Lin T.-J., Huang Y.-L., Chang J.-S., Liu K.-T., Yen M.-C., Chen F.-W., Shih Y.-L., Jao J.-C., Huang P.-C., Yeh I.-J. Optimal dosage and early intervention of L-ascorbic acid inhibiting K₂Cr₂O₇⁻ induced renal tubular cell damage. *J. Trace. Elem. Med. Biol.* 2018, 48, 1–7.
- [39] Słota R., Dyrda G., Galbas M. Fotokatalizatory z matrycą TiO₂ aktywowaną fitalocyjaninami lantanowców. *Chemik* 2014, 68, 385–390.
- [40] Hao C., Li J., Zhang Z., Ji Y., Zhan H., Xiao F., Wang D., Liu B., Su F. Enhancement of photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles moped with CeO₂ and supported on SiO₂ for phenol degradation. *App. Surf. Sci.* 2015, 331, 17–26.
- [41] Chen Z., Sun H., Zhang J., Guo Y., Kuo D.-H. Cationic S-doped TiO₂/SiO₂ visible-light photocatalyst synthesized by co-hydrolysis method and its application for organic degradation. *J. Mol. Liq.* 2019, 273, 50–57.
- [42] Janus M., Bubacz K., Zatorska J., Kusiak-Nejman E., Czyżewski A., Morawski A.W. Preliminary studies of photocatalytic activity of gypsum plaster containing TiO₂ co-modified with nitrogen and carbon. *Pol. J. Chem. Tech.* 2015, 17, 96–102.
- [43] Zhang Y., Zhang Q., Shi Z., Cai Z., Yang Z. Acid-treated g-C₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr(VI) under visible-light. *Separ. Purif. Technol.* 2015, 142, 251–257.
- [44] Vinu R., Madras G. Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with nano-TiO₂. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 913–919.
- [45] Jawad A.H., Mubarak N.S., Ishak M.A., Ismail K., Nawawi W.I. Kinetics of photocatalytic decolorization of cationic dye using porous TiO₂ film. *J. Taibah Univ Sci* 2016, 10, 352–362.
- [46] Ojemaye M.O., Okoh O.O., Okoh A.I. Performance of NiFe₂O₄-SiO₂-TiO₂ magnetic photocatalyst for the effective photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions. *J Nanomat.* 2017. Article ID 5264910.

Nowe układy katalityczne reakcji izomeryzacji alliloksyalkoholi typu [Ru]/zasada

Klaudia Kołosowska*, Magdalena Urbala

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

W niniejszej pracy przeprowadzono szereg badań nad selektywną i wydajną reakcją izomeryzacji modelowego alliloksyalkoholu, tj. 4-alliloksybutan-1-olu, w kierunku produktu 1 propenyloвого, katalizowaną przez nowe układy katalityczne typu $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ /zasada. Zbadano wpływ amin cyklicznych zawierających dodatkowo atom H lub grupę OH (będących promotorami liganda hydrydowego) na wydajność i selektywność, a także stereoselektywność reakcji izomeryzacji. 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 $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ /amina, w których promotorami aminowymi były piperazyna, *N*-(2-hydroksyetylo)piperydyna i *N*-(2-hydroksyetylo)piperazyna.

WPROWADZENIE

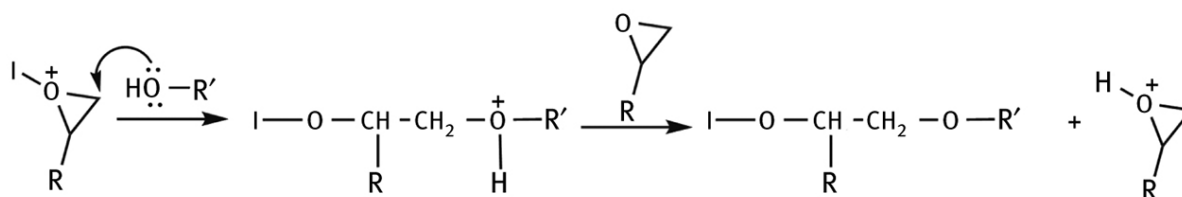
Materiały polimerowe o dużym stopniu usieciowania są powszechnie stosowane w przemyśle i życiu codziennym. Najnowocześniejsze technologie ich wytwarzania, należące do tzw. Czystych, zrównoważonych technologii, wykorzystują procesy polimeryzacji inicjowanej promieniowaniem ultrafioletowym (UV). Fotopolimeryzacja (fotosieciowanie) wielofunkcyjnych monomerów okazała się szybką, skuteczną i bezpieczną metodą tworzenia usieciowanych szybko schnących cienkich filmów polimerowych, dzięki czemu zyskuje coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Ważnym aspektem jest także możliwość otrzymania nowoczesnych materiałów polimerowych o założonych właściwościach (tzw. *fine chemicals* i *chemical specialties*). Do jej głównych zalet należą przede wszystkim:

- duża szybkość utwardzania (nawet rzędu kilku sekund),
- małe zużycie energii,
- obróbka w temperaturze pokojowej i w atmosferze powietrza, brak konieczności użycia rozpuszczalników i w konsekwencji brak emisji lotnych związków organicznych (LZO),
- niższe koszty inwestycyjne oraz mniejsze wymagania aparaturowe [1].

Z punktu widzenia przemysłowego istotna jest również możliwość przerwania reakcji w dowolnym momencie przez wyłączenie źródła światła i ponowne jej zainicjowanie oraz fakt, iż polimeryzacja zachodzi jedynie w obszarach naświetlanych, co pozwala otrzymać skomplikowane wzory reliefowe po usunięciu nieprzereagowanej reszty kompozycji. Początkowo metodę fotopolimeryzacji stosowano przy nanoszeniu powłok ochronnych, tuszów i farb drukarskich, lakierów, klejów, uszczelnaczy. Jednakże intensywny rozwój tej technologii spowodował, że obecnie jest ona także wykorzystywana w przemyśle

* Adres do korespondencji: Klaudia Kołosowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: k.kolosowska@wp.pl

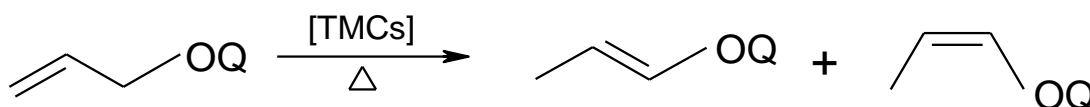
ich możliwości przetwórcze. Jednym ze sposobów zmniejszenia lepkości żywicy jest wprowadzenie rozcieńczalników aktywnych [5]. Są to związki o niskiej lepkości, które dodawane do układu w bardzo małych ilościach (zwykle w przedziale 2–5% wag.) powinny wykazywać dobrą kompatybilność z żywicą epoksydową oraz wysoką reaktywność w procesie polimeryzacji. Poszukuje się takich rozcieńczalników aktywnych, które dodatkowo poprawiają zwilżalność oraz wzajemną adhezję składników kompozycji oraz przyczyniają się do poprawy właściwości użytkowych gotowych produktów polimerowych. W przypadku fotopolimeryzacji kationowej epoksydów przykładem takich substancji są wielofunkcyjne etery winylowe lub ich pochodne, tj. etery 1-propenyłowe zaproponowane w latach 90. (głównie przez Crivello i in. [6]). Z licznych badań wynika, że reaktywność eterów 1-propenyłowych i ich pochodnych w procesach fotopolimeryzacji kationowej jest porównywalna, a w niektórych przypadkach nawet wyższa niż analogicznych eterów winylowych [2]. Ponadto w tej grupie związków na szczególną uwagę zasługują etery 1-propenyłowe, funkcjonalizowane grupą hydroksylową tzw. 1-propenyloksyalkohole. Dzięki obecności wolnej grupy OH stanowią bazę do otrzymywania innych funkcyjnie podstawionych monomerów hybrydowych o specjalnych właściwościach, a także zaliczane są do nowej atrakcyjnej grupy monomerów dwufunkcyjnych o zwiększonej reaktywności, tzw. *monofers*, które przyspieszają kationową polimeryzację monomerów heterocyklicznych (np. epoksydów) [7], zachodzącą według tzw. mechanizmu aktywowanego monomeru (ang. *activated monomers polymerization*), proponowanego m.in. Penczka i Kubisę (ryc. 2) [8]:



Ryc. 2. Kationowa polimeryzacja epoksydów w obecności alkoholi według mechanizmu aktywowanego monomeru

Wielofunkcyjne etery 1-propenyłowe – nowoczesna „zielona” metoda syntezy

Monomery O-1-propenyłowe typu $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{Q}$ stanowią ważną alternatywę dla produkowanych na skalę handlową eterów winylowych, przede wszystkim z powodu atrakcyjnej nowoczesnej jednoetapowej metody syntezy. Etery winylowe produkuje się metodą Reppego w reakcji acetyleny z alkoholami w podwyższonej temperaturze (180–200°C) i pod ciśnieniem rzędu 20–50 atm [9]. Z kolei etery 1-propenyłowe można dogodnie otrzymać na drodze izomeryzacji odpowiadających im układów allilowych, katalizowanej przez katalizatory homogeniczne takie jak rozpuszczalne w środowisku reakcji kompleksy metali przejściowych (ang. *transition metal complexes*, TMCs) [10]:



Ryc. 3. Izomeryzacja eterów allilowych katalizowana przez kompleksy metali przejściowych

Atrakcyjność technologiczna tej metody związana jest głównie z tym, że spełnia ona większość ostrych wymogów stawianym nowoczesnym technologiom chemicznym:

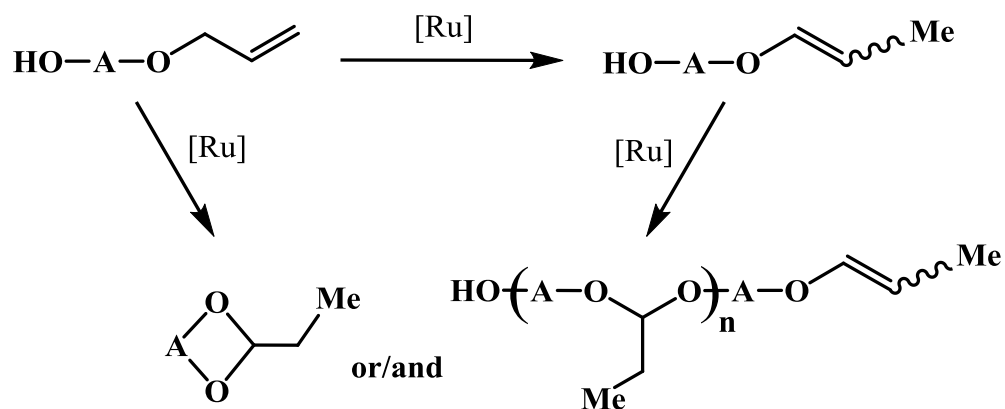
- reakcja ta należy do tzw. jednoetapowych „*atom-saving reactions*” (praktycznie 100-procentowa wydajność atomowa),
- często przebiega z praktycznie ilościową wydajnością i selektywnością w kierunku głównych produktów 1-propenylowych,
- nie wymaga skomplikowanej aparatury (technika Schlenka),
- prowadzona jest w łagodnych warunkach: umiarkowanej temperaturze (60–140°C), pod normalnym lub autogenicznym ciśnieniem, przy użyciu małych stężeń katalizatora, bez udziału rozpuszczalników,
- istnieje możliwość łatwego uzyskania czystych produktów biokompatybilnych i nietoksycznych (bez śladów metalu),
- wydzielenie produktów reakcji z homogenicznej mieszaniny poreakcyjnej może odbywać się na drodze destylacji znad katalizatora rutenowego,
- katalizator może być zwracany do procesu [11, 12].

Ważną rolę w prowadzeniu reakcji ma dobór odpowiedniego katalizatora, gwarantującego jak najwyższą wydajność i selektywności reakcji. Jako homogeniczne katalizatory tych reakcji typu TMCs stosowano rozpuszczalne kompleksy Rh, Ru, Pd, Fe, Ni, Pt, Co czy Cr [10]. Dla pełnego zrozumienia katalizy z udziałem TMCs należy podkreślić, że wyjściowe kompleksy metali są prekursorami katalizatorów (prekatalizatorami), a właściwe katalizatory generowane są *in situ* w warunkach reakcji głównie z:

- prostych kompleksów metali o znanej strukturze,
- układów katalitycznych typu: prekursor rutenu (trwały nieaktywny lub mało aktywny kompleks rutenu) + aktywatory (np. zasada nieorganiczna lub organiczna, donor liganda hydrydowego, ligand „zewnętrzny”).

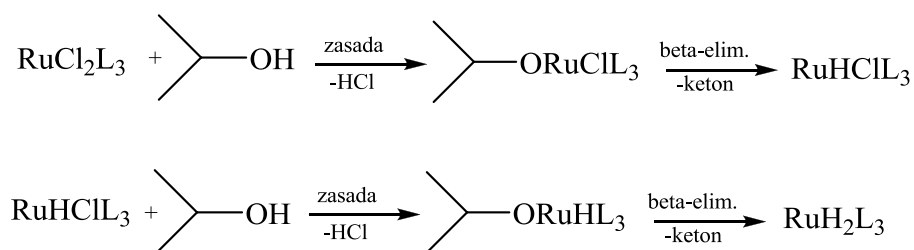
Dotychczas najaktywniejszymi katalizatorami izomeryzacji eterów allilowych są kompleksy rutenu, a wśród nich katalizatory hydrydowe, czyli takie, które zawierają ligand wodorkowy, lub takie, które tworzą kompleksy hydrydowe *in situ* w reakcji [10, 12]. Warto dodać, że obecnie związki kompleksowe na bazie rutenu cieszą się dużym zainteresowaniem w syntezie chemicznej, m.in. w procesach opartych na reakcjach migracji atomów wodoru, uwodornienia, tworzenia wiązań C-C lub C-X (np. C-Si), metatezy olefin [11]. Kompleksy rutenu charakteryzują się doskonałą stabilnością na powietrzu i łatwością przechowywania. Ponadto dużą zaletą kompleksów rutenu jest ich niska cena. Najpopularniejszym w tej grupie jest handlowo dostępny i najtańszy $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Jak wspomniano wyżej, reakcja izomeryzacji eterów allilowych często przebiega z ilościową selektywnością i wydajnością w kierunku produktów 1-propenylowych. Jednakże obecność dodatkowych grup funkcyjnych może zmienić kierunek i efektywność reakcji. I tak, w przypadku eterów allilowych funkcyjnie podstawionych pierwszorzędową grupą hydroksylową (alliloksyalkoholu), w zależności od rodzaju katalizatora i warunków procesowych reakcja może przebiegać w kierunku produktu izomeryzacji (migracji wiązania podwójnego), tj. eteru 1-propenylowego (1-propenyloksyalkoholu), powstającego jako mieszanina izomeru *Z* i *E* i/lub produktu wewnątrz- i/lub międzycząsteczkowej addycji wiązania podwójnego do grupy OH (ryc. 4) [13, 14]:



Ryc. 4. Ogólny schemat transformacji alliloksyalkoholi w obecności rozpuszczalnych kompleksów rutenu

W toku badań ustalono, że obie te reakcje mogą być katalizowane przez różne katalizatory. W reakcji izomeryzacji katalizatorem jest kompleks hydrydowy [Ru-H], natomiast w reakcji cyklizacji – HCl. Oba rodzaje katalizatorów mogą powstawać w znanej z literatury reakcji chlorkowych kompleksów rutenu(II), np. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ z alkoholami (alliloksyalkoholem) [15].



Ryc. 5. Generowanie hydrydowych i dihydrydowych kompleksów rutenu oraz HCl w reakcji chlorkowych kompleksów rutenu z alkoholami

Zatem przy zastosowaniu tego typu kompleksów jako prekatalizatorów niezbędne jest wprowadzenie zasad (organicznych np. amin lub nieorganicznych np. wodoronadtlenków lub węglanów) w celu wyeliminowania niepożądanego addycji. Co więcej, ustalono, że aminy, np. Et_3N lub Bu_3N , mogą przyczyniać się do kilkukrotnego przyspieszenia szybkości reakcji izomeryzacji [14].

Ze względu na fakt, iż Et_3N lub Bu_3N są związkami lotnymi o nieprzyjemnym zapachu, które stanowiły zanieczyszczenie gotowego produktu 1-propenylowego, niezbędne jest poszukiwanie innych amin aktywujących katalizator rutenowy w reakcjach izomeryzacji alliloksyalkoholi. W związku z powyższym w ramach niniejszych prac badawczych wytypowano szereg alifatycznych amin cyklicznych i ich etanolowych pochodnych zawierających dodatkowo wolny atom H lub grupę OH, 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 dodatkowo aspektami technologicznymi, a więc zarówno ich właściwościami fizykochemicznymi, dostępnością i ceną, jak i możliwością łatwego wydzielenia czystego produktu 1-propenylowego z mieszaniny poreakcyjnej.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Stosowane odczynniki

Wszystkie stosowane odczynniki ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, aminy) były produktami handlowymi (Sigma, Merck, POCH Gliwice, Alfa Aesar), natomiast substrat allilowy tj. 4-alliloksybutan-1-ol był syntetyzowany według własnej procedury w reakcji O-allilowania butan-1,4-diolu chlorkiem allilu w warunkach katalizy przeniesienia międzyfazowego (PTC) w obecności wodnego roztworu NaOH oraz $\text{BuN}_4^+\text{SO}_4^-$ jako katalizatora PT [16].

Procedura izomeryzacji

Przed reakcją izomeryzacji przeprowadzono test na obecność wodoronadtlenków allilowych (WNA) w substracie allilowym (WNA powstają w wyniku reakcji autooksydacji grupy allilowej z tlenem cząsteczkowym) za pomocą pasków testowych zawierających enzym peroksydazę przenoszącą tlen z nadtlenu na umieszczony na pasku wskaźnik (Quantofix®, Merck). Indykator zmienia barwę na niebieską w obecności nadtlenu. Pasek testowy zanurzano w substracie na ok. 1 s, następnie pasek zwilżano wodą destylowaną i odczytywano zawartość WNA poprzez porównanie uzyskanej barwy ze skalą umieszczoną na opakowaniu.

Reakcję izomeryzacji przeprowadzano w szklanych zakręcanych fiolkach o pojemności 4 ml, zaopatrzonych w uszczelkę teflonową i mieszadło magnetyczne. Do fiolek wprowadzono prekatalizator $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ w ilości 0,1% mol. (1,9 mg), aminę oraz 2 mmole (260 mg) 4-alliloksybutan-1-olu (MoBan) zawierającego 30 ppm wodoronadtlenków allilowych. Tak przygotowaną próbkę argonowano przez ok. 1 min i umieszczano w łaźni olejowej w temperaturze 80 lub 120°C i prowadzono przez określony czas, pobierając próbki w trakcie trwania reakcji. Skład mieszanin reakcyjnych analizowano za pomocą chromatografii gazowej (GC) (Trace Ultra GC, Thermo Scientific), kolumna Rtx-1 (długość: 30 m, średnica: 0,53 mm, grubość filmu: 1,5 μm , Restek, detektor: FID). Na podstawie procentowej zawartości poszczególnych składników w mieszaninie poreakcyjnej ilościowych stopień konwersji substratu allilowego (α_{EA}), selektywność reakcji w kierunku produktu 1-propenyloвого (S_{EP}) i cyklicznego acetalu (S_{CA}) oraz (*E*)-stereoselektywność reakcji izomeryzacji (%*E*) za pomocą wzorów podanych poniżej:

$$\alpha_{EA} = 100\% - \%EA \quad S_{EP} = \frac{\%EP}{\alpha_{EA}} \quad S_{CA} = \frac{\%CA}{\alpha_{EA}} \quad \%E = \frac{\%(E)EP}{\%(E)EP + \%(Z)EP}$$

gdzie:

$\%EA$ – zawartość procentowa substratu allilowego 4-alliloksybutan-1-olu,

$\%EP$ – sumaryczna zawartość procentowa izomerów *E* i *Z* 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu,

$\%CA$ – zawartość procentowa cyklicznego acetalu 2-etylo-1,3-dioksenu,

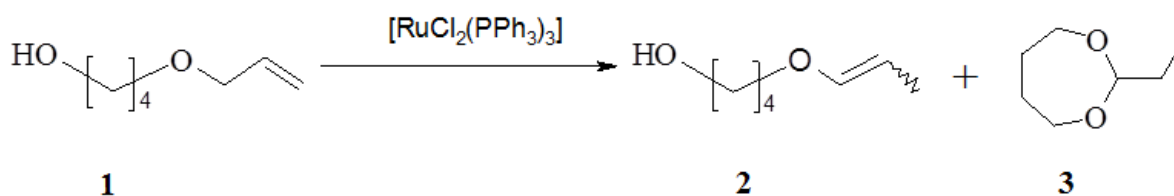
%(*E*)*EP* – zawartość procentowa izomeru *E* 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu,

%(*Z*)*EP* – zawartość procentowa izomeru *Z* 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu.

WYNIKI I Dyskusja

Przedmiotem badań było poszukiwanie nowych układów katalitycznych typu kompleks rutenu/zasada, aktywnych i selektywnych w reakcjach izomeryzacji alliloksyalkoholi w kierunku pochodnych 1-propenylowych. W tym celu zasadne było określenie wpływu amin zawierających atom H lub grupę OH jako aktywatorów katalizatora rutenowego w modelowej reakcji izomeryzacji 4-alliloksybutan-1-olu katalizowanej przez $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Na podstawie wcześniejszych prac [12, 13] wiadomo, że reakcja 4-alliloksybutan-1-olu (1) z $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ może przebiegać w kierunku produktu izomeryzacji (migracji wiązania podwójnego), tj. 1-propenyloksyalkoholu, powstającego jako mieszanina izomeru *Z* i *E* (*Z*- i *E*-4-(1-propenyloksy)butan-1-olu), (2) i/lub produktu wewnątrz cząsteczkowej addycji wiązania podwójnego do grupy OH, tj. cyklicznego acetalu (2-etylo-1,3-dioksapanu) (3) (ryc. 5):

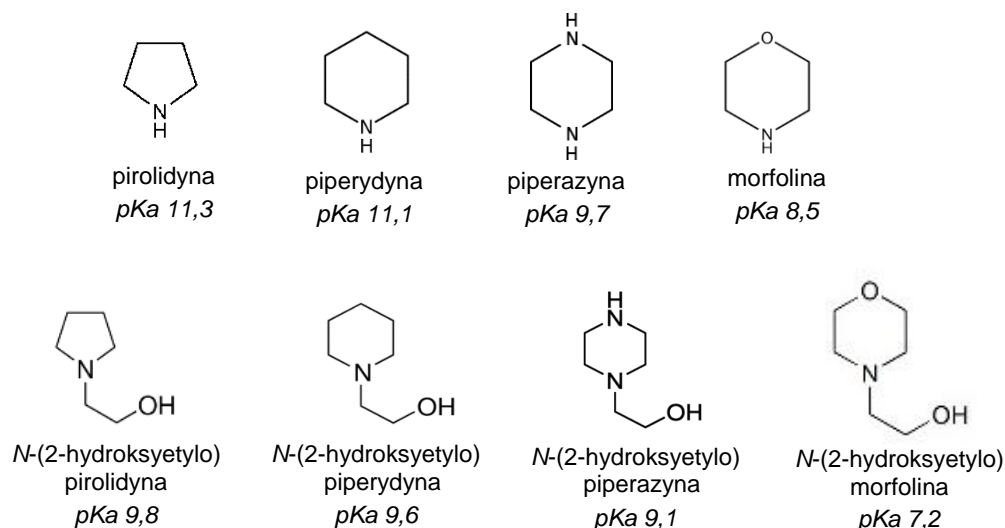


Ryc. 5. Izomeryzacja 4-alliloksybutan-1-olu katalizowana przez $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Głównym założeniem badań było uzyskanie ilościowej konwersji substratu allilowego oraz możliwie najwyższej selektywności reakcji w kierunku produktu 1-propenyloвого. W tym celu przetestowano szereg amin, które działając jako zasada wychwytyjąca HCl, skutecznie blokowałyby zachodzenie ubocznej reakcji addycji. Wytypowano aminy zawierające wolny atom wodoru, tj. alifatyczne aminy cykliczne, takie jak: pirolidyna, piperidyna, piperazyna, morfolina oraz ich etanolowe pochodne, które zawierały wolną I-rzędową grupę OH, takie jak: *N*-(2-hydroksyetylo)pirolidyna, *N*-(2-hydroksyetylo)piperidyna, *N*-(2-hydroksyetylo)piperazyna, *N*-(2-hydroksyetylo)morfolina. Warto nadmienić, że aminy te charakteryzowały się różnymi wartościami pKa, co pozwoliłoby na określenie wpływu ich zasadowości na przebieg badanej reakcji (ryc. 6).

Screening aktywności katalitycznej układów $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ /amina prowadzono:

- jednocześnie w identycznych warunkach otoczenia,
- bez udziału rozpuszczalnika i w atmosferze argonu,
- w małej skali (2 mmola 4-alliloksybutan-1-olu),
- przy stałym stężeniu kompleksu $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($C_{[\text{Ru}]}$ = 0,1% mol),
- przy stałym stosunku molowym aminy do [Ru] ($X_{\text{amina}/[\text{Ru}]}$ = 20),
- w dwóch temperaturach: 80 i 120°C,
- w czasie 0,5 h i 2 h (dla temperatury 80°C) i 0,5 i 1 h (dla temperatury 120°C).



Ryc. 6. Aminowe promotory prekatalizatora rutenowego $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ stosowane w badaniach

Oprócz wartości stopnia konwersji substratu allilowego (α_{EA}) i selektywności reakcji w kierunku produktu 1-propenyłowego (S_{EP}) zwracano uwagę także na ewentualne zmiany stereoselektywności reakcji izomeryzacji, standardowo określane jako zawartość procentową (E) izomeru 1-propenyłowego ($\%E$). Wyniki badań dla poszczególnych grup promotorów aminowych przedstawiono w tabelach 1 i 2. Wykonano także próby kontrolne reakcji izomeryzacji katalizowanej przez czysty $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ bez udziału amin oraz reakcji katalizowanej przez aminy bez udziału kompleksu rutenu. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że wszystkie aminy doskonale rozpuszczały się w substracie allilowym już w temperaturze pokojowej. Ponadto w badanych warunkach procesowych nie wykazywały one działania katalicznego w odniesieniu do reakcji izomeryzacji 4-alliloksybutan-1-olu. Zatem to kompleks rutenu stanowił katalizator reakcji, a aminy były promotorami zewnętrznymi katalizatora modyfikującymi jego właściwości katalityczne.

Jak można zauważyć (tab. 1 i 2, reakcja kontrolna), reakcja 4-alliloksybutan-1-olu z $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ przebiegała bardzo efektywnie, lecz nieselektywnie. Wartości konwersji substratu allilowego były ilościowe, ale obserwowano znaczące ilości cyklicznego acetalu już w temperaturze 80°C (po upływie 0,5 h reakcji wydajność acetalu wynosiła 3% i stopniowo wzrastała w czasie do 10%). W temperaturze 120°C acetal był produktem dominującym (jego wydajność wynosiła 79% po upływie 1 h), a przedłużenie czasu prowadzenia reakcji do 2 h skutkowało całkowitym przereagowaniem eteru 1-propenyłowego do 2-etylo-1,3-dioksenu.

Analizując wyniki badań przedstawione w tabeli 1, ogólnie można stwierdzić, że poza piperazyną wprowadzenie alifatycznych amin cyklicznych, tj. pirolidyny, piperydyny i morfoliny, powodowało obniżenie aktywności katalitycznej katalizatora rutenowego – w żadnym z przeprowadzonych doświadczeń w łagodnych warunkach procesowych (tj. temperatura 80°C , czas 0,5 h) nie zanotowano ilościowej wartości stopnia konwersji 4-alliloksybutan-1-olu. Z drugiej strony, zgodnie z oczekiwaniami zasadniczo modyfikowały one chemoselektywność reakcji w kierunku 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu.

Tabela 1. Izomeryzacja 4-alliloksybutan-1-olu katalizowanej przez układ [RuCl₂(PPh₃)₃]/amina: screening alifatycznych amin cyklicznych

| Amina | temp. [°C] | czas [h] | α_{EA} (%) | S _{EP} (%) | %E (%) | S _{CA} (%) |
|------------------------|------------|----------|-------------------|---------------------|--------|---------------------|
| – | 80 | 0,5 | 100 | 97 | 59 | 3 |
| | | 2 | 100 | 90 | 49 | 10 |
| | 120 | 0,5 | 100 | 53 | 44 | 47 |
| | | 1 | 100 | 21 | 46 | 79 |
| Pirolidyna pKa 11,3 | 80 | 0,5 | 1,9 | ~100 | 100 | ~ |
| | | 2 | 4,5 | ~100 | 71 | ~ |
| | 120 | 0,5 | 49 | 99 | 68 | 1,3 |
| | | 1 | 54 | 99 | 67 | 1,3 |
| Piperydyna pKa 11,1 | 80 | 0,5 | 19 | 100 | 84 | - |
| | | 2 | 20 | 100 | 83 | - |
| | 120 | 0,5 | 95 | 100 | 68 | - |
| | | 1 | 95 | 99 | 66 | 1,0 |
| Piperazyna pKa 9,7 | 80 | 0,5 | 100 | 100 | 59 | - |
| | | 2 | 100 | 100 | 54 | - |
| | 120 | 0,5 | 100 | 100 | 44 | - |
| | | 2 | 100 | 100 | 43 | - |
| Morfolina pKa 8,5 | 80 | 0,5 | 50 | 98 | 80 | 1,2 |
| | | 2 | 61 | 99 | 72 | 1,1 |
| | 120 | 0,5 | 98 | 98 | 42 | 1,6 |
| | | 1 | 100 | 96 | 44 | 3,6 |

Warunki reakcji: skala: 2 mmola substratu allilowego (czystość ~100%), zawartość WNA: 30 ppm; stężenie [Ru] = 0,1% mol; $X_{amina/[Ru]} = 20$, mieszadło magnetyczne, atmosfera argonu

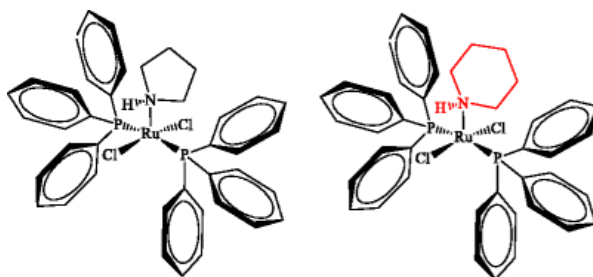
I tak, wśród przebadanych amin zdecydowanie najlepsze rezultaty z punktu widzenia aktywności katalitycznej układów [RuCl₂(PPh₃)₃]/amina oraz całkowitego wyeliminowania niepożądanego reakcji cyklizacji uzyskano dla piperazyny. Ilościową wydajność produktu 1-propenyłowego zanotowano we wszystkich przeprowadzonych doświadczeniach, co wyróżniało istotnie piperazynę jako promotor katalizatora.

Podobne efekty poprawy selektywności reakcji wykazywała także piperydyna. Jednakże dla piperydyny stwierdzono jednocześnie silne działanie obniżające efektywność katalizatora rutenowego, co było szczególnie wyraźnie widoczne w temperaturze 80°C – wydajność produktu 1-propenyłowego była bardzo, niska rzędu 20%. Konieczne było zatem podwyższenie temperatury reakcji do 120°C, co przyczyniło się do radykalnego wzrostu wydajności eteru 1-propenyłowego do 95%. W tych warunkach zaobserwowano także powstawanie śladowych ilości acetalu (ok. 1%).

Z kolei zastosowanie morfoliny jako promotora katalizatora o najniższej zasadowości (pKa = 8,5) skutkowało stosunkowo istotną niepożądaną zmianą selektywności reakcji. W temperaturze 120°C już po upływie 1 h zawartość 2-etylo-1,3-diokssepanu wynosiła ok. 4%. Widoczne zahamowanie szybkości reakcji stwierdzono w przypadku pirolidyny. W temperaturze 80°C pirolidyna powodowała praktycznie dezaktywację katalizatora rutenowego, ponieważ wartość konwersji substratu allilowego wynosiła jedynie 5%. Nawet

podwyższenie temperatury reakcji do 120°C nie przyniosło zadowalających rezultatów – wydajność produktów reakcji była rzędu 55%.

Analiza otrzymanych wyników względem wartości pKa amin wskazuje, że zasadowość promotora aminowego nie ma zasadniczego wpływu na przebieg reakcji izomeryzacji z udziałem kompleksu $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Zgodnie z wartościami pKa badanych amin ich zasadowość maleje w szeregu: pirolidyna (pKa 11,3) > piperydyna (pKa 11,1) > piperazyna (pKa 9,7) > morfolina (pKa 8,5), podczas gdy aktywność katalityczna układów $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{amina}$ była następująca: piperazyna >> morfolina > piperydyna >> pirolidyna. Zatem wydaje się, że ważniejszym aspektem, który należy wziąć pod uwagę jest występowanie oddziaływań koordynacyjnych pomiędzy atomem rutenu kompleksu a σ -donorowym atomem azotu aminy (nie obserwowano wytrącania się osadu katalizatora). I tak, w przypadku pięciocząłkowej cząsteczki pirolidyny występują najprawdopodobniej najsilniejsze efekty koordynacyjne i słaba labilność w procesie wymiany ligandów, co skutecznie obniża efektywność katalityczną powstającego katalizatora. Co więcej, we wszystkich układach katalitycznych zanotowano wpływ amin na stereoselektywność reakcji izomeryzacji. I tak, głównie dla pirolidyny i piperydyny obserwowano powstawanie izomeru (*E*)-1-propenyłowego w dominującej ilości rzędu 70% nawet w wyższej temperaturze 120°C. Ten fakt również przemawia za tworzeniem się kompleksów typu $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ w układzie reakcyjnym. Należy podkreślić, że kompleksy te są znane z literatury (ryc. 7) [17–19]: Autorzy otrzymali je w reakcji $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ z pirolidyną lub piperydyną i stosowane jako katalizatory polimeryzacji ROMP (ang. *ring-opening metathesis polymerization*) cyklicznych alkenów. Zatem można założyć, że kompleksy typu $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ powstawały również w badanych warunkach reakcyjnych.



Ryc. 7. Kompleksy rutenu typu $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{amina})]$ otrzymane w reakcji $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ z pirolidyną piperazyną [17–19]

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, w kolejnym etapie badań przetestowano aktywność katalityczną układów $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]/\text{amina}$, gdzie atom azotu była zablokowany przez ugrupowanie etanolowe (tab. 2).

Zakładano dodatkowo, że obecność I-rzędowej grupy OH w cząsteczce promotora ułatwi powstawanie hydrydowego katalizatora rutenowego in situ i wpłynie na zwiększenie jego efektywności w reakcji migracji wiązania podwójnego.

Tabela 2. Izomeryzacja 4-alliloksybutan-1-olu katalizowanej przez układ [RuCl₂(PPh₃)₃]/amina: screening enanolowych pochodnych alifatycznych amin cyklicznych

| Amina | Temp. [°C] | Czas [h] | α_{EA} (%) | S _{EP} (%) | %E (%) | S _{CA} (%) |
|---|------------|----------|-------------------|---------------------|--------|---------------------|
| – | 80 | 0,5 | 100 | 97 | 59 | 3 |
| | | 2 | 100 | 90 | 49 | 10 |
| | 120 | 0,5 | 100 | 53 | 44 | 47 |
| | | 1 | 100 | 21 | 46 | 79 |
| <i>N</i> -(2-hydroksyetylo)pirolidyna <i>pKa</i> 9,8 | 80 | 0,5 | 84 | 100 | 40 | – |
| | | 2 | 94,8 | 100 | 39 | – |
| | 120 | 0,5 | 100 | 99 | 42 | 0,6 |
| | | 1 | 100 | 99 | 41 | 1,5 |
| <i>N</i> -(2-hydroksyetylo)piperydyna <i>pKa</i> 9,6 | 80 | 0,5 | 100 | 100 | 49 | – |
| | | 2 | 100 | ~100 | 49 | ~ |
| | 120 | 0,5 | 100 | ~100 | 48 | ~ |
| | | 1 | 100 | ~100 | 42 | ~ |
| <i>N</i> -(2-hydroksyetylo)piperazyna <i>pKa</i> 9,1 | 80 | 0,5 | 100 | 100 | 56 | – |
| | | 2 | 100 | 100 | 46 | – |
| | 120 | 0,5 | 100 | 100 | 42 | – |
| | | 2 | 100 | 100 | 41 | – |
| <i>N</i> -(2-hydroksyetylo)morfolina <i>pKa</i> 7,2 | 80 | 0,5 | 46 | ~100 | 32 | 0,4 |
| | | 2 | 46 | 97 | 33 | 3,5 |
| | 120 | 0,5 | 100 | 97 | 42 | 3 |
| | | 1 | 100 | 94 | 42 | 5,6 |

Warunki reakcji: skala: 2 mmola substratu allilowego (czystość ~100%), zawartość WNA: 30 ppm; stężenie [Ru] = 0,1% mol; X_{amina/[Ru]} = 20, mieszadło magnetyczne, atmosfera argonu;

Założenia okazały się słuszne. Wyniki badań przedstawione w tabeli 2 jasno wskazują, że poza *N*-(2-hydroksyetylo)morfoliną, która wykazywała podobną aktywność jak morfolina, uzyskano zadziwiająco dobre rezultaty. Reakcja izomeryzacji 4-alliloksybutan-1-olu przebiegała z wysokimi wydajnościami produktu 1-propenyłowego nawet w niższej temperaturze. Spektakularne wyniki uzyskano dla *N*-(2-hydroksyetylo)pirolidyny, dla której już w temperaturze 80°C wartości konwersji wynosiły 85% po upływie 30 min reakcji oraz aż 95% przy przedłużeniu czasu reakcji do 2 h (jak wspomniano wyżej, układ katalityczny z dodatkiem pirolidyny w tych warunkach był praktycznie nieaktywny, tab. 1). Najwyraźniej enanolowe pochodne alifatycznych amin cyklicznych, tj. pirolidyny, piperydyny piperazyny i morfoliny, jako ligandy dwukleszczowe tworzą in situ inne bardziej aktywne kompleksy rutenowe (kompleksy te nie są znane z literatury).

Ponadto na uwagę zasługuje nie tylko ilościowa wydajność 4-(1-propenyloksy)butan-1-olu, ale także zasadnicza zmiana stereoselektywności reakcji migracji w kierunku izomeru (*Z*)-1-propenyłowego. I tak, porównując wartości (*E*)-stereoselektywności reakcji izomeryzacji, można zauważyć, że dla pirolidyny piperydyny oraz morfoliny zanotowano wysokie zawartości izomeru *E*-1-propenyłowego rzędu 70% (szczególnie w niższej temperaturze, tab. 1) podczas, gdy dla ich etanolowych pochodnych wartości te kształtowały się na poziomie prawie dwukrotnie niższym, tj. rzędu 30–40% (tab. 2). Zatem w warunkach reakcji z uwagi na obecność grupy OH w cząsteczce *N*-(2-hydroksyetylo)amin powstają

najprawdopodobniej kompleksy hydrydowe (ryc. 5), które znane są z dużej aktywności katalitycznej w reakcjach migracji wiązania podwójnego w grupie allilowej do 1-propenyłowej oraz izomeryzacji *E-Z* [12, 14].

WNIOSKI

W nowoczesnej syntezie organicznej od lat prowadzone są badania w kierunku poszukiwania nowych aktywnych i selektywnych układów katalitycznych na bazie rozpuszczalnych kompleksów metali przejściowych (kataliza homogeniczna). Badania przedstawione w niniejszej pracy mieszczą się w tym obszarze naukowym i stanowią wstępne prace badawcze nad poszukiwaniem nowych układów katalitycznych typu kompleksu rutenu/zasada, dedykowanym reakcji migracji wiązania podwójnego alliloksyalkoholi w kierunku 1-propenyłowych pochodnych. Jako zasady przetestowano alifatyczne aminy cykliczne takie jak piperidyna, piperidyna, piperazyna, morfolina i ich enanolowe pochodne. Wykazano, że szczególnie efektywnymi pod względem aktywności i selektywności reakcji okazały się piperazyna oraz *N*-(2-hydroksyetylo)piperidyna i *N*-(2-hydroksyetylo)piperazyna. Jednakże nie stwierdzono wyraźnego związku między wydajnością eteru 1-propenyłowego a zasadowością promotora aminowego. Natomiast postawiono hipotezę, że kluczową rolę w przebiegu reakcji pełnią oddziaływania koordynacyjne pomiędzy atomem rutenu a atomem azotu aminy lub/i atomem tlenu grupy hydroksylowej. Prawdopodobnie w warunkach procesu tworzą in situ się nowe kompleksy rutenu, co wymaga jeszcze dodatkowych badań w tym zakresie. Przedstawione wyniki badań są obiecujące i będą kontynuowane w kierunku optymalizacji warunków reakcji oraz rozszerzenia układów reakcyjnych na inne alliloksyalkohole i ewentualnie inne kompleksy rutenu.

LITERATURA

- [1] Deker C. Photoinitiated crosslinking polymerization. *Prog. Polym. Sci.* 1996, 21, 593–650.
- [2] Wicks W., Jones F.N., Pappas S.P., Wicks D.A. *Organic coatings: Science and technology*. John Wiley & Sons, 2007.
- [3] Fink J.K. *Reactive polymers fundamentals and applications. A concise guide to industrial polymers*. William Andrew Inc., 2013.
- [4] Mishra, M., Yagci, Y. *Handbook of vinyl polymers: Radical polymerization, process, and technology*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [5] Penczek P. *Chemia i technologia żywic epoksydowych*. WNT, 2002.
- [6] Crivello J., Jo K. Propenyl ethers. I. The synthesis of propenyl ether monomers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 1993, 31, 1473–1482.
- [7] Martysz D., Urbala M., Antoszczyszyn M., Pilawka R. I-propenyl ethers of butanediol as effective modifiers of UV-cured epoxy coatings in cationic polymerization. *Polimery* 2002, 47, 849–851.
- [8] Kubisa P., Penczek S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 1409–1437.
- [9] Reppe W. Vinylation. I. Vinyl ethers and vinyl esters. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1956, 601, 84–111.

- [10] Kuźnik, N., Krompiec, S. Transition metal complexes as catalysts of double-bond migration in O-allyl systems. *Coord. Chem. Rev.* 2007, 251, 222–233.
- [11] Behr, A., Neubert, P. *Applied homogeneous catalysis*. Wiley VCH, 2012.
- [12] Krompiec S., Kuźnik N., Urbala M., Rzepa J. Isomerization of alkyl allyl and allyl silyl ethers catalyzed by ruthenium complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, 248, 198–209.
- [13] Urbala M., Kuźnik N., Krompiec St., Rzepa J. High selective isomerization of allyloxyalcohols to Acetals or 1-propenyloxyalcohols. *Synlett.* 2004, 7, 1203–1206.
- [14] 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.* 2013, 451, 101–111.
- [15] Bäckvall J.E. Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions. *J. Organomet. Chem.* 2002, 652, 105–111.
- [16] Janus E., Antoszczyszyn M., Urbala M. Synthesis of mono- and diallyl ethers of 1,4-dihydroxybutane, (Z)-1,4-dihydroxy-2-butene and 1,4-dihydroxy-2-butyne. *Polish J. Appl. Chem.* 1999, 43, 77–83.
- [17] Matos J.M., Lima-Neto B.S. Piperidine as ancillary ligand in the novel [RuCl₂(PPh₃)₂(piperidine)] complex for metathesis polymerization of norbornene and norbornadiene. *J Mol Catal A Chem.* 2004, 222, 81–85.
- [18] Silva Sá J.L., Vieira L.H., Nascimento E.S.P., Lima-Neto B.S. The influence of perhydroazepine and piperidine as further ancillary ligands on Ru-PPh₃-based catalysts for ROMP of norbornene and norbornadiene. *Appl Catal A Gen.* 2010, 374, 194–200.
- [19] Fonseca L.R., Silva Sá J.L., Carvalho Jr. V.P., Lima-Neto B.S. Cross-link in norbornadiene-based polymers from ring-opening metathesis polymerization with pyrrolidine-based Ru complex. *Polymer Bull.* 2018, 75, 3705–3721.

Metody regeneracji adsorbentów po adsorpcji par związków organicznych

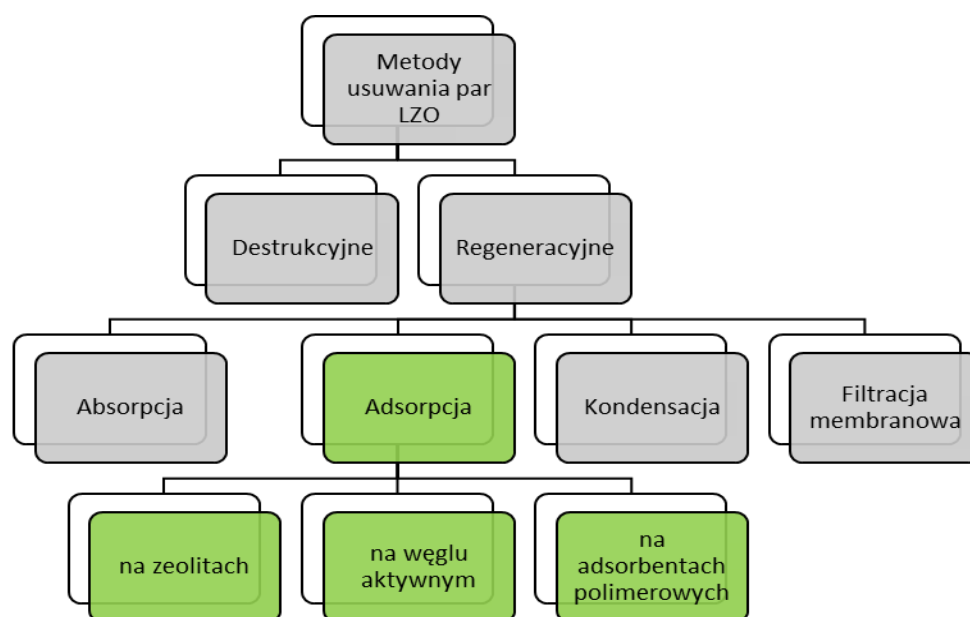
Krzysztof Kowalski*, Elżbieta Gabruś

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

W pracy przedstawiono metody regeneracji węgla aktywnych ze szczególnym uwzględnieniem metody elektrotermicznej. Regenerację złoża węgla aktywnego Supersorbon K40 nasyconego parami propan-2-olu prowadzono metodą bezpośrednią rezystancyjną. W celu określenia skuteczności przywrócenia pierwotnej pojemności adsorpcyjnej opierano się na wyznaczonych wartościach stopnia desorpcji oraz stopnia regeneracji. Badania kolumnowe wykonano dla ładunku początkowego propan-2-olu w złożu w zakresie 0,18–0,26 g/g i stałej wielkości strumienia azotu $3,3 \cdot 10^{-5}$ m/s. Desorpcję prowadzono w czasie 60 min przy stałym napięciu wynoszącym 14 i 19 V. Uzyskane wyniki porównano z danymi dostępnymi w literaturze.

WPROWADZENIE

Techniki oczyszczania powietrza z par związków organicznych można podzielić na dwie główne grupy: metody regeneracyjne i metody destrukcyjne [1–3]. Metody destrukcyjne wykorzystywane są wtedy, gdy odzyskanie związków byłoby znacznie utrudnione lub nieekonomiczne. Związki organiczne niebezpieczne lub zagrażające środowisku konwertowane są na dwa główne produkty: wodę i dwutlenek węgla. Metody regeneracyjne pozwalają na odzyskanie cennych związków poprzez odseparowanie ich cząsteczek z gazu oczyszczanego [1, 2]. Do metod tych zalicza się absorpcję, kondensację, filtrację membranową oraz adsorpcję. Podział technik oczyszczania powietrza z lotnych związków organicznych (LZO) przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Podział metod oczyszczania powietrza z par związków organicznych [1]

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

Adsorpcja

Adsorpcja jest jednym z najbardziej efektywnych procesów separacji par związków organicznych z fazy gazowej. W procesie tym pod wpływem oddziaływań van der Waalsa cząsteczki adsorbentu gromadzą się na powierzchni adsorbentu [4, 5]. Adsorpcję prowadzi się najczęściej w kolumnie z nieruchomym złożem [5]. Charakteryzuje się ona wysoką efektywnością oczyszczania mieszczącą się w zakresie 95–98% nawet w przypadku strumieni o niskich stężeniach od 100 do 5000 ppm [6, 7].

Na wydajność adsorpcji duży wpływ mają zarówno właściwości adsorbentu takie jak rozmiar i struktura porów, jak i charakter adsorbentu, m.in. polarność związku, temperatura wrzenia, lotność, wielkość i kształt cząsteczki [1, 4, 5, 8]. Do LZO zalicza się związki organiczne, które charakteryzują się temperaturą wrzenia poniżej 250°C pod ciśnieniem normalnym [9]. Ich emisja stanowi pierwotne źródło zanieczyszczeń środowiska, w związku z czym należy ją ograniczać. W praktyce przemysłowej największe znaczenie w przypadku adsorpcji LZO mają materiały porowate o dużej powierzchni właściwej, takie jak zeolity, adsorbenty polimerowe oraz węgle aktywne [8].

Zeolity

Zeolity są to materiały nieorganiczne o strukturze krystalicznej i jednorodnym rozmiarze porów. Cechują się wysoką stabilnością termiczną i niepalnością [10, 11]. Adsorbenty zeolitowe stosowane w procesach adsorpcji mają dużą powierzchnię właściwą oraz uporządkowaną wielkość i strukturę porów [1, 11].

Materiały zeolitowe można sklasyfikować ze względu na [1]:

1. Pochodzenie:

- zeolity naturalne,
- zeolity syntetyczne,

2. Stosunek $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ w składzie,

- niskokrzemowe ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2$),
- średniokrzemowe ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2-5$),
- wysokokrzemowe ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$).

3. Wielkość porów.

4. Budowę – liczbę pierścieni:

- zeolity 4-, 5-, 6-, 8-, 10- i 12- pierścieniowe.

Stabilność termiczna i hydrofobowość zeolitów rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [12]. Naturalne zeolity występują w postaci minerałów glinokrzemianowych, najczęściej powstałych na skutek aktywności wulkanicznej [13]. Wymagają one aktywacji poprzez obróbkę stężonymi kwasami. Ma to na celu wyeliminowanie zanieczyszczeń oraz zwiększenie powierzchni właściwej. Zarówno ilość, jak i rodzaj zanieczyszczeń, skład chemiczny czy struktura porowata zeolitów naturalnych zależy od miejsca ich wydobycia. Zmienność ta przyczyniła się do syntezy zeolitów sztucznych w połowie XX w. Właściwości zeolitów syntetycznych można kontrolować na etapie wytwarzania, co umożliwia produkcję adsorbentu wysoce selektywnego, przeznaczonego do

adsorpcji par wybranych rozpuszczalników organicznych. Syntetyczny adsorbent zeolitowy jest zdolny do utrzymania niezmięnionej struktury w temperaturach nawet do 850°C [12].

Do adsorpcji par rozpuszczalników organicznych może być stosowany fojazyt typu Y. Jego zaletą jest niskie powinowactwo do wody – zawartość pary wodnej nie wpływa istotnie na kinetykę adsorpcji LZO na zeolitach, w odróżnieniu od ich adsorpcji na węglu aktywnym [14]. Istotną wadą stosowania zeolitów jako źródeł adsorpcyjnych jest często ich wysoki koszt. Powoduje to, że są one stosowane głównie w przypadku, gdy adsorpcja na węglu aktywnym jest utrudniona lub nieekonomiczna.

Porowate żywice polimerowe

Porowata żywica polimerowa (ang. *porous polymeric resin*, PPR) może być potencjalną alternatywą dla węgla aktywnego (AC) w procesie adsorpcji LZO. Żywice te cechują się dużą porowatością oraz stabilnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi [15–17]. Ich zaletą jest możliwość uzyskania podczas etapu syntezy pożądanych właściwości strukturalnych, rozmiarów porów oraz selektywności. Wadą porowatych żywic polimerowych jest niska skuteczność podczas oczyszczania strumieni gazów o niskich stężeniach LZO [16, 17]. Obecnie badania adsorpcji na porowatych żywicach polimerowych prowadzone są dla cząsteczek rozpuszczalników o dużych masach molowych, w przypadku których adsorpcja z wykorzystaniem węgla aktywnego nie jest skuteczna [15].

Węgiel aktywny

Adsorpcja na złożu węglowym jest dobrze znaną i często stosowaną metodą kontroli emisji LZO [18]. Węgiel aktywny zbudowany jest w głównej mierze z węgla (jak np. sadza) oraz niewielkich ilości popiołu, metali i krzemionki. Charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą i złożoną strukturą porowatą [19]. Większość porów występujących w komercyjnie dostępnych węglach aktywnych to mikropory (o wymiarze poniżej 2 nm) oraz mezopory (2–50 nm) [18, 20, 21]. Węgiel aktywny jest adsorbentem o wysokiej pojemności adsorpcyjnej, lecz niskiej selektywności, co oznacza, że sprawdza się on najlepiej w przypadku rozdzielania mieszanin dwuskładnikowych. Może być on wytworzony z każdego materiału wyjściowego zawierającego węgiel, jednak należy pamiętać, że właściwości węgla aktywnego zależą od wykorzystanego surowca. W praktyce materiałami służącymi do jego wytwarzania są najczęściej [20, 21]:

- węgiel kamienny,
- węgiel brunatny,
- torf,
- drewno,
- łupiny kokosowe.

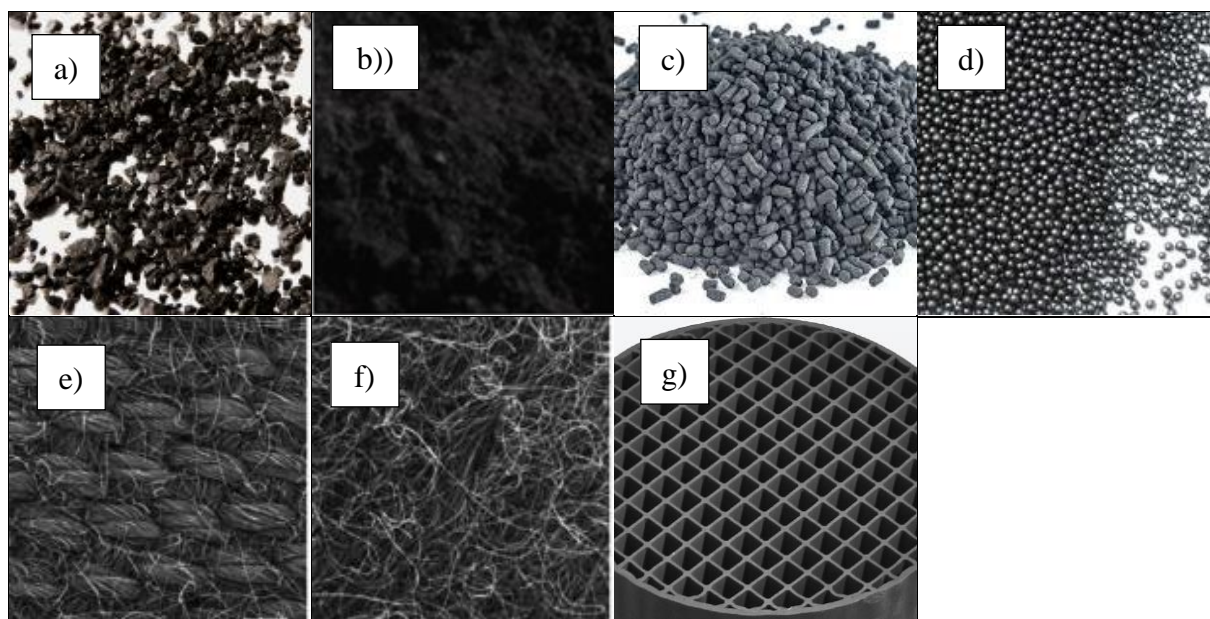
W celu uzyskania pożądanego produktu surowce muszą zostać poddane procesowi aktywacji. Najczęściej węgle aktywne uzyskuje się poprzez aktywację fizyczną, która składa się z dwóch etapów: karbonizacji surowca bogatego w węgiel, a następnie aktywacji właściwej poprzez zgazowanie parą wodną lub dwutlenkiem węgla [20, 21]. W przypadku węgla aktywnych pochodzenia bitumicznego surowiec poddaje się przed karbonizacją procesowi reaglomeracji. Polega on na rozdrobnieniu materiału do postaci pyłu, a następnie

jego wymieszaniu z lepiszczem i sklejeniu. Ma to na celu ujednoczenie właściwości fizycznych i mechanicznych produktu.

Komercyjne węgle aktywne dostępne są w różnych postaciach i rozmiarach, zależnie od ich przeznaczenia. Można wyróżnić:

- granulowane węgle aktywne (GAC),
- sproszkowane węgle aktywne (PAC),
- ekstrudowane węgle aktywne (EAC),
- sferyczne węgle aktywne (BAC),
- tkaniny z węgli aktywnych (ACFC),
- filce z węgli aktywnych (ACFF),
- węgle aktywne w postaci monolitów (ACM).

Różne postacie węgla aktywnego przedstawiono na ryc. 2.



Ryc. 2. Węgiel aktywny w postaci: a) granulowanej [22]; b) sproszkowanej [23]; c) ekstrudowanej [24]; d) sferycznej [25]; e) tkaniny [26]; f) filcu [26]; g) monolitu [27].

Węgiel aktywny dobrze sprawdza się w procesach adsorpcji w fazie gazowej w temperaturze otoczenia, w szczególności w przypadku adsorpcji LZO o masie cząsteczkowej od 40 do 150 g/mol.

REGENERACJA ZŁOŻA WĘGLOWEGO

W przemyśle dąży się do oczyszczania powietrza w sposób ciągły. Jednak w trakcie trwania procesu pojemność adsorpcyjna węgla aktywnego stopniowo maleje, zmniejszając jego zdolność do usuwania par związków z powietrza. W celu zapewnienia stałej, wysokiej skuteczności oczyszczania strumienia gazu, proces przerywa się wraz z osiągnięciem punktu przebicia. O przebiciu złoża mówi się, gdy stężenie par związku w oczyszczonym strumieniu wyniesie 5% wartości stężenia wlotowego. Złoże takie musi zostać poddane

regeneracji lub zastąpione świeżym adsorbentem. W tym drugim przypadku zużyty węgiel aktywny stanowi odpad niebezpieczny i należy go zutylizować [5, 19].

Idealny proces regeneracji powinien przywrócić pierwotną pojemność adsorpcyjną złoża. Jednak w praktyce pewna reszkowa zawartość adsorbentu pozostaje w adsorbencie, co odpowiada warunkom równowagi po zakończeniu procesu regeneracji. Zdolność adsorpcyjna zregenerowanego adsorbentu jest zatem niższa niż w przypadku świeżego złoża. Jest to powodem skrócenia czasu adsorpcji w kolejnych cyklach [19].

Pojemność złoża węglowego jest charakteryzowana poprzez izotermy opisujące równowagę adsorpcji w danej temperaturze, dlatego w celu usunięcia zaadsorbowanych związków z jego powierzchni należy zmienić warunki procesu: temperaturę lub ciśnienie [1, 19]. W pracy omówiono metody regeneracji węgla aktywnego po adsorpcji LZO, są to metody: próżniowe, termiczne i elektrotermiczne.

Desorpcja próżniowa

W przypadku desorpcji próżniowej słabe oddziaływania pomiędzy adsorbentem a adsorbentem są przerywane przez zmniejszenie ciśnienia wewnątrz kolumny ze złożem nieruchomym. Technika ta jest stosowana głównie w procesach adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA (ang. *pressure swing adsorption*) oraz VSA (ang. *vacuum swing adsorption*), które różnią się ciśnieniem pracy. Cykl adsorpcyjno-desorpcyjny w tych procesach można podzielić na dwa etapy:

- wzrost ciśnienia gazu i adsorpcja związków na złożu,
- obniżenie ciśnienia i desorpcja zanieczyszczeń.

Kolumny w procesach PSA i VSA pracują zwykle przy ciśnieniach odpowiednio 1 i 10 barów dla pierwszego etapu oraz 0,05 i 1 bar w etapie drugim. Po zakończeniu cyklu złoże jest gotowe do ponownego wykorzystania. Wartości, do jakich należy obniżyć ciśnienie w drugim etapie, ściśle zależą od wybranego układu adsorbent–adsorbat [28]. Niekiedy w celu zdesorbowania zatrzymanego związku konieczne jest zastosowanie bardzo niskich ciśnień. Jednakże osiągnięcie i utrzymanie wymaganej próżni jest procesem energochłonnym, a co za tym idzie jego koszt jest wysoki [29, 30].

Desorpcja termiczna konwekcyjna

Regeneracja złóż węglowych w metodach termicznych polega na dostarczeniu do złoża energii cieplnej wraz z gorącym inertnym strumieniem. Ilość energii powinna być większa od ciepła parowania adsorbentu w celu przzerwania słabych wiązań adsorbent–adsorbat bez rozkładu związku. Metody te są powszechnie stosowane do regeneracji adsorbentów nasyconych LZO. Wśród nich można wyróżnić trzy podstawowe techniki, które różnią się od siebie głównie sposobem dostarczania ciepła. Są to metody:

- wykorzystujące gorące gazy obojętne (spaliny lub powietrze),
- wykorzystujące parę wodną o temperaturze w zakresie 100–135°C [7].

Należy pamiętać, że ogrzewanie adsorbentu, a także późniejsza desorpcja termiczna adsorbatów może powodować zmiany w strukturze porowatej materiałów. Powierzchnia właściwa i objętość mikroporów zwykle zmniejszają się po kilku lub kilkunastu cyklach

regeneracji. Jest to związane z blokowaniem fragmentów struktury mikroporowatej przez osadzające się pozostałości węglowe będące produktami rozkładu części adsorbentu [31]. Zwęglenia te zawężają przekrój porów, przez co zmianie ulega pojemność adsorpcyjna złoża, szczególnie w przypadku adsorpcji dużych cząsteczek [32]. Utrata masy jest również jedną z konsekwencji postępującego niszczenia struktury adsorbentu. Straty te nie przekraczają zwykle 10%, jednak w przypadku stosowania regeneracji mikrofalowej mogą one osiągać wartości nawet 16–17% podczas tylko jednego cyklu [33].

Ogrzewanie gorącym gazem inertym

Regeneracja gorącym gazem obojętnym jest najstarszą metodą regeneracji adsorbentów, podczas której nasycone złoża przedmuchiwane jest gorącym strumieniem azotu, helu, argonu lub innych gazów inertych. Strumień gazu nie tylko ogrzewa adsorbent, lecz jednocześnie usuwa zdesorbowane związki na zewnątrz instalacji adsorpcyjnej. W metodzie tej temperatura, do której ogrzewa się złożo, zazwyczaj nie przekracza 300°C. Prowadzenie desorpcji w wyższych temperaturach rzędu 700–800°C może prowadzić do rozkładu i zwęglenia adsorbentu [34].

Podstawowymi parametrami pozwalającymi na kontrolę procesu regeneracji termicznej są temperatura i wielkość strumienia gazu obojętnego oraz czas trwania desorpcji. Zwiększenie wielkości przepływu gazu wpływa na skrócenie czasu kontaktu między cząsteczkami gazu a złożem węgla aktywnego. Czas ten ma istotny wpływ na proces regeneracji, ponieważ w tej technice desorpcja jest kontrolowana głównie przez dyfuzję powierzchniową [35]. Dla określonej długości złoża stosowanie większych strumieni gazu ogrzewającego prowadzi do skrócenia czasu trwania desorpcji [34]. Aby ustalić optymalny stosunek pomiędzy strumieniem gazu a czasem desorpcji, należy wziąć pod uwagę pewne ograniczenia. Po pierwsze, czas desorpcji nie może być zbyt krótki. Za wczesne przerwanie procesu może skutkować niedostatecznym zregenerowaniem złoża [35]. Nie należy również nadmiernie zawiązać czasu kontaktu gazu i adsorbentu, ponieważ zwiększa to straty ciepła do otoczenia, a co za tym idzie zwiększa koszty ruchowe instalacji. Zastosowanie wyższej temperatury gazu desorbującego pozwala na zmniejszenie zarówno jego zużycia, jak i czasu desorpcji [34, 35]. Ogrzewanie złoża zachodzi szybciej, a desorpcja biegnie bardziej dynamicznie. Kontrolowane na wyjściu z instalacji stężenie adsorbentu będzie wyższe, co ułatwi jego późniejsze odzyskanie. Krzywe stężenia będą ostrzejsze, a stężenie adsorbentu na wyjściu wyższe, co ułatwi jego odzyskanie.

Ogrzewanie parą wodną

Gazy inertyne wykorzystywane w tradycyjnej metodzie termicznej mogą zostać zastąpione parą wodną. Głównym powodem wykorzystywania pary wodnej zamiast gazów inertych jest jej większa pojemność cieplna, co pozwala na prowadzenie procesu przy niższych wielkościach przepływu gazu. Podczas kontaktu gorącej pary wodnej z powierzchnią zimnego złoża następuje jej częściowe wykraplanie, które jest procesem egzotermicznym. Ciepło kondensacji wody dodatkowo podgrzewa złożo adsorbentu. Obecność kropli na powierzchni adsorbentu węglowego prowadzi do adsorpcji wody, która intensyfikuje desorpcję

związków organicznych. Wadą powyższej metody jest jednak późniejszy spadek pojemności adsorpcyjnej wilgotnego złoża węglowego [36]. Wilgoć pozostała po desorpcji konkuruje z parami rozpuszczalników przeznaczonych do zaadsorbowania [37]. W celu zminimalizowania niekorzystnego wpływu pary wodnej na proces adsorpcji można zastosować [37, 38]:

- osuszenie zregenerowanego węgla aktywnego gorącym gazem obojętnym lub gorącym powietrzem,
- suszenie zregenerowanego złoża powietrzem,
- podgrzanie złoża przed desorpcją przez ogrzewanie elektryczne,
- umieszczenie adsorbentu na szczycie kolumny, w celu uniknięcia zalewania złoża skroploną wodą.

Desorpcja elektrotermiczna

Do szeroko stosowanych sposobów ogrzewania złoża węglowego metodą elektrotermiczną zalicza się ogrzewanie indukcyjne, mikrofalowe i rezystancyjne. Regeneracja polega na pośredniej (ogrzewanie mikrofalowe) lub bezpośredniej (ogrzewanie indukcyjne i rezystancyjne) konwersji energii prądu elektrycznego w ciepło. Wydzielenie ciepła zachodzi w całej objętości złoża, które działa jak element grzewczy.

Metoda ta może być stosowana do adsorbentów o określonych właściwościach fizycznych, w zależności od zastosowanej techniki. Możliwość zastosowania ogrzewania mikrofalowego wymaga, aby złożo adsorbentu w odpowiednim stopniu absorbowało promieniowanie mikrofalowe. Stosowanie metody indukcyjnej i rezystancyjnej możliwe jest wtedy, gdy adsorbent przewodzi prąd elektryczny.

Ogrzewanie indukcyjne

Technika regeneracji indukcyjnej bazuje na dwóch zjawiskach fizycznych, którymi są indukcja elektromagnetyczna oraz efekt Joule'a [39]. Metodę tę odróżniają od metod konwencjonalnych następujące cechy:

- brak kontaktu regenerowanego złoża ze źródłem ciepła,
- wysoka sprawność energetyczna,
- łatwość sterowania,
- większe bezpieczeństwo [40].

Głównym elementem aparatury do desorpcji indukcyjnej jest cewka nawinięta na kolumnę ze złożem adsorbentu oraz generator prądu wysokich częstotliwości. Wymagana częstotliwość prądu jest właściwością indywidualną dla wybranego układu adsorbat–adsorbent, jak również zależy od parametrów takich jak liczba zwojów cewki czy zastosowany w układzie kondensator. Najczęściej stosuje się częstotliwości prądu rzędu od kilku do kilkunastu MHz. Przepływ prądu przez cewkę indukuje ruch elektronów wewnątrz złoża, które ogrzewane są w następstwie efektu Joule'a [39, 40].

Zaletą ogrzewania indukcyjnego jest wyższa niż w przypadku klasycznych metod termicznych szybkość ogrzewania złoża oraz możliwość kontrolowania procesu poprzez

zmianę parametrów prądu przepływającego przez cewkę. Istotną wadą jest nagrzewanie się cewki w trakcie trwania procesu, dlatego konieczne jest jej schładzanie wodą lub olejem. Zastosowanie takiego rozwiązania wymaga pracy pompy zapewniającej cyrkulację cieczy chłodzącej [40].

Ogrzewanie mikrofalowe

Jednym ze sposobów alternatywnych regeneracji adsorbentów węglowych jest zastosowanie fal elektromagnetycznych. W tej metodzie źródłem energii niezbędnej do desorpcji LZO jest promieniowanie elektromagnetyczne o częstotliwości od 300 MHz do 30 GHz. Energia mikrofalowa indukuje ruch cząsteczek, powodując, że adsorbent poddany jej działaniu zostaje bezpośrednio podgrzany. Zjawisko to zapewnia szybkie i jednorodne ogrzewanie złoża, którego temperatura regulowana jest poprzez zmianę przyłożonej mocy [41, 42]. Możliwość stosowania ogrzewania mikrofalowego silnie zależy zarówno od właściwości elektromagnetycznych adsorbentu, jak i adsorbentu. Nasycone złożo może wykazywać inne zachowanie dielektryczne niż złożo świeże. Cząsteczki zaadsorbowanego związku chemicznego mogą pochłaniać energię mikrofalową [43], a nasycone obszary złoża mogą osiągać temperatury wyższe niż strefy niewykorzystane. Fakt ten jest przyczyną występowania miejscowych przegrzań adsorbentu. Również masa zastosowanego złoża i ilość zaadsorbowanej wilgoci mają wpływ na skuteczność ogrzewania mikrofalowego. Adsorbent musi mieć wystarczającą masę, aby pochłonąć całą energię mikrofalową niezbędną do desorpcji zanieczyszczenia, a obecność wilgoci utrudnia ogrzewanie układu [42].

W rozwiązaniach przemysłowych adsorbenty najczęściej regenerowane są w temperaturach poniżej 500–600°C. Regeneracja za pomocą mikrofal jest znacznie szybsza niż tradycyjna regeneracja termiczna. Wysokie stopnie desorpcji związków organicznych osiągane są w czasie od 5 do 30 min [43]. Metoda regeneracji mikrofalowej pozwala na zaoszczędzenie znacznych ilości energii w stosunku do innych metod elektrotermicznych i termicznych.

Wadą powyższej metody jest fakt, że zastosowanie mikrofal wpływa bezpośrednio na strukturę porowatą złoża węglowego. Badania przeprowadzone na adsorbentach poddanych kilku kolejnym cyklom regeneracji mikrofalowej wskazują na zmniejszenie ilości mikroporów i spadek pojemności adsorpcyjnej. Jest to następstwem rozkładu adsorbentu spowodowanym przez promieniowanie mikrofalowe i powstawaniem zwęgla na powierzchni adsorbentu.

Ogrzewanie rezystancyjne

W metodzie tej adsorbent umieszczony jest pomiędzy dwiema elektrodami podłączonymi do źródła zasilania. Przez złożo przepuszczany jest prąd elektryczny o niskim napięciu [44]. Regeneracja jest wynikiem bezpośredniej konwersji energii elektrycznej w ciepło Joule'a, która zachodzi w całej objętości złoża działającego jak element grzejny. Jednocześnie przez złożo adsorbentu przepływa mały strumień gazu obojętnego służący do wymywania

zdesorbowanego związku. Ilość wydzielonego ciepła może być wyznaczona zgodnie z prawem Joule'a-Lorenza:

$$Q = R \cdot I^2 \cdot t \quad (1)$$

gdzie:

R – rezystancja złoża [Ω],

I – natężenie prądu przepływającego przez złożo [A],

t – czas przepływu prądu [s].

Z równania 2 wynika, że ilość ciepła generowanego w następstwie efektu Joule'a, zależy od parametrów nastawnych procesu – natężenia i czasu przepływu prądu elektrycznego oraz od właściwości elektrycznych adsorbentu. Rezystancja materiału przewodzącego definiowana jest jako:

$$R = \left(\frac{\rho}{e}\right) \cdot \left(\frac{L}{l}\right) \quad (2)$$

gdzie:

ρ – rezystywność materiału [Ωm],

e – grubość adsorbentu [m],

L – długość adsorbentu [m],

l – szerokość adsorbentu [m].

Rezystywność elektryczna węgla aktywnych zależy od użytych prekursorów oraz od metody aktywacji [45]. Wysoka temperatura aktywacji wpływa na zwiększenie rezystywności [45]. Rezystywność zmienia się również w zależności od temperatury i nasycenia złoża:

- zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury materiału przewodzącego [46],
- wzrasta wraz z postępującą desorpcją adsorbentu [47].

Zaletą regeneracji złoża metodą rezystancyjną bezpośrednią jest łatwość w kontrolowaniu procesu za pomocą przyłożonego napięcia oraz natężenia prądu elektrycznego. Szybkość desorpcji wzrasta, gdy stosowane są wysokie natężenia prądu elektrycznego. Zwiększa się również wielkość strumienia zdesorbowanego związku [45]. Krótkie, intensywne cykle są bardziej skuteczne niż cykle trwające dłuższy czas. Prąd elektryczny można również wykorzystać do wstępnego podgrzania układu zanim zostanie doprowadzony do niego gaz wymywający. Może to ułatwić separację desorbowanego zanieczyszczenia przez skumulowanie jego ilości w strumieniu gazu.

W porównaniu z konwencjonalnymi metodami termicznymi czas desorpcji w metodzie rezystancyjnej jest znacznie krótszy z powodu szybszego nagrzewania złoża adsorbentu [45–47]. Ponadto proces nie jest ograniczony pojemnością cieplną gazu ani szybkością przenikania ciepła między gazem a ciałem stałym. Skutkuje to wysokim uzyskiwanym stopniem desorpcji często przekraczającym 80%. Metoda najlepiej nadaje się do usuwania wysoce lotnych adsorbatów, jak np. aceton, toluen.

Ograniczeniem metody rezystancyjnej są trudności występujące podczas regeneracji tradycyjnych złóż węgla aktywnego w postaci granulowanej (GAC) i pylistej (PAC). Niejednorodność usypanego złoża, występowanie pustych przestrzeni oraz trudności w zapewnieniu dobrego kontaktu między ziarnami adsorbentu a elektrodami znacznie utrudniają osiągnięcie jednolitej temperatury złoża [47]. Z tego powodu niewiele badań

prowadzonych jest dla ziół sypkich, a metoda jest popularna w przypadku zwartych adsorbentów węglowych w postaci tkanin (ACFC), monolitów i innych, jak np. grafit porowaty (PGC).

Badania własne regeneracji złoża metodą rezystancyjną przeprowadzono dla złoża węgla aktywnego Supersorbon K40 (SK40) nasyconego parami propan-2-olu. Jego właściwości zestawiono w tabeli 1.

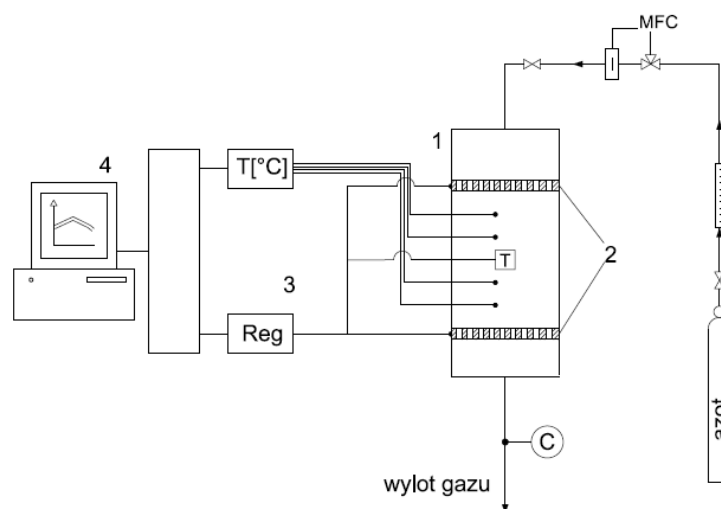
Tabela 1. Właściwości węgla aktywnego Supersorbon K40 [48]

| Właściwość | Wartość |
|---------------------------|------------------------|
| Średnica ziarna | 4 mm |
| Powierzchnia właściwa BET | 1100 m ² /g |
| Gęstość usypowa | 430 kg/m ³ |

Substancją adsorbowaną był propan-2-ol (IPA) o czystości analitycznej 99,7% (Chempur, Polska). Alkohol ten jest przedstawicielem grupy lotnych związków organicznych. IPA miesza się bez ograniczeń z wodą oraz większością rozpuszczalników organicznych, a jego pary tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową w zakresie od 2,2% do 10,9% obj. [49]. W przemyśle propan-2-ol stosowany jest jako półprodukt w wielu reakcjach chemicznych, rozpuszczalnik, środek przeciwmrozowy, czyszczący i odkażający.

Aparatura i metodyka pomiarów

Badania przeprowadzono w instalacji adsorpcyjnej, której głównym elementem była szklana kolumna o średnicy wewnętrznej 0,042 m z nieruchomym złożem węgla aktywnego o wysokości 0,16 m. Schemat ideowy instalacji przedstawiono na ryc. 3. Złoże adsorbentu umieszczono pomiędzy dwiema miedzianymi elektrodami podłączonymi do źródła zasilania.



Ryc. 3. Schemat instalacji doświadczalnej do regeneracji złoża metodą bezpośredniego ogrzewania rezystancyjnego: 1 – kolumna adsorpcyjna; 2 – elektrody miedziane; 3 – regulator; 4 – komputer; T – czujnik temperatury; C – punkt poboru próbki

Proces prowadzono przy stałym napięciu. Temperaturę złoża węgla aktywnego kontrolowano za pomocą czujnika Pt100 sprzężonego z termoregulatorem. Do rejestracji danych eksperymentalnych posłużyło oprogramowanie DASYLab (National Instruments, Irlandia) z częstotliwością próbkowania 1 s.

Przeprowadzono serie cykli adsorpcyjno-regeneracyjnych. W etapie adsorpcji w kolumnie ze złożem stałym oczyszczano strumień powietrza zawierający pary IPA o określonych stężeniach C_0 wynoszących od 2 do 11 g/m³. W pełni nasycony adsorbent regenerowano elektrotermicznie metodą bezpośredniego ogrzewania rezystancyjnego. Eksperymenty przeprowadzono w następującym zakresie zmienności parametrów roboczych: napięcie 14 lub 19 V, natężenie przepływu azotu 0,06 m³/h oraz temperatura złoża 120°C.

Po zakończeniu każdego z etapów adsorpcji oraz regeneracji ważono kolumnę adsorpcyjną. Badanie przeprowadzono w temperaturze otoczenia (25 ±1°C). Do oznaczania stężenia propan-2-olu na wylocie z kolumny używano chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID (model 8610C, producent SRI Instruments, USA).

Przydatność metody bezpośredniego ogrzewania rezystancyjnego do regeneracji układu IPA – Supersorbon K40 oceniono na podstawie analizy obliczonych wartości stopnia desorpcji i stopnia regeneracji oraz porównania ich z danymi dostępnymi w literaturze.

Stopień desorpcji i stopień regeneracji

Stopień desorpcji η_{DES} zdefiniowano jako stosunek masy substancji zdesorbowanej m_{DES} (g) do masy substancji zaadsorbowanej m_{ADS} [g] [19]:

$$\eta_{DES} = \frac{m_{DES}}{m_{ADS}} \quad (3)$$

Stopień regeneracji η_{REG} obliczono jako iloraz pojemności adsorpcyjnej złoża poddanego regeneracji q_{REG} [kg/kg] do pierwotnej pojemności adsorpcyjnej materiału $q_{oryginalna}$ [kg/kg] [19]:

$$\eta_{REG} = \frac{q_{REG}}{q_{oryginalna}} \quad (4)$$

Uzyskane wartości stopnia desorpcji oraz stopnia regeneracji porównano z danymi dostępnymi w literaturze dla metody elektrotermicznej (tab. 2).

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

| Typ adsorbentu | Adsorbat | Nasycenie [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 | 100 | 130 | ~60 | 95,4 | 95,5 |
| Monolit [47] | Toluen | 0,146 | b.d. | 4 | 49,7 | 139 | 80 | 90 | b. d. |
| GAC [50] | Bromometan | ~0,100 | b.d. | 6 | 100 | 150 | 55 | b.d. | 89 |
| PGC [51] | Benzen | 0,096 | 3 | b. d. | 18 | b.d. | 20 | b.d. | 96 |

b.d. – brak danych

Uzyskane w metodzie ogrzewania rezystancyjnej wartości stopnia desorpcji i regeneracji są wyższe lub porównywalne z wynikami otrzymanymi innymi metodami elektrotermicznymi.

Świadczy to o wysokiej skuteczności ogrzewania rezystancyjnego w celu regeneracji złoża węgla granulowanego.

Tabela 3. Porównanie stopnia desorpcji dla różnych typów GAC nasyconych parami IPA

| Węgiel aktywny | Adsorbat | Nasycenie (g/g) | Napięcie (V) | Temperatura (°C) | Czas (min) | η_{DES} (%) |
|-------------------------------------|-------------|-----------------|--------------|------------------|------------|------------------|
| SK40 dośw. | propan-2-ol | 0,20 | 15 | 130 | ~60 | 92,1 |
| BPL 4x6 [53] | propan-2-ol | 0,20 | 17,5 | 130 | ~50 | 93,7 |
| BPL 4x6 BPL 6x16 (9 : 1) [52] | propan-2-ol | 0,21 | 18 | 130 | ~30 | 98,9 |

W celu bezpośredniego porównania skuteczności metody rezystancyjnej do regeneracji węgla Supersorbon K40 porównano ze sobą prowadzone obecnie badania z uzyskanymi wcześniej dla układu BP°L-IPA [52]. Wyższe wartości stopnia desorpcji w przypadku układu BPL 4 × 6 – IPA oraz mieszaniny węgla BPL 4 × 6 i BPL 6 × 16 – IPA mogą być spowodowane zastosowaniem wyższego napięcia prądu elektrycznego oraz lepszym dopasowaniem granul węgla BPL do elektrody. Jednakże uzyskane wyniki świadczą o użyteczności metody bezpośredniego ogrzewania rezystancyjnego do regeneracji złoża węgla aktywnego Supersorbon K40.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Ze względu na swoje właściwości adsorbujące węgle aktywne są szeroko stosowane w oczyszczaniu strumieni gazów z par związków organicznych. Ciągłe gromadzenie się adsorbentu na powierzchni węgla stopniowo zmniejsza jego zdolność adsorpcyjną. W celu przywrócenia pierwotnej pojemności adsorpcyjnej złoża należy poddać regeneracji. Regeneracja powinna pozwolić na całkowite usunięcie z powietrza, a następnie odzysk zaadsorbowanych związków. Ponadto nie powinna ona powodować uszkodzeń wewnętrznej porowatej struktury adsorbentu. Znaczenie regeneracji znajduje odzwierciedlenie w ilości badań dotyczących tego tematu.

Metody regeneracji złoża węgla aktywnego po adsorpcji z fazy gazowej możemy podzielić na trzy główne grupy: desorpcja próżniowa, klasyczne metody termiczne i metody elektrotermiczne. Wśród technik termicznych wyróżniamy desorpcję gorącym gazem obojętnym oraz desorpcję parą niskotemperaturową, a w przypadku metod elektrotermicznych ogrzewanie rezystancyjne, indukcyjne oraz mikrofalowe. Metody elektrotermiczne stanowią alternatywę dla klasycznych metod termicznych. Cechują się one większą szybkością przy zachowaniu wysokiej wydajności, jednak wymagają specyficznych właściwości elektrycznych adsorbentu.

Do regeneracji złoża węgla aktywnego Supersorbon K40 nasyconego parami propan-2-olu można z powodzeniem stosować metodę bezpośredniego ogrzewania rezystancyjnego. Uzyskane wartości stopnia desorpcji oraz regeneracji są porównywalne z danymi literaturowymi dla metod elektrotermicznych. Wyższe wartości współczynnika desorpcji (95,4%) oraz regeneracji (92,3%) uzyskano dla cykli prowadzonych przy napięciu 20 V. Dla

napięcia 15 V wynosiły one odpowiednio 92,1 i 92,3%. Wyniki te są wyższe niż wartości przedstawiane w literaturze dla innych metod elektrotermicznych.

LITERATURA

- [1] Khan F.I., Ghoshal A.K. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Preven. Process Ind.* 2000, 13, 527–545.
- [2] Knops-Gerrits P. Catalytic treatment techniques for the control of VOC emissions. *Mat. konferencyjne Application of an RTO to RCO Retrofit to Reduce Fuel Costs and Maintain VOC Destruction Efficiency in an Application for the Automotive Bumper Molding Process*, 2004.
- [3] Moretti E.C. Reduce VOC and HAP Emissions. *CEP Magazine* 2002, 6, 30–40.
- [4] Sarbak Z. *Adsorpcja i adsorbenty. Teoria i zastosowanie*. Poznań: Wydaw. Nauk. UAM, 2000.
- [5] Paderewski M.L. *Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej*. Warszawa: WNT, 1999.
- [6] Bejan A., Kraus A. *Heat transfer handbook*. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [7] Bathen D., Breitbach M. *Einführung in die Adsorptionstechnik*. W: *Adsorptionstechnik*. Berlin: Springer Verlag, 2001.
- [8] Cheremisinoff N.P. *Pollution control handbook for oil and gas engineering*. Hoboken: New Jersey, 2016.
- [9] Ustawa z dnia 8 sierpnia 2016 r. w sprawie ograniczenia emisji lotnych związków organicznych zawartych w niektórych farbach i lakierach przeznaczonych do malowania budynków i ich elementów wykończeniowych, wyposażeniowych oraz związanych z budynkami i tymi elementami konstrukcji oraz w mieszaninach do odnawiania pojazdów. *DzU* 2016, poz. 1353.
- [10] Takeuchi Y., Iwamoto H., Miyata N., Asano S., Harada M. Adsorption of 1-butanol and p-xylene vapor and their mixtures with high silica zeolites. *Sep. Technol.* 1995, 1, 23–34.
- [11] Tsai W.T., Chang C.Y. Lee, H.C. Adsorption of N,N-dimethylformamide vapour on activated carbon and hydrophobic zeolite. *Mat. konferencyjne Air and Waste Management Association*, 1996.
- [12] Deng S.G., Lin Y.S. Sulphur dioxide separation properties and thermal stability of hydrophobic zeolites. *In. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 4063.
- [13] Portal Polskiej Akademii Nauk – Studies of translational and rotational dynamics of molecules in zeolite cages, <https://www.ifj.edu.pl/dept/no3/nz32/dynam.php?lang=en> (dostęp: 7.05.2020).
- [14] Hussey F., Gupta A. Removal of VOCs from industrial process exhaust with carbon and zeolite adsorbents. *Mat. konferencyjne Air and Waste Management Association*, 1996.
- [15] Liu H. Porous polymeric resin for adsorbing low concentration of VOCs: Unveiling adsorption mechanism and effect of VOCs' molecular properties. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 228, 115755.
- [16] Fontanals N., Marcé R.M., Borrull F., Cormack P.A.G. Hypercrosslinked materials: preparation, characterisation and applications. *Polym. Chem.* 2015, 6, 7231–7244.
- [17] Jia L.J., Shi Q.Y., Xie S.Y., Long C. Effect of pre-adsorbed water in hydrophobic polymeric resin on adsorption equilibrium and breakthrough of 1,2-dichloroethane. *Adsorption* 2018, 3, 73–80.
- [18] Li L., Sun Z., Li H., Keener T.C. Effects of activated carbon surface properties on the adsorption of volatile organic compounds. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 2012, 10, 1196–1202.
- [19] Salvador F., Martin-Sanchez N., Sanchez-Hernandez R., Sanchez-Montero M.J., Izquierdo C. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part I: Thermal regeneration. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2015, 202, 259–276.
- [20] Broszura “Activated Carbon and its Applications”, Donau-Carbon GmbH, <https://www.donau-carbon.com/getattachment/76f78828-2139-496f-9b80-6b6b9bdc6acc/.aspx> (dostęp: 7.05.2020).
- [21] Broszura “Activated Carbon: Fundamentals and New Applications”, Cabot Carbon, <https://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon> (dostęp: 7.05.2020).

- [22] Portal dotyczący technik oczyszczania strumieni, https://www.tpomag.com/editorial/2014/01/product_focus_disinfection_wso (dostęp: 7.05.2020).
- [23] Węgle aktywne DESOTEC, <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-academy/powder-activated-carbon-pac> (dostęp: 7.05.2020).
- [24] Portal eksportera Skylark, <https://www.exportersindia.com/srm-agencies/granular-activated-carbon-gac-2820089.htm> (dostęp: 7.05.2020).
- [25] Węgle aktywne Kureha, <http://www.kureha.com/pdfs/Kureha-BAC-Bead-Activated-Carbon.pdf> (dostęp: 7.05.2020).
- [26] Balanay J.A., Lungu C.T. Morphologic and surface characterization of different types of activated carbon fibres. *Adsorp. Sci. Technol.* 2012, 4, 355–368.
- [27] Dystrybutor katalizatorów monolitowych, <http://appliedcatalysts.com/product-overview/activated-carbon/> (dostęp: 7.05.2020).
- [28] Gales L., Mendes A., Costa C. Recovery of acetone, ethyl acetate and ethanol by thermal pressure swing adsorption. *Chem. Eng. Sci.* 2003, 23–24, 5279–5289.
- [29] Thiruvengkatachari R., Su S., Yu X.X., Bae J.S. Application of carbon fibre composites to CO₂ capture from flue gas. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2013, 13, 191–200.
- [30] Plaza M.G., García S., Rubiera F., Pis J.J., Pevida C. Post-combustion CO₂ capture with a commercial activated carbon: Comparison of different regeneration strategies. *Chem. Eng. J.* 2010, 1–2, 41–47.
- [31] Çalışkan E., Bermúdez J.M., Parra J.B., Menéndez J.A., Mahramanlioglu M., Ania C.O. Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom. *J. Environ. Man.* 2012, 102, 134–140.
- [32] Ania C.O., Parra J.B., Menéndez J.A., Pis J.J. Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2005, 85, 7–15.
- [33] Fang C.S., Lai P.M. Microwave regeneration of spent powder activated carbon. *Chem. Eng. Comm.* 1996, 147, 17–27.
- [34] Ramalingam S.G., Pré P., Giraudet S., Le Coq L., Le Cloirec P., Baudouin O., Déchelotte S. Recovery comparisons – Hot nitrogen Vs steam regeneration of toxic dichloromethane from activated carbon beds in oil sands process. *J. Hazard. Mat.* 2012, 205–206, 222–228.
- [35] Martínez de Yuso A., Izquierdo M.T., Valenciano R., Rubio B. Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. *Fuel Process. Technol.* 2013, 110, 1–7.
- [36] Gu J., Bart H.J. Heat and mass transfer in steam desorption of an activated carbon adsorber. *Int. Commun. Heat Mass* 2005, 32, 296–304.
- [37] Scamehorn J.F. Removal of vinyl chloride from gaseous streams by adsorption on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1979, 18, 210–217.
- [38] Gu J., Faqir N.M., Bart H.J. Drying of an activated carbon column after steam regeneration. *Chem. Eng. Technol.* 1999, 22, 859–864.
- [39] Witkiewicz K., Nastaj J., Moskal F. Mathematical modeling of electrothermal regeneration of modified carbonaceous adsorbent bed in inductively heated column. *Chem. Eng. Proc. Proc. Intensif.* 2017, 121, 111–124.
- [40] Mocho P., Bourhis J.Ch., Le Cloirec P. Heating activated carbon by electromagnetic induction. *Carbon* 1996, 34, 851–856.
- [41] Zhang L.Q., Jiang H.T., Ma C.Y., Yong D. Microwave regeneration characteristics of activated carbon for flue gas desulfurization. *J. Fuel Chem. Technol.* 2012, 40, 1366–1371.
- [42] Liu X., Quan X., Bo L., Chen S., Zhao Y. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Carbon* 2004, 42, 415–422.

- [43] Kong Y., Cha C.Y. Reduction of NO_x adsorbed on char with microwave energy. *Carbon* 1996, 34, 1035–1040.
- [44] Le Cloirec P. Adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption of volatile organic compound (VOCs): A specific review. *Chin. J. Chem. Eng.* 2012, 20, 461–468.
- [45] Subrenat A., Baléo J.N., Le Cloirec P., Blanc P.E. Electrical behaviour of activated carbon cloth heated by the joule effect: desorption application. *Carbon* 2001, 39, 707–716.
- [46] Grande C.A., Rodrigues A.E. Electric Swing Adsorption for CO₂ removal from flue gases. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2008, 2, 194–202.
- [47] Yu F.D., Luo L., Grévilot G. Electrothermal swing adsorption of toluene on an activated carbon monolith: Experiments and parametric theoretical study. *Chem. Eng. Proc. Proc. Intensif.* 2007, 46, 70–81.
- [48] Karta charakterystyki węgla aktywnego Supersorbon K40, <https://www.donau-carbon-us.com/Products-Solutions/Aktivkohle/Produktubersicht/Supersorbon%C2%AE> (dostęp: 7.05.2020).
- [49] Yaws C.L. *Yaws' Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds.* Knovel, 2003.
- [50] Snyder J.D., Leesch J.G. Methyl bromide recovery on activated carbon with repeated adsorption and electrothermal regeneration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 2925–2933.
- [51] 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.* 2012, 46, 12648–12654.
- [52] Downarowicz D., Kowalski K. Electrothermal regeneration of BPL activated carbon: possibilities for improvement of process efficiency. *Chem. Pap.* 2020, 74, 1945–1956.

Aktywność powierzchniowa wodnych roztworów herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym

Aleksandra Kraśkiewicz, Marta Wojcieszak^{}, Katarzyna Materna,
Daria Czuryżkiewicz, Tomasz Rzemieniecki, Damian Krystian Kaczmarek,
Michał Niemczak*

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

Grupą związków, która jest interesującym obiektem badań, są ciecze jonowe wykazujące aktywność powierzchniową (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs). Podobnie jak powszechnie znane związki powierzchniowo czynne mają one fragment hydrofobowy (tzw. ogon) oraz hydrofilowy (tzw. główkę) [1, 2]. Celem badań było określenie aktywności powierzchniowej wodnych roztworów wybranych herbicydowych cieczy jonowych z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym. Wpływ budowy kationu na aktywność powierzchniową cieczy jonowej wyznaczono na podstawie pomiarów kątów zwilżania i napięć powierzchniowych. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono parametry takie jak: krytyczne stężenie micelowania (CMC), sprawność (pC_{20}) oraz efektywność (Γ_{CMC}) obniżania napięcia międzyfazowego.

WPROWADZENIE

Związki powierzchniowo czynne (ZPC), nazywane inaczej surfaktantami, są to m.in. sole, z którymi człowiek ma styczność każdego dnia. Mają one charakterystyczną budowę chemiczną, która sprawia, że wyróżniają się wieloma właściwościami użytkowymi, co z kolei przekłada się na ich powszechność. Każda cząsteczka związku powierzchniowo czynnego ma dwa fragmenty charakteryzujące się odmiennym powinowactwem do rozpuszczalników polarnych. Innymi słowy, zawierają one część hydrofilową (tzw. główkę) oraz hydrofobową (tzw. ogonek). Ugrupowanie hydrofobowe nie ma powinowactwa do wody, ale w zamian za to bardzo dobrze rozpuszcza się w olejach i innych niepolarnych cieczach. Zazwyczaj jest nim węglowodorowy łańcuch, w którym ilość atomów węgla zawiera się w przedziale od 8 do 18. Część hydrofilowa odpowiada za rozpuszczanie ZPC w wodzie.

Zwykle fragment ten ma charakter soli organicznej rozpuszczalnej w wodzie, lecz zdarzają się grupy hydrofilowe nietworzące tego typu związków. Część hydrofilowa w surfaktantach klasycznych to zwykle reszta kwasowa lub zasadowa [1].

Obecnie chwasty najczęściej usuwa się metodami chemicznymi, które opierają się na używaniu fitotoksycznych substancji chemicznych. Preparaty wykorzystywane do niszczenia niepożądanych roślin nazywa się herbicydami. Przy zbyt częstym i nadmiernym stosowaniu chwasty uodparniają się na ich działanie. Skutkiem tego jest ciągle poszukiwanie nowych substancji chwastobójczych, które będą mieć dobre właściwości użytkowe, a przy tym nie będą stanowiły w dużym stopniu zagrożenia dla środowiska. Chemiczne usuwanie

^{*} Adres do korespondencji: Marta Wojcieszak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: marta.d.wojcieszak@doctorate.put.poznan.pl

niepożądaną roślinność ma swoje plusy, gdyż zwalcza dużą gamę chwastów, ale z drugiej strony może wywierać negatywny wpływ na przyrodę oraz niszczyć uprawy [3].

Przykładowe zalety płynące z wykorzystania chemicznej metody ochrony roślin są następujące [3]:

- zwalczanie chwastów w początkowym etapie rozwoju roślin uprawnych,
- bardzo dobra efektywność zwalczania niepożądanych roślin,
- produktywniejsze uprawy i lepsza jakość plonów,
- odchwaszczanie uprawy, gdy metody mechaniczne są ograniczone lub niemożliwe do zastosowania,
- niewielkie koszty odchwaszczenia w porównaniu z innymi metodami,
- redukcja, a nawet częściowa eliminacja mechanicznych zabiegów uprawy roślinności.

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, IL) to grupa związków, która ze względu na swoje rozmaite właściwości zyskała na popularności. Od prawie 20 lat rozwijane są nowe metody ich syntezy i możliwości zastosowań [4]. Cechą, która wyróżnia je na tle innych związków jonowych, jest to, że ich temperatura topnienia jest niższa niż 100°C [5]. Niektóre z IL mają wyjątkowe właściwości, dlatego należą do nowej klasy rozpuszczalników (tzw. *neoteric solvents*). Mają małą prężność par i dużą stabilność termiczną. Nie wszystkie związki z tej grupy zostały przebadane, lecz z przeanalizowanych dotychczas większość nie jest toksyczna. Ciecze jonowe stanowią dla wielu reakcji chemicznych środowisko procesu, jak i pełnią funkcję katalizatora [6]. Sole te w swojej strukturze posiadają kation mający charakter organiczny oraz anion, który może przyjmować charakter organiczny lub nieorganiczny. Grupą związków stanowiącą interesujący obiekt badań są ciecze jonowe wykazujące aktywność powierzchniową (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs). Jak powszechnie znane surfaktanty mają one budowę amfifilową. Taka struktura sprawia, że w wodzie cząsteczki SAILs organizują się w kuliste struktury nazywane micelami [1, 2].

Związki tego typu charakteryzują się następującymi cechami:

- są dobrymi rozpuszczalnikami substancji nieorganicznych i organicznych,
- mają bardzo szeroki zakres temperatur, w których występują w stanie ciekłym, a przy tym posiadają wysoką stabilność termiczną,
- mają wysoką polarność,
- są dobrymi przewodnikami elektrycznymi,
- nawet pod obniżonym ciśnieniem i przy podwyższonej temperaturze mają niską prężność par.

Trzecią generację cieczy jonowych stanowią związki chemiczne, które pomimo przydatnych właściwości fizykochemicznych charakteryzują się aktywnością biologiczną. Sole zaliczane do tej grupy wykazują działanie przeciwwzpalne, znieczulające, grzybobójcze i bakteriobójcze. Ten zespół związków w 2011 r. nazwano herbicydowymi cieczami jonowymi. Aby sól należała do tej grupy, musi mieć kation lub anion o działaniu herbicydowym.

W literaturze opisano związki z:

1. Anionem:

- 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym (MCPA),
- 2,4-dichlorofenoksyoctanowym (2,4-D),
- 4-chloro-2-metylofenoksypropionowym (MCP),
- 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowym (dikamba).

2. Kationem:

- amoniowym,
- imidazoliowym,
- pirydyniowym.

Obecnie wymogiem staje się synteza takich cieczy jonowych, których kation odpowiadałby za właściwości grzybobójcze i bakteriobójcze związku, natomiast anion za zdolność zwalczania chwastów. W porównaniu z wcześniej stosowanymi herbicydami pochodzącymi ze środowiska fenoksykwasów trzecia generacja cieczy jonowych odznacza się lepszą aktywnością herbicydową. Ponadto wyróżnia się małą prężnością par w temperaturze pokojowej, co czyni je bezpiecznymi dla rolników w trakcie opryskiwania pól uprawnych [7–9].

ODCZYNNIKI

Badano ciecze jonowe posiadające anion (2,4-dichlorofenoksy)octanowy i kationy amoniowe i morfoliniowe. Struktury przedstawiono w tabeli 1 i 2.

Tabela 1. Badane ciecze jonowe z kationem morfoliniowym

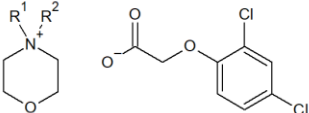
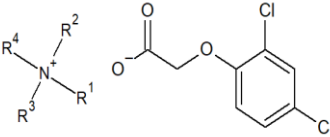
| Struktura | Nazwa związku | Skrót i masa molowa | Podstawniki |
|---|---|---------------------------------------|--|
|  | (2,4-dichlorofenoksy)octan 4-metylomorfoliniowy | [MeMor][2,4-D] M = 322,2 g/mol | R ¹ = H; R ² = CH ₃ |
| | (2,4-dichlorofenoksy)octan 4-decylo-4-etylomorfoliniowy | [DecEtMor][2,4-D] M = 476,54 g/mol | R ¹ = C ₂ H ₅ ; R ² = C ₁₀ H ₂₁ |
| | (2,4-dichlorofenoksy)octan 4,4-didecylomorfoliniowy | [Dec2Mor][2,4-D] M = 588,8 g/mol | R ¹ = C ₁₀ H ₂₁ ; R ² = C ₁₀ H ₂₁ |

Tabela 2. Badane ciecze jonowe z kationem amoniowym

| Struktura | Nazwa związku | Skrót i masa molowa | Podstawniki |
|---|---|--|--|
|  | 2,4-dichlorofenoksyoctan benzalkoniowy | [BA][2,4-D] M = 540,6 g/mol | R ¹ = C ₆ H ₅ -CH ₂ -; R ² = CH ₃ ; R ³ = C ₁₂ H ₂₅ , C ₁₄ H ₂₉ ; R ⁴ = CH ₃ |
| | 2,4-dichlorofenoksyoctan didecylo-dimetyloamoniowy | [DDA][2,4-D] M = 546,0 g/mol | R ¹ = C ₁₀ H ₂₁ ; R ² = CH ₃ ; R ³ = C ₁₀ H ₂₁ ; R ⁴ = CH ₃ |
| | 2,4-dichlorofenoksyoctan oleilo-bis(2-hydroksyetylo) metyloamoniowy | [ETHOQUAD O/12][2,4-D] M = 581,49 g/mol | R ¹ = H-O-CH ₂ -CH ₂ -; R ² = C ₁₂ H ₂₅ - C ₁₈ H ₃₇ ; R ³ = H-O-CH ₂ -CH ₂ -; R ⁴ = CH ₃ |

Przygotowanie roztworów

1. Sporządzenie w kolbie miarowej o pojemności 25 ml roztworu wyjściowego o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$. Jako rozpuszczalnik użyto wodę dejonizowaną o przewodności $0,10 \text{ }\mu\text{S/cm}$
2. Wykonanie szeregu roztworów w oparciu o metodę seryjnych rozcieńczeń.

METODYKA BADAŃ

Napięcie powierzchniowe

Aktywność międzyfazową mierzono metodą wiszącej kropli (ryc. 1). Badania napięć powierzchniowych wykonano dla każdej cieczy jonowej, czyli dla wszystkich przygotowanych roztworów. Posłużył do tego analizator kształtu kropli DSA100E, firmy Krüss. Każdy roztwór wlewany był do strzykawki, którą następnie umieszczano w uchwycie analizatora. Naciśnięcie tłoka strzykawki doprowadzało do zawiśnięcia kropli na końcu igły (kapilary). Napięcie powierzchniowe kropli mierzone było przez program Krüss Advance.



Ryc. 1. Obraz kształtu kropli wypływającej z kapilary

Uzyskane wyniki dla wszystkich roztworów danej cieczy jonowej pozwoliły na wykreślenie zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia tej soli. Wartość CMC możliwa była dzięki wykorzystaniu regresji liniowej. Wyznaczanie to polegało na wykreśleniu linii trendu dla dwóch prostych tworzących jedną krzywą. CMC jest stężeniem, przy którym nastąpiło przecięcie tych linii.

Na podstawie wykresów określono także parametry opisujące zjawisko adsorpcji na powierzchni międzyfazowej:

1. pC_{20} – ujemny logarytm dziesiąty ze stężenia związku potrzebnego, by obniżyć napięcie powierzchniowe wody o 20 mN/m w układzie powietrze/woda [10].
2. Π_{CMC} – wartość, która określa zmianę napięcia powierzchniowego czystej wody po dodaniu związku powierzchniowo czynnego w takiej ilości, aby stężenie powstałego roztworu przekraczało krytyczne stężenie micelowania.

$$\Pi_{\text{CMC}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}} \quad (1)$$

gdzie:

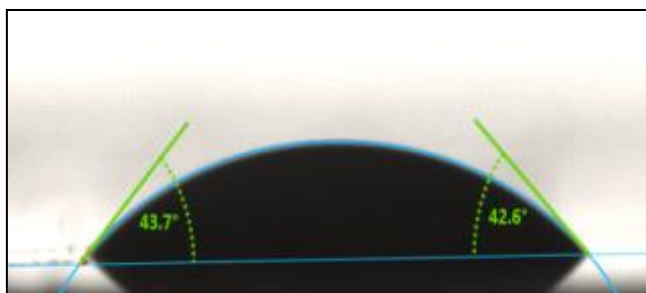
γ_0 – napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika (wody) [mN/m],

γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe przy CMC [mN/m].

Do wyznaczenia wartości parametru Π_{CMC} przyjęto napięcie powierzchniowe czystej wody równe 72,56 mN/m [10].

Kąt zwilżania

Badania kątów zwilżania wykonano dla określonego roztworu każdej cieczy jonowej. Do badań wybrano roztwory, których stężenie przekraczało krytyczne stężenie micelowania dla danej substancji. Kąty zwilżania mierzone były przy użyciu metody siedzącej kropli. Podobnie jak w przypadku badań napięć powierzchniowych roztwory umieszczane były w strzykawkach i przy pomocy tłoków wypychane z nich, lecz w tym przypadku zamiast pozwalać kropli zawisnąć na końcu kapilary, delikatnie „sadzano” ją na powierzchni parafiny. Analizy dokonano dla 3 kropli każdego roztworu. Na ryc. 2 przedstawiono przykładowy pomiar kąta zwilżania na płycie parafinowej.

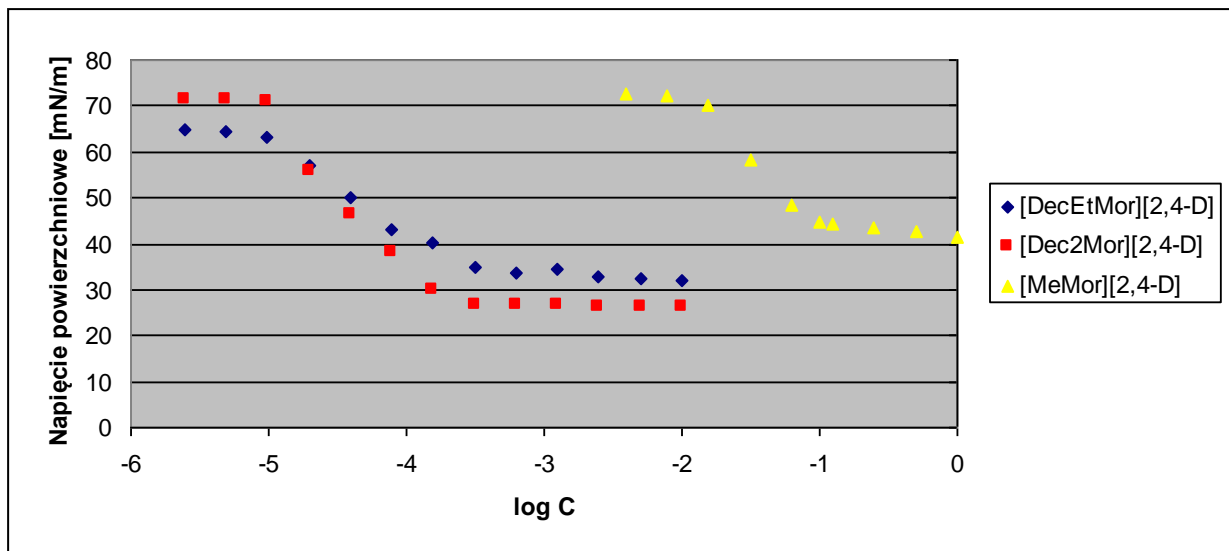


Ryc. 2. Przykładowy pomiar kąta zwilżania na powierzchni parafiny

WYNIKI

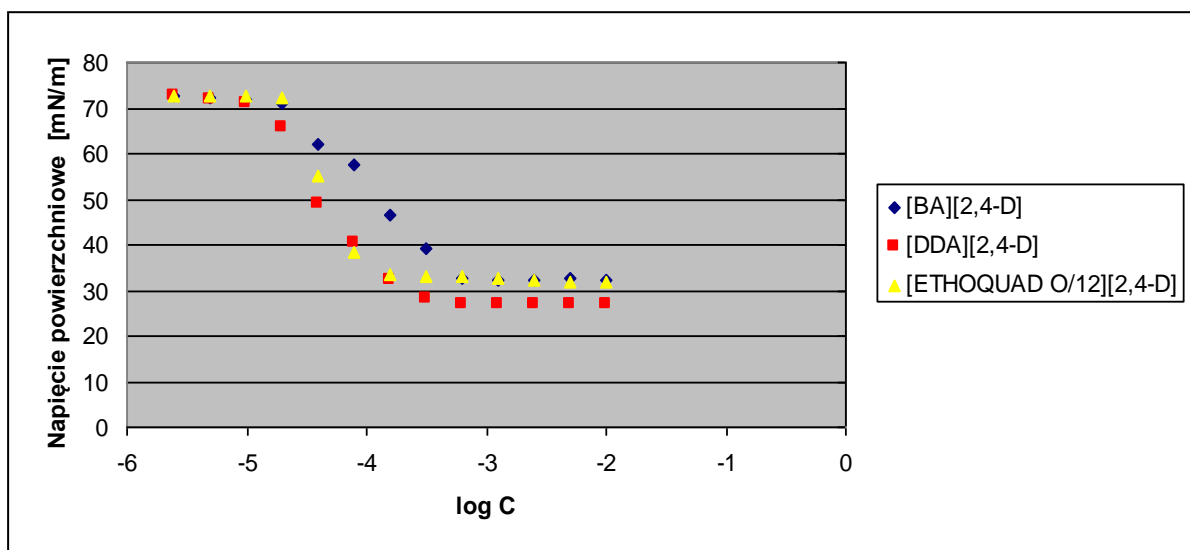
Napięcia powierzchniowe

Na podstawie otrzymanych wyników napięć powierzchniowych wykreślono zależności napięcia międzyfazowego od $\log C$ dla danych herbicydowych cieczy jonowych (ryc. 3 i 4).



Ryc. 3. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia dla cieczy jonowych z kationem morfoliniowym

Na podstawie powyższego wykresu można zauważyć, że krzywe dla [DecEtMor][2,4-D] oraz [Dec2Mor][2,4-D] zaczynają się stabilizować przy zbliżonej wartości logarytmu ze stężenia cieczy jonowej. Krzywe nie pokrywają się ze sobą, więc oczywistym jest, że długość podstawników w kationie ma wpływ na aktywność powierzchniową roztworu.



Ryc. 4. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia dla cieczy jonowych z kationem amoniowym

Na ryc. 4 można zauważyć, że każda z analizowanych herbicydowych cieczy jonowych z kationem amoniowym jest w stanie obniżyć napięcie powierzchniowe wody do podobnej wartości, jednakże w tym przypadku krzywe także nie pokrywają się ze sobą, więc budowa kationu amoniowego ma wpływ na aktywność powierzchniową roztworu.

Wartość krytycznego stężenia micelowania

Powyższe wykresy pozwoliły na wyznaczenie wartości CMC dla każdego z analizowanych związków chemicznych. Obliczone wartości krytycznych stężeń micelowania przedstawiono w tabelach 3 i 4. Na ich podstawie wnioskuje się, że im wyższe CMC, tym więcej substancji należy zużyć, aby osiągnąć minimalne dla jej roztworu napięcie powierzchniowe.

Tabela 3. Wartości krytycznych stężeń micelowania dla analizowanych herbicydowych cieczy jonowych z kationem morfoliniowym

| Związek chemiczny | CMC [mmol/dm ³] |
|-------------------------------|-----------------------------|
| [MeMor][2,4-D] | 67,6 |
| [DecEtMor][2,4-D] | 0,199 |
| [Dec ₂ Mor][2,4-D] | 0,199 |

Tabela 4. Wartości krytycznych stężeń micelowania dla analizowanych herbicydowych cieczy jonowych z kationem amoniowym

| Związek chemiczny | CMC [mmol/dm ³] |
|------------------------|-----------------------------|
| [BA][2,4-D] | 0,588 |
| [DDA][2,4-D] | 0,151 |
| [ETHOQUAD O/12][2,4-D] | 0,0933 |

Dla cieczy jonowych z anionem herbicydowym można zauważyć, że najwyższe CMC osiągnął związek, którego kation ma najkrótsze podstawniki przy atomie azotu. Oznacza to, że im krótsze łańcuchy węglowodorowe przy atomie azotu, tym więcej substancji należy zużyć, aby powierzchnia międzyfazowa roztworu uległa zapełnieniu przez cząsteczki związku chemicznego. W przypadku cieczy jonowych z kationem amoniowym nie można porównywać długości podstawników przy atomie azotu, gdyż podstawniki mają w swojej budowie różne grupy funkcyjne, które mogą mieć wpływ na aktywność powierzchniową. Jedyną zależność, jaką można zauważyć, to ta, że wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego cieczy jonowej jej CMC jest niższe. Oznacza to, że budowa kationu amoniowego ma wpływ na aktywność powierzchniową roztworu.

Sprawność (pC_{20}) i efektywność (Π_{CMC}) obniżania napięcia międzyfazowego

Parametrami służącymi do opisu skuteczności oraz efektywności obniżania napięcia powierzchniowego są Π_{CMC} oraz pC_{20} . Na podstawie ryc. 3 i 4 wyznaczono sprawność do redukcji napięcia międzyfazowego. Dodatkowo wartość parametru Π_{CMC} wyznaczono zgodnie ze wzorem 1.

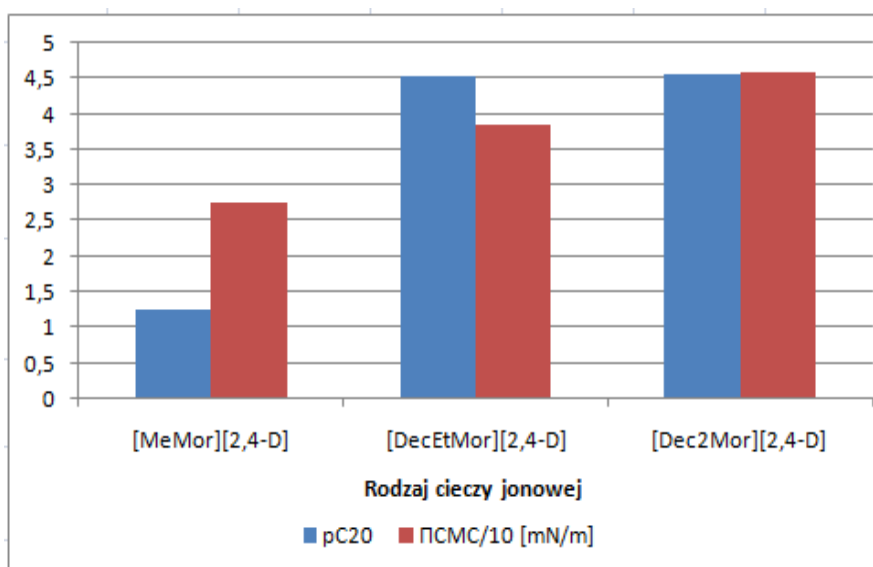
Tabela 5. Zestawienie wyników wartości sprawności (pC_{20}) i efektywności (Π_{CMC}) obniżania napięcia powierzchniowego dla badanych cieczy jonowych z anionem herbicydowym

| Związek chemiczny | pC_{20} | Π_{CMC} [mN/m] |
|-------------------------------|-----------|--------------------|
| [MeMor][2,4-D] | 1,25 | 40,4 |
| [DecEtMor][2,4-D] | 4,56 | 45,7 |
| [Dec ₂ Mor][2,4-D] | 4,54 | 39,0 |
| [BA][2,4-D] | 4,08 | 27,5 |
| [DDA][2,4-D] | 4,52 | 38,5 |
| [ETHOQUAD O/12][2,4-D] | 4,38 | 45,9 |

Z uzyskanych wyników badań (tab. 5) wykazano, że surfaktant [MeMor][2,4-D] wyróżnia się najniższą wartością parametru pC_{20} (1,25), natomiast najwyższą osiągnięto dla soli z kationem o symbolu DecEtMor (4,56). Analizując uzyskane wyniki, zaobserwowano, że im wyższe są wartości parametru pC_{20} , tym lepsza jest zdolność danej substancji do obniżania napięcia powierzchniowego.

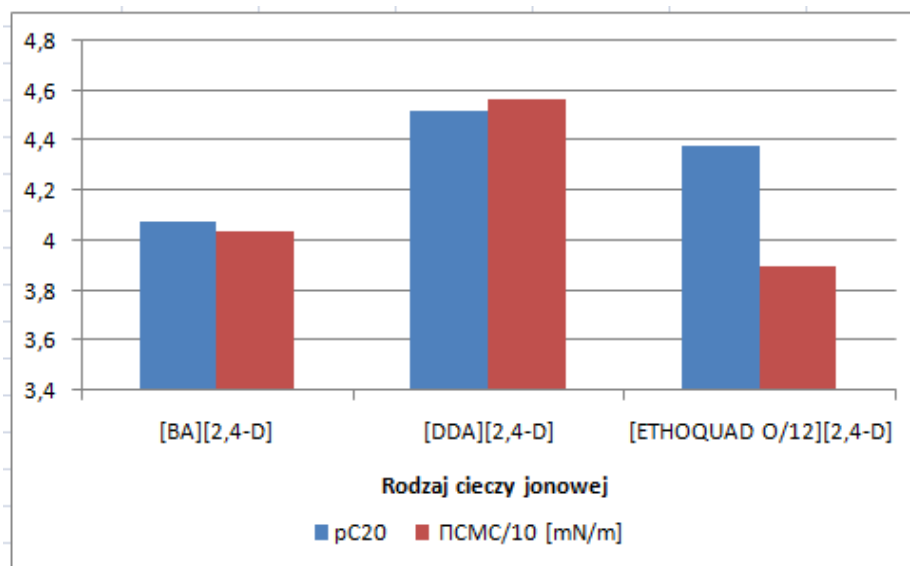
Efektywność redukcji napięcia na granicy faz powietrze/woda dla badanych cieczy jonowych mieści się w przedziale od 27,5 do 45,9 mN/m. Określając efektywność redukcji napięcia międzyfazowego, wykazano, że herbicydowe ciecze jonowe z anionem (2,4-dichlorofenoksy)octanowym znacznie obniżają napięcie powierzchniowe wody, co potwierdza, że badane sole można zaliczyć do związków aktywnych międzyfazowo.

Zależność parametrów związanych ze zdolnością, a także skutecznością obniżania napięcia powierzchniowego dla analizowanych związków przedstawiono na ryc. 5 i 6.



Ryc. 5. Zależność sprawności i efektywności obniżania napięcia międzyfazowego od rodzaju cieczy jonowej – kation morfoliniowy

Z wykresu odnoszącego się do herbicydowych cieczy jonowych z kationem morfoliniowym wynika, że wraz ze wzrostem długości łańcuchów węglowodorowych w podstawnikach przy atomie azotu wzrastają wartości parametrów pC_{20} i Π_{CMC} . Ponadto biorąc pod uwagę wartości zawarte w tabeli 3 widać, że w przypadku [Dec₂Mor][2,4-D] uzyskuje się najniższe napięcie powierzchniowe przy jednoczesnym najmniejszym zużyciu substancji.



Ryc. 6. Zależność sprawności i efektywności obniżania napięcia międzyfazowego od rodzaju cieczy jonowej – kation amoniowy

Na ryc. 6 pokazano, że nie ma proporcjonalnej zależności między ciężarem cząsteczkowym a wartościami wyznaczanych parametrów. Można jedynie wywnioskować, że budowa kationu amoniowego ma wpływ na aktywność powierzchniową roztworu.

Kąty zwilżania

Wartości kątów zwilżania dla każdej z analizowanych herbicydowych cieczy jonowych na powierzchni parafiny oraz zdjęcia kroplek zamieszczono w tabelach 6 i 7.

Im mniejsza jest wartość kąta zwilżania, tym ciecz lepiej zwilża daną powierzchnię. Na podstawie powyższej tabeli można zauważyć, że najlepsze właściwości zwilżające ma związek [Dec₂Mor][2,4-D] ($\theta = 26,9^\circ$), natomiast sól [MeMor][2,4-D] w małym stopniu zwilża badaną powierzchnię (kąta zwilżania wynosi $72,6^\circ$). Obydwa związki należą do grupy cieczy jonowych z kationem morfoliniowym. Oznacza to, że im dłuższe łańcuchy węglowodorowe w podstawnikach przy atomie azotu, tym lepsze właściwości zwilżające ma roztwór danego związku chemicznego. W przypadku drugiej grupy cieczy amoniowych można wywnioskować tylko to, że budowa kationu amoniowego ma wpływ na właściwości zwilżające substancji. Odnosząc się do wartości liczbowych kątów zwilżania, można zauważyć, że wszystkie zamieszczone w tabelach 6 i 7 wartości mieszczą się w przedziale od 0 do 90° . Oznacza to,

że wszystkie użyte do pomiarów roztwory są cieczami zwilżającymi analizowaną powierzchnię.

Tabela 6. Kąty zwilżania roztworów herbicydowych cieczy jonowych z kationem morfoliniowym na powierzchni parafiny






| Związek | Zdjęcie | Wartość kąta zwilżania [°] |
|-------------------------------|---|----------------------------|
| [MeMor][2,4-D] |  | 72,6 |
| [DecEtMor][2,4-D] |  | 58,8 |
| [Dec ₂ Mor][2,4-D] |  | 26,9 |

Tabela 7. Kąty zwilżania roztworów herbicydowych cieczy jonowych z kationem amoniowym na powierzchni parafiny

| Związek | Zdjęcie | Wartość kąta zwilżania [°] |
|------------------------|--|----------------------------|
| [BA][2,4-D] |  | 55,6 |
| [DDA][2,4-D] |  | 37,5 |
| [ETHOQUAD O/12][2,4-D] |  | 59,9 |

WNIOSKI

1. Wyniki otrzymane podczas obu pomiarów pozwoliły określić, że badane związki wykazują dobre właściwości, porównywalne do powszechnie stosowanych związków powierzchniowo czynnych.
2. Roztwory analizowanych cieczy jonowych są cieczami dość dobrze zwilżającymi badaną powierzchnię.
3. Pomiar napięcia powierzchniowego i kątów zwilżania 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.
4. Nie ma liniowej zależności między ciężarem cząsteczkowym cieczy jonowej z kationem amoniowym a ich aktywnością powierzchniową. Do badań użyto związków mających różne grupy funkcyjne w podstawnikach, co oznacza, że rodzaj grupy funkcyjnej występującej w związku wpływa na jego właściwości międzyfazowe.
5. Im dłuższe podstawniki przy atomie azotu w związkach z kationem morfoliniowym, tym skuteczność i efektywność obniżania napięcia powierzchniowego wzrasta.

LITERATURA

- [1] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 2011, 67, 4838–4844.
- [2] Niemczak M., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Pernak J. Biodegradable herbicidal ionic liquids based on synthetic auxins and analogues of betaine. *New J. Chem.* 2017, 41, 8066–8077.
- [3] Woźnica Z. *Herbologia. Podstawy biologii, ekologii i zwalczania chwastów.* PWRiL, 2008.
- [4] Turguła A., Stęsik 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. *RSC Adv.* 2020, 10, 8653–8663.
- [5] Pernak A.M. *Zastosowanie cieczy jonowych w diagnostyce histopatologicznej wybranych nowotworów głowy i szyi [rozprawa doktorska].* Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, 2011.
- [6] Majewska E. Ciecze jonowe w procesach ekstrakcji metali i związków organicznych z produktów spożywczych. *Żywność Nauka Technologia Jakość* 2015, 98, 5–15.
- [7] Brycki B.E., Kowalczyk I.H., Szulc A., Kaczerewska O., Pakiet M. Multifunctional gemini surfactants: structure, synthesis, properties and applications. W: Najjar R. (ed.). *Application and characterization of surfactants.* InTech, 2017, 97–155.
- [8] Pernak J. *Synthesis and application of quaternary ammonium salts.* Technologia chemiczna na przełomie wieków. Gliwice: Wydaw. Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, 2000.
- [9] Obłąk E., Gamian A., Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA). *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2010, 64, 201–211.
- [10] 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.* 2006, 8, 798–806.

Właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z liści maliny w zależności od sposobu izolacji

Łukasz Kucharski^{1*}, Kamila Chochołowicz², Angelika Manaź², Anna Nowak¹, Adam Klimowicz¹

¹ Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

² Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM

W wyniku wielu procesów metabolicznych, do których należy m.in. oddychanie tlenowe, powstają reaktywne formy tlenu (RFT), będące w większości wolnymi rodnikami. W fizjologicznym stanie są one nieliczne i nieszkodliwe, pełnią funkcję komórek sygnalizacyjnych odpowiadających m.in. za skurcz mięśni. Wiele czynników egzogennych jak również endogennych może wpłynąć na fizjologię, prowadząc do stresu oksydacyjnego. Zaburzenie równowagi prooksydacyjno-antyoksydacyjnej może przyczyniać się do rozwoju licznych chorób, w tym do degeneracji układu neuroendokrynnego, czego przykładem jest choroba Alzheimera, nowotworów, zapalenia wątroby i trzustki, miażdżycy, cukrzycy, nadciśnienia oraz do szeroko rozumianego starzenia się organizmu. Kiedy naturalne obronne procesy przeciw rodnikom nie są w stanie zredukować ich nadmiaru, należy wspomóc się dostarczającymi z zewnątrz antyoksydantami. Substancje przeciwutleniające to cząsteczki z potencjałem redukującym i antyrodnikowym, które chronią organizm przed szkodliwym nadmiarem RFT. Coraz częściej zwraca się uwagę na naturalne źródła pozyskiwania antyoksydantów. Jedną z łatwo dostępnych roślin, bogatych w substancje o właściwościach przeciwutleniających, jest malina właściwa (*Rubus idaeus* L.). Do rodziny różowatych zalicza się ponad 200 gatunków, z czego w Polsce występuje około 40. Najczęściej wykorzystywana jest malina właściwa. Jest ona byliną bytującą powszechnie w całym kraju. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano liście ze względu na zawarte w nich polifenole, flawonoidy, antocyjany, kwasy organiczne, witaminy A, C i tokoferole.

Aby uzyskać możliwie najwięcej cennych właściwości, zebrany do badań materiał poddano suszeniu w odpowiednich warunkach, a następnie zmielono. Zastosowano 4 sposoby izolacji w 4 różnych rozpuszczalnikach. Izolowano metodą ekstrakcji w aparacie Soxhleta, maceracji, ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami oraz ekstrakcji w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikami wykorzystanymi do ekstrakcji były: metanol, etanol, aceton oraz glikol etylenowy. Otrzymane ekstrakty zbadano za pomocą 3 metod analitycznych: FRAP (Ferric-Reducing Antioxidant Power), DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) oraz metody z użyciem odczynnika Folina-Ciocalteu'a (F-C). Metoda FRAP polega na wyznaczeniu potencjału antyoksydacyjnego badanej próbki i określaniu potencjału redukcyjnego Fe^{3+} do Fe^{2+} . W przypadku pozytywnej próby antyoksydanty powodują zmianę zabarwienia na niebieskie. Odczynnik DPPH jest stabilnym rodnikiem o wolnym elektronie na powłoce walencyjnej, który w kontakcie z antyoksydantem zmienia zabarwienie z ciemnofioletowego na jasnożółte. Metoda F-C pozwala na określenie ilości polifenoli w ekstrakcie; ich wysokie stężenie odznacza się niebieskim zabarwieniem. Każda z wykorzystanych metod izolacji pozwoliła na wyekstrahowanie substancji o potencjale antyoksydacyjnym. W metodzie FRAP najkorzystniejsze wyniki uzyskano dzięki aparatowi Soxhleta, w szczególności z użytym glikolem etylenowym. W metodzie DPPH najlepszą metodą okazała się maceracja, a najwyższe wyniki uzyskały ekstrakty acetonowe i etanolowe. Pomiar odczynnikiem F-C wykazał, że ekstrakt metanolowy otrzymany w aparacie Soxhleta odznaczał się najlepszym wynikiem.

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

WPROWADZENIE

Polska jest znaczącym producentem owoców malin na skalę europejską i światową. Nie od dziś wiadomo o ich korzystnym wpływie na organizm ludzki. Wiele badań dowiodło, że owoc maliny właściwej (*Rubus idaeus* L.) odznacza się właściwościami przeciwzapalnymi, przeciwnowotworowymi oraz przeciwwirusowymi [1]. Jagoda zawiera również wiele antocyjanów, flawonoidów czy kwasów fenolowych. Zaliczane są do antyoksydantów, które mają zbawienny wpływ na ludzki organizm w przypadku walki z wolnymi rodnikami [2]. Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki z jednym niesparowanym elektronem na powłoce walencyjnej. Najczęściej występującymi są atomy tlenu tworzące reaktywne formy tlenu (RFT). Powstają one w wyniku procesów metabolicznych takich jak oddychanie komórkowe, np. w przebiegu fosforylacji oksydacyjnej. Za ich produkcję odpowiedzialne są także leukocyty. W przypadku gdy dochodzi do infekcji, odpowiadają one za eliminowanie patogenów chorobotwórczych [3]. W fizjologicznym stanie wolne rodniki biorą udział w wielu szlakach sygnalizacyjnych – procesach różnicowania, proliferacji i apoptozy komórek. Ilość wolnych rodników regulują liczne systemy enzymatyczne, w których skład wchodzi: dysmutaza ponadtlenkowa, katalaza, peroksydaza i reduktaza glutationu, oraz systemy nieenzymatyczne, w których największe znaczenie odgrywa glutation [3, 4]. W wyniku działania wielu czynników egzogennych, takich jak promieniowanie jonizujące czy związki toksyczne, dochodzi do zachwiania równowagi między RFT a naturalnymi zdolnościami organizmu do redukcji ich ilości [5, 6]. Stan ten określa się jako stres oksydacyjny i przypisuje się mu wiele procesów chorobowych, takich jak degeneracja układu neuroendokrynnego, czego przykładem jest choroba Alzheimera, a także nowotwory, zapalenia wątroby i trzustki, miażdżycę, cukrzycę, nadciśnienie oraz szeroko rozumiane starzenie się organizmu [3, 5, 7]. Coraz częściej zwraca się przez to uwagę na konieczność dostarczania substancji o działaniu przeciwutleniającym na drodze egzogennej [6]. Przyczynia się to do wzrostu zainteresowania sposobami pozyskania i wykorzystania antyoksydantów pochodzenia roślinnego w farmakologii, dietetyce czy kosmetologii [2, 8, 9]. Cennym źródłem tych związków są rośliny jagodowe, m.in. porzeczka czerwona i czarna, jagoda czarna czy malina czerwona, których liście i owoce wykorzystywane są zarówno w formie świeżej, jak i suszonej [1, 2, 10]. Na rycinie 1 przedstawiono krzew maliny właściwej.

Celem badań była ocena właściwości antyoksydacyjnych wyciągów przyrządzonych z suszonych liści maliny w zależności od sposobu ekstrakcji.



Ryc. 1. Malina właściwa (*Rubus idaeus* L.)

METODYKA

2,2-Difenylo-1-pikrylohydrazyl (DPPH), kwas 6-hydroksy-2,5,7,8-tetrametylchromano-2-karboksyowy (troloks), pochodzący z firmy Sigma Aldrich, USA; siarczan(VI) żelaza(II) heptahydrat, chlorek żelaza(III) heksahydrat kwas galusowy i odczynnik Folina-Ciocalteu'a były produkcji Merck Darmstadt, Niemcy; kwas octowy 99,5% węglan sodu bezwodny, octan sodu bezwodny, kwas solny 36% wszystkie o czystości cz.d.a. pochodzący z firmy Chempur, Piekary Śląskie, Polska.

Surowiec roślinny zebrano na terenie Drawskiego Parku Krajobrazowego i obszarze Natura 2000. Liście zebrane były w okolicy jeziora Siecino, w miejscowości Siecino, które należy do jezior o pierwszej klasie czystości. Następnie liście maliny zostały poddane suszeniu, w zacienionym i przewiewnym pomieszczeniu. Etap końcowy stanowiło zmielenie surowca w młynku laboratoryjnym. Tak przygotowany materiał (ryc. 2) był przechowywany szczelnie zamknięty, w suchym miejscu w temperaturze pokojowej.



Ryc. 2. Suszone i zmielone liście maliny właściwej

Aby wyodrębnić składniki aktywne za pomocą aparatu Soxhleta, w pierwszej kolejności odważono 7,5 g surowca i umieszczono go we wkładzie z bibuły filtracyjnej, tak by materiał roślinny nie wydostał się poza obszar gilzy. Całość została umieszczona w aparacie Soxhleta. Do kolby wprowadzono po 150 cm³ danego rozpuszczalnika oddzielnie (metanol, etanol, aceton) i podłączono do ekstraktora. Surowiec ekstrahowano w ten sposób przez 3 h. Czas mierzono od momentu wrzenia. Następnie ekstrakt studzono i odsączono za pomocą bibuły filtracyjnej do szczelnie zamkniętej butelki z ciemnego szkła. W ten sposób przygotowany ekstrakt przechowywano w temperaturze pokojowej do momentu pomiaru jego aktywności antyoksydacyjnej.

Metoda ekstrakcji oparta na ogrzewaniu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika zawierającego badany surowiec polegała na odważeniu odpowiedniej ilości surowca

i umieszczeniu go w kolbie wraz z 100 cm³ rozpuszczalnika. Materiał roślinny poddawano temu procesowi przez 3 h. Następnie mieszaninę studzono i odsączono za pomocą bibuły filtracyjnej do szczelnie zamkniętej butelki z ciemnego szkła.

Kolejnym sposobem była ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami. Odpowiednią ilość surowca odważono do kolby zawierającej rozpuszczalnik, którą umieszczano w łaźni ultradźwiękowej. Po upływie 3 h sączono roztwór i przelewano do szczelnej butelki z ciemnego szkła.

Ostatnim sposobem ekstrakcji była tradycyjna maceracja materiału roślinnego z rozpuszczalnikiem w szczelnie zamkniętym naczyniu w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Po upływie 24 h przesączono ekstrakt przez bibułę filtracyjną i przelano do szczelnej buteleczki z ciemnego szkła.

W ten sposób przygotowane ekstrakty badano pod kątem właściwości antyoksydacyjnych za pomocą trzech metod: DPPH, FRAP oraz Folina-Ciocalteu'a (F-C).

W oznaczaniu aktywności antyoksydacyjnych badanych ekstraktów metodą FRAP wykorzystano zdolności ekstraktów do redukcji jonów żelaza Fe³⁺ do Fe²⁺. Do sporządzenia roztworu roboczego wykorzystywano: TPTZ, bufor octanowy o pH 3,6 i roztwór FeCl₃. Substancją wzorcową, którą wykorzystano do przygotowania krzywej wzorcowej, był roztwór siarczanu(VI) żelaza(II). Do 2320 µl roztworu roboczego dodawano 80 µl wybranego ekstraktu. Z każdego ekstraktu sporządzono 3 próby. Po 15-minutowej inkubacji w temperaturze pokojowej dokonano pomiaru absorbancji przy długości fali 593 nm.

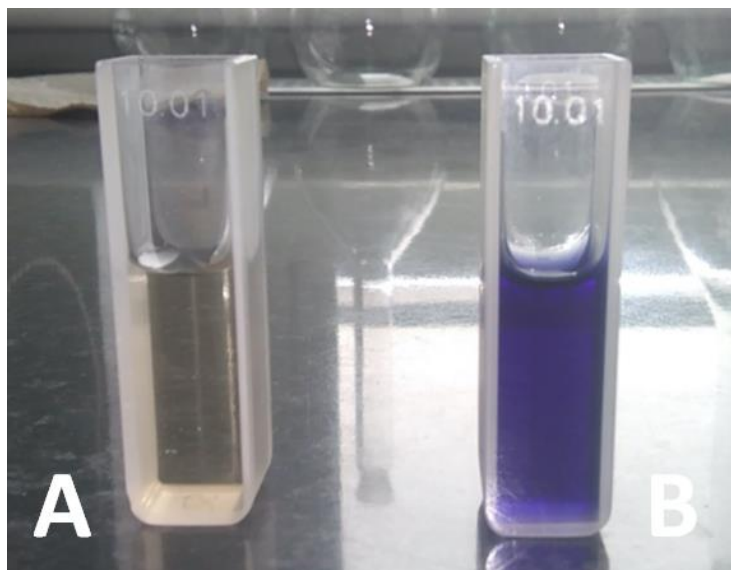
Oznaczeń techniką DPPH dokonano za pomocą metody Serpena i in. z niewielką modyfikacją własną (ryc. 3). Etanolowy roztwór DPPH rozcieńczano tak, by w kuwecie o grubości 1 cm przy $\lambda = 517$ nm absorbancja wynosiła $1,00 \pm 0,02$ [6, 12]. Próbkę składała się z 2850 µl roztworu DPPH i 150 µl próbki badanej. Po 10 min inkubacji w temperaturze pokojowej dokonano pomiaru absorbancji przy długości fali 517 nm. Jeśli dany ekstrakt odznaczał się aktywnością antyoksydacyjną, zmieniał barwę z ciemnofioletowej do żółtej (ryc. 4). Jako wzorzec do oznaczeń użyty został etanolowy roztwór troloksu. Krzywa wzorcowa z troloksu została sporządzona na podstawie zawartości niezredukowanego DPPH w danej próbce, która jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia antyoksydantów. Dla poszczególnych prób obliczono równoważniki stężeń troloksu, jakim odpowiadają badane ekstrakty roślinne oraz zdolność do eliminacji wolnych rodników (ang. *radical scavenging activity*, RSA [%]), korzystając z poniższego wzoru:

$$RSA[\%] = \left(1 - \frac{A_p}{A_0}\right) \cdot 100\%$$

gdzie:

A_p – średnia absorbancja próbki badanej,

A_0 – średnią absorbancja próbki kontrolnej.

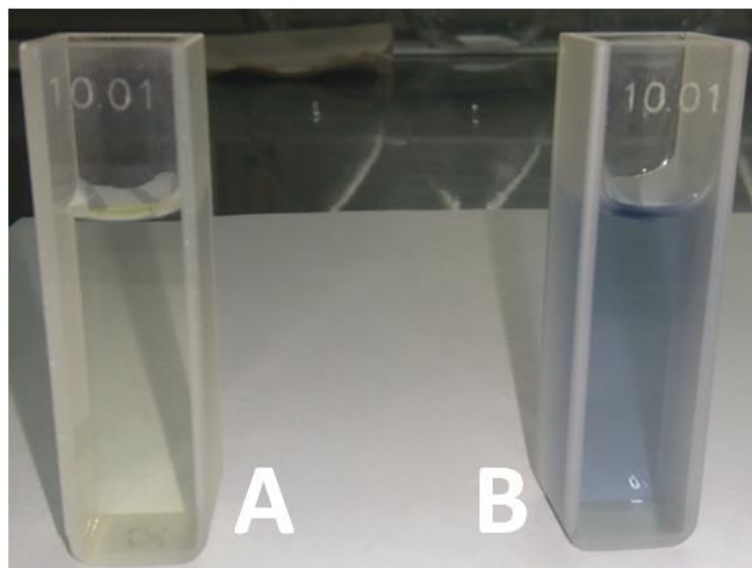


Ryc. 3. Kuweta z roztworem roboczym (A) i kuweta po dodaniu próbki o właściwościach antyoksydacyjnych (B)



Ryc. 4. Forma zredukowana rodnika DPPH (A) oraz jego forma niezredukowana o absorbancji 1,000 (B)

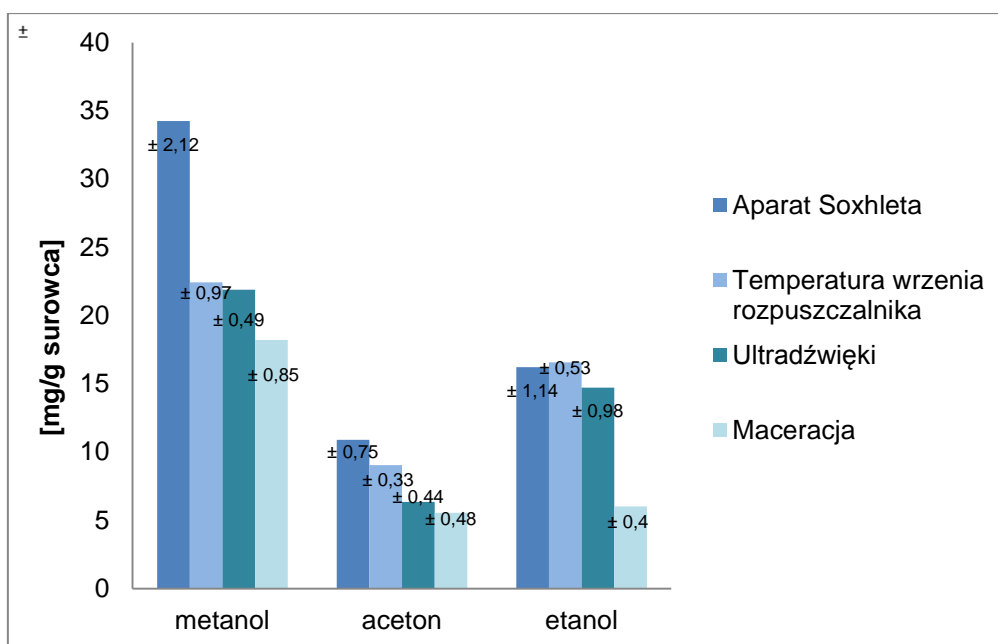
Całkowita zawartość polifenoli została oznaczona przy pomocy nieznacznie zmodyfikowanej metody Folina-Ciocalteu'a [11]. Technika ta wykorzystuje odwracalną reakcję redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V), pierwiastka wchodzącego w skład odczynnika Folina-Ciocalteu'a, który w środowisku zasadowym prowadzi w obecności polifenoli do zmiany barwy na niebieską [7] (ryc. 5). Krzywą kalibracyjną przygotowano na podstawie absorbancji próbek wzorcowych przy długości fali 750 nm, stosując jako wzorzec troloks.



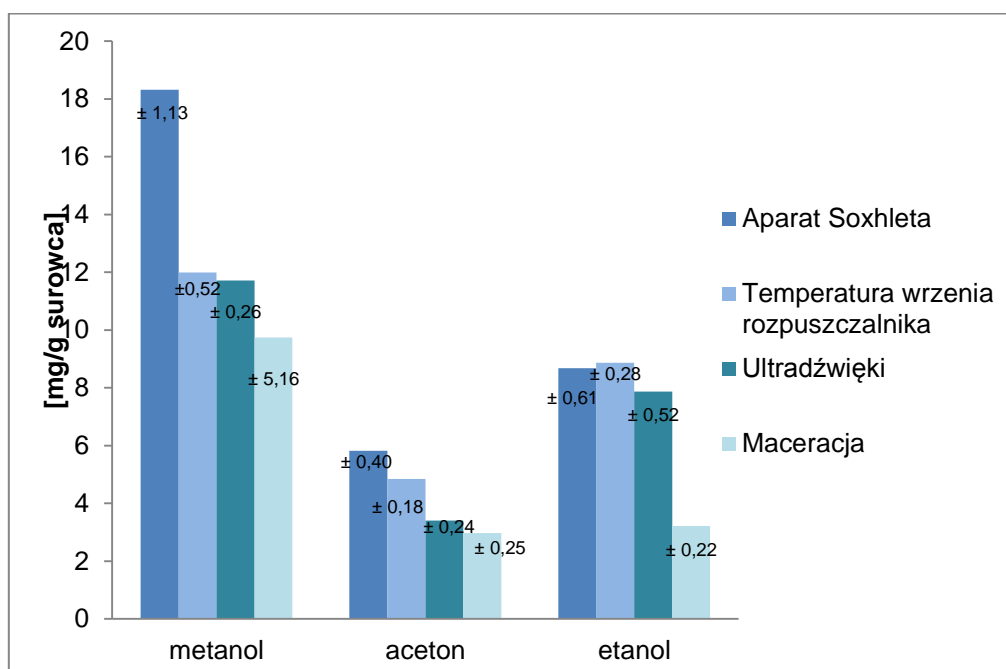
Ryc. 5. Odczynnik F-C po godzinnej inkubacji w ciemności (A) oraz po inkubacji i po dodaniu próbki ekstraktu o właściwościach antyoksydacyjnych (B)

WYNIKI

Przedstawiono właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z liści maliny, oznaczone z wykorzystaniem metody pomiarowej FRAP, gdzie wyniki podano w postaci równoważnika Fe^{2+} (ryc. 6) oraz w postaci równoważnika troloksu (RT) (ryc. 7) jako średnie arytmetyczne \pm odchylenie standardowe. Wartości równoważnika troloksu wynosiły od $2,97 \pm 0,25$ do $18,32 \pm 1,13$ RT. Najwyższe wartości dla każdej z metod ekstrakcji uzyskały ekstrakty metanolowe. W aparacie Soxhleta były to wartości rzędu $18,32 \pm 1,13$ RT. Najniższy wynik na poziomie $2,97 \pm 0,25$ mg/g troloksu, otrzymano w przypadku metody maceracji i acetonu jako rozpuszczalnika. Ekstrakty na bazie pozostałych rozpuszczalników odznaczały się niższym potencjałem antyoksydacyjnym. Najwyższa wartość dla wyciągów etanolowych wynosiła $8,87 \pm 0,28$ RT w metodzie ekstrakcji z użyciem aparatu Soxhleta, najniższą aktywność otrzymano w przypadku maceracji $3,21 \pm 0,22$ RT. Najmniej przydatnym rozpuszczalnikiem w metodzie pomiarowej FRAP okazał się aceton. Najwyższy wynik uzyskano dla ekstrakcji z wykorzystaniem aparatu Soxhleta – $5,82 \pm 0,40$ mg/g troloksu, a najniższy dla maceracji – $2,97 \pm 0,25$ RT.



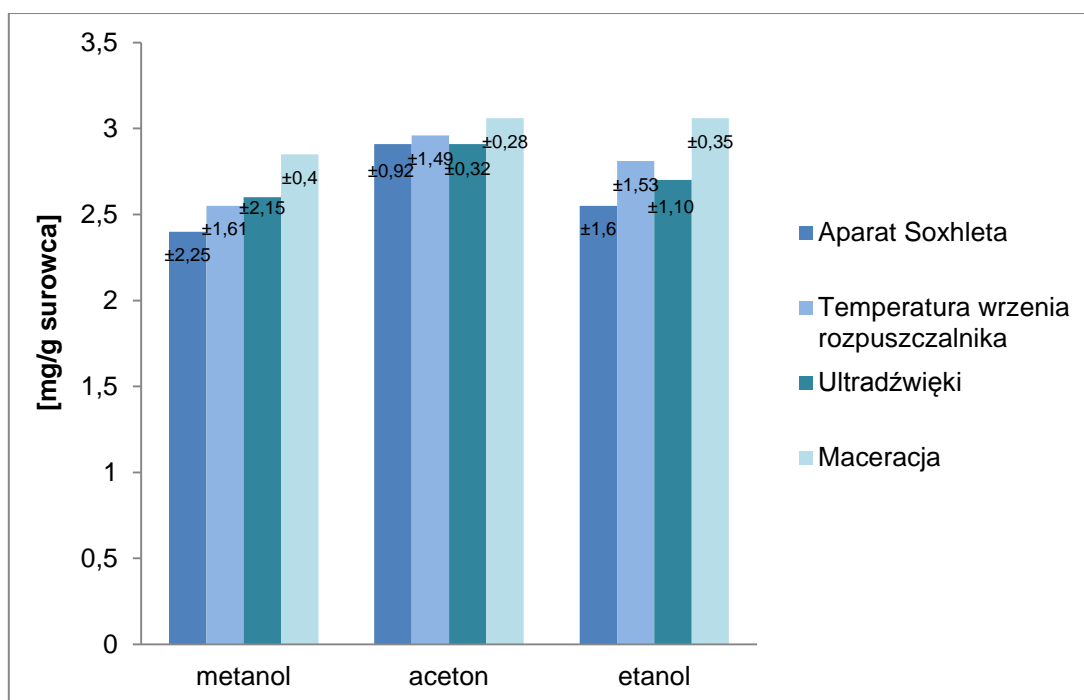
Ryc. 6. Średnia aktywność antyoksydacyjna (\pm SD) ekstraktów maliny właściwej, oznaczona metodą FRAP, wyrażona w postaci równoważnika Fe^{2+} [mg/g surowca]



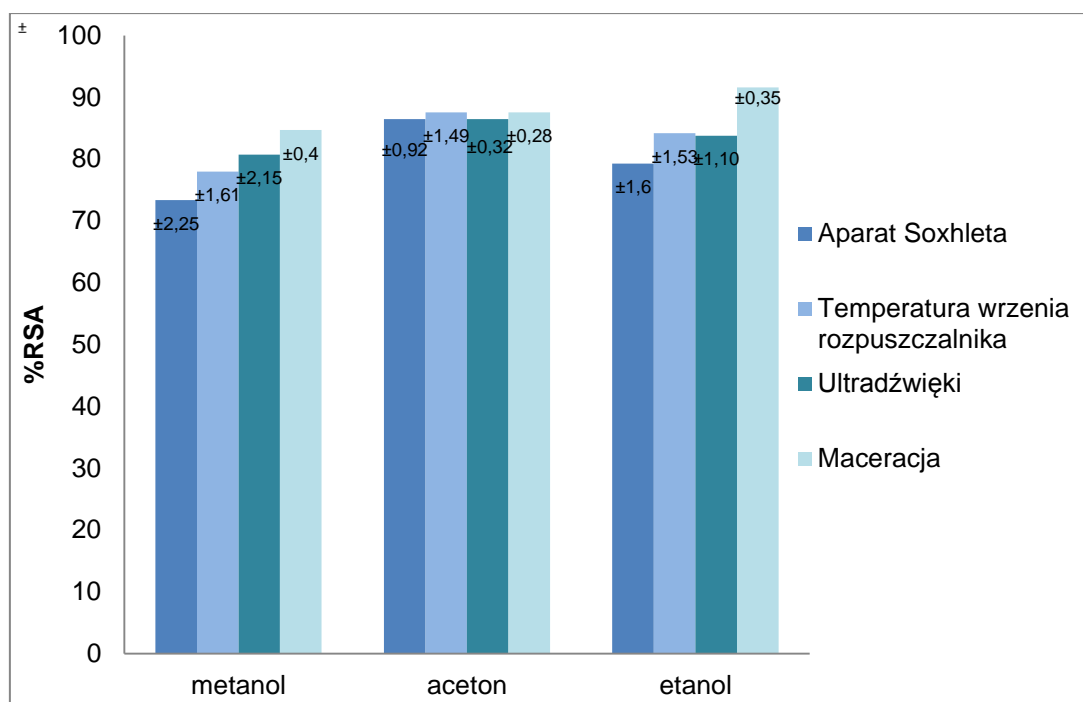
Ryc. 7. Średnia aktywność antyoksydacyjna (\pm SD) ekstraktów maliny właściwej, oznaczona metodą FRAP, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

Na ryc. 8 zamieszczono wyniki średniej aktywności antyoksydacyjnej (\pm odchylenie standardowe, SD) ekstraktów oznaczone za pomocą metody DPPH w przeliczeniu na równoważnik troloksu w mg/g surowca. Na ryc. 9, przedstawiono aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z liści maliny właściwej, wyrażoną jako procenty zmiatania wolnego rodnika [%RSA – *radical scavenging activity*], zmierzoną również za pomocą

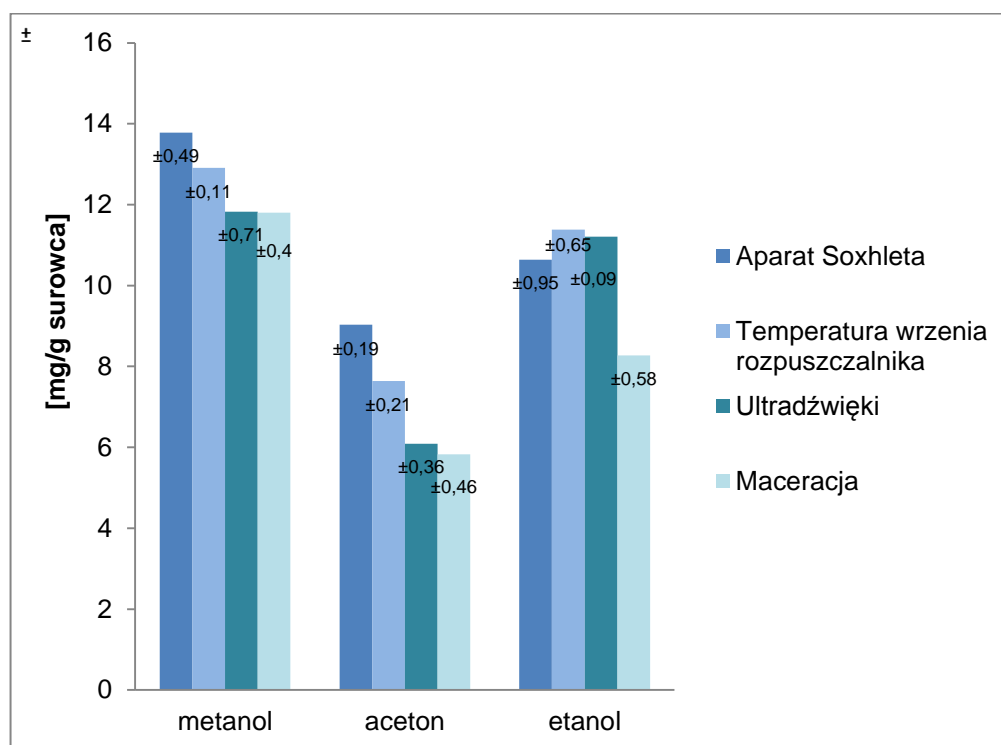
metody DPPH. Wyniki podano jako średnią arytmetyczną 3 prób. Utrzymywały się na poziomie od 73,36% do 91,58% zmiatania wolnego rodnika. Najwyższe wyniki uzyskały ekstrakty etanolowe i acetonowe. Dla ekstraktów w etanolu najkorzystniejszą metodą ekstrakcji okazała się maceracja, w wyniku której uzyskano aktywność rzędu 91,58%. W przypadku ekstraktu sporządzonego przy użyciu acetonu maceracja również przyniosła wysokie wyniki, rzędu 90,69%. Z kolei najwyższe wyniki dla ekstraktów w metanolu otrzymano dzięki metodzie maceracji. Pomiary wykazały 84,72% zmiatania wolnego rodnika.



Ryc. 8. Średnia aktywność antyoksydacyjna (\pm SD) ekstraktów maliny właściwej, oznaczona metodą DPPH, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]



Ryc. 9. Średnia aktywność antyoksydacyjna (\pm SD) ekstraktów maliny właściwej, oznaczona metodą DPPH, wyrażona w postaci %RSA



Ryc. 10. Zawartość polifenoli w ekstraktach z liści maliny właściwej, oznaczona metodą F-C, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

Wyniki uzyskane metodą pomiarową Folina-Ciocalteu'a opisujące zawartość polifenoli w badanych ekstraktach podano w postaci średniej wartości równoważnika troloksu, w mg/g surowca i przedstawiono na ryc. 10. Najwyższą zawartość polifenoli stwierdzono

w ekstrakcie metanolowym otrzymanym przy użyciu aparatu Soxhleta – $12,78 \pm 0,49$ RT. Zawartość polifenoli w ekstraktach metanolowych wykonanych przy użyciu ultradźwięków była równa $11,83 \pm 0,71$ RT. Nieco niższe wartości uzyskały ekstrakty z użyciem etanolu – $11,38 \pm 0,65$ RT, natomiast najniższą zawartością cechowały się ekstrakty acetonowe – $9,03 \pm 0,19$ RT.

DYSKUSJA

Malina właściwa jest źródłem wielu substancji bioaktywnych mających korzystny wpływ na organizm. Na szczególną uwagę zasługują liście tej rośliny. Uzyskiwane z nich ekstrakty zawierają liczne antyoksydanty, głównie związki fenolowe, takie jak flawonoidy i kwasy fenolowe [6, 8]. Mogą zatem zostać wykorzystane do neutralizacji nadmiaru wolnych rodników, które w wyniku stresu oksydacyjnego działają degeneracyjnie na organizm [8]. W zależności od miejsca pozyskiwania surowca, sposobu jego uprawy i odmiany zmienna jest zawartość substancji przeciwutleniających, która przekłada się na różnice w aktywności antyoksydacyjnej uzyskanych ekstraktów, co wykazali w swoich badaniach Ponder i Hallmann [10]. Znaczenie ma również termin zbioru surowca, jak i część rośliny, która została poddana badaniu. Romanowicz i Krzepińko dowiedli, że najbogatsze w związki o właściwościach przeciwutleniających są kolejno liście maliny, korzenie, kwiat oraz pąki kwiatowe [12].

Buřičová i in. przeprowadzili badania, które obejmowały m.in. pomiary potencjału antyoksydacyjnego ekstraktów wodnych z suszonych liści maliny właściwej, wykonanych metodą maceracji w temperaturze 98°C . Czas przygotowywania ekstraktów wynosił 20 min. Pomiary przeprowadzono przy użyciu metod: DPPH, FRAP, ORAC i Folina-Ciocalteu'a. Potwierdziły one zawartość substancji o potencjale antyoksydacyjnym. Zawartość polifenoli oznaczona metodą Folina-Ciocalteu'a wyniosła $68,9 \pm 5,6$ mg kwasu galusowego na 1 g surowca. Z kolei w metodzie DPPH aktywność wyniosła $105,2 \pm 12,9$ mg kwasu askorbinowego na g suchego surowca. Ekstrakt mierzony metodą FRAP uzyskał wynik $26,6 \pm 1,0$ wyrażony w mmol FeSO_4/l . W ostatniej metodzie pomiarowej ORAC, której wyniki autorzy podali w μmol troloksu/g suchej próby, ekstrakt wodny z maliny wykazał zdolność zmiatania wolnego rodnika na poziomie $888,0 \pm 106,8$, co potwierdziło zawartość substancji o działaniu przeciwutleniającym w badanym ekstrakcie [13].

W badaniach własnych podjęto próbę oceny aktywności antyoksydacyjnych i zawartości polifenoli w ekstraktach z liści maliny sporządzonych w różnych rozpuszczalnikach. Aktywność mierzono za pomocą metod pomiarowych DPPH, FRAP oraz Folina-Ciocalteu'a. Metoda FRAP wskazała, że najlepsze właściwości ma ekstrakt z liści maliny metanolu, aktywność w przypadku użycia aparatury Soxhleta wynosiła $18,32 \pm 1,13$ mg troloksu/g surowca. Z kolei metoda DPPH dowiodła skuteczności ekstrakcji za pomocą wszystkich rozpuszczalników. Większość wyników oscylowała na poziomie 80–90% zmiatania wolnego rodnika. Każdy sposób ekstrakcji był korzystny, jednak największy potencjał antyoksydacyjny wykazano w ekstraktach macerowanych. Pomiar metodą Folina-Ciocalteu'a oznaczający ilość polifenoli potwierdził ich obecność w każdym badanym ekstrakcie. Aktywność

antyoksydacyjna ekstraktów z liści malin była zróżnicowana w zależności od rozpuszczalnika oraz metody ekstrakcji, z tego względu nie jest możliwe określenie najlepszego sposobu.

Mimo to dzięki zastosowaniu każdej z przedstawionych tu metod ekstrakcji możemy wyizolować cenne antyoksydanty zawarte w liściach, głównie polifenole, do których należą: kwasy fenolowe, np. kwas galusowy, ferulowy czy kawowy, a także flawonoidy, głównie kwercetyna i 3-glukozyd kemferolu [10, 14]. Ich wysoka zawartość wspomaga organizm w walce z nadwyżką reaktywnych form tlenu, niwelując stres oksydacyjny.

WNIOSKI

1. Ekstrakty wykazywały zróżnicowany potencjał antyoksydacyjny, w zależności od wykorzystanego rozpuszczalnika i metody ekstrakcji.
2. W pomiarach metodą DPPH najwyższy potencjał oksydacyjny miały ekstrakty na bazie etanolu.
3. Pomiarzy metodą FRAP wykazały, że ekstrakty na bazie metanolu miały największą zdolność redukcji jonów żelaza.
4. Największa zawartość polifenoli, zmierzona metodą F-C, cechowała ekstrakty na bazie metanolu.
5. Ekstrakty wykonane przy użyciu aparatu Soxhleta w pomiarach metodą FRAP wykazywały największą aktywność przeciwutleniającą, natomiast wyniki uzyskane techniką DPPH wskazują, że maceracja jest najlepszą metodą ekstrakcji.

LITERATURA

- [1] Chwaszcz B., Józefczyk R., Bilek M., Balawejder M. Ozonowanie jako metoda przedłużania trwałości przechowalniczej owoców maliny w warunkach niechłodniczych. W: Wójciak K.M., Dolatowski Z.J. (ed.). Technologiczne kształtowanie jakości żywności. Wydaw. Nauk. PTTŻ, 2015, 15–26.
- [2] Baranowska A., Radwańska K., Zarzecka K., Gugala M., Mystkowska I. Właściwości prozdrowotne owoców maliny właściwej (*Rubus idaeus* L.). *Probl. Hig. Epidemiol.* 2015, 96, 406–409.
- [3] Zabłocka A., Janusz M. Dwa oblicza wolnych rodników tlenowych. *Postepy Hig. Med. Dośw.* 2008, 62, 118–124.
- [4] Kaczmarek H., Sionkowska A. Wolne rodniki w chemii, biologii i medycynie. Projekt pn. „Wzmocnienie potencjału dydaktycznego UMK w Toruniu w dziedzinach matematyczno-przyrodniczych” realizowany w ramach Poddziałania 4.1.1 Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego, 2013.
- [5] Mikołajczyk-Koss I., Baranowska M., Namieśnik J., Bartoszek-Pączkowska A. Metody oznaczenia właściwości przeciwutleniających fitozwiązków w systemach komórkowych z wykorzystaniem zjawiska fluorescencji/luminescencji. *Postepy Hig. Med. Dośw.* 2017, 71, 602–617.
- [6] 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.* 2016, 62, 52–59.

- [7] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Polonica* 2008, 54, 68–78.
- [8] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.* 2014, 15, 94–99.
- [9] Krauze-Baranowska M., Majdan M., Kula M. Owoce maliny właściwej i maliny zachodniej źródłem substancji biologicznie aktywnych. *Post. Fitoter.* 2014, 15, 32–39.
- [10] Ponder A., Hallmann E. Phenolics and carotenoid contents in the leaves of different organic and conventional raspberry (*Rubus idaeus* L.) cultivars and their in vitro activity. *Antioxidants* 2019, 10, 458.
- [11] Kałwa K. Właściwości antyoksydacyjne naparów z wybranych krajowych owoców jagodowych. *Inż. Przetw. Spoż.* 2018, 25, 10–14.
- [12] Romanowicz A., Krzepiłko A. Porównanie aktywności katalazy w różnych organach maliny powtarzającej *Rubus idaeus* L. odmiany Polana oraz w glebie pod jej uprawą, oznaczanej metodą wolumetryczną. *Pol. J. Agronomy* 2013, 15, 49–53.
- [14] Buřičová L., Andjelkovic M., Čermáková A., Réblová Z., Jurček O., Kolehmainen E., Verhé R., Kvasnička F. Antioxidant capacity and antioxidants of strawberry, blackberry, and raspberry leaves. *Czech J. Food Sci.* 2011, 29, 181–189.
- [15] Chwil M., Kostryco M. Bioactive compounds and antioxidant activity of *Rubus idaeus* L. leaves. *Acta Sci. Pol. Hortorum Cultus* 2018, 17, 135–147.

Olejki eteryczne jako potencjalne źródło substancji o właściwościach przeciwnowotworowych

*Joanna Laskowska, Małgorzata Dzieciół**

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

W pracy przedstawiono przegląd aktualnej literatury na temat badań aktywności przeciwnowotworowej olejków eterycznych oraz ich składników. Omówiono ich różne właściwości i mechanizmy działania istotne z punktu widzenia zarówno profilaktyki, jak i terapii chorób nowotworowych. Celem pracy doświadczalnej 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 potencjalnych właściwości przeciwnowotworowych dokonano, oznaczając ich aktywność antyoksydacyjną metodą redukcji rodnika DPPH oraz całkowitą zawartość związków fenolowych metodą z odczynnikiem Folina-Ciocalteu'a. Ponadto badania metodą chromatografii gazowej z detektorem mas (GC-MS) umożliwiły określenie składu otrzymanych olejków, a analiza otrzymanych wyników oparta na przeglądzie aktualnej literatury pozwoliła na wytypowanie składników bioaktywnych o największym potencjalnym znaczeniu przeciwnowotworowym.

WPROWADZENIE

Problemy terapii przeciwnowotworowych

Współcześnie stosuje się wiele rodzajów terapii przeciwnowotworowej, w tym zabiegi chirurgiczne, radioterapię oraz chemioterapię. Pomimo że metody te są praktykowane i udoskonalane od wielu lat, nadal nie są wystarczająco skuteczne. Chemioterapia, której celem jest zatrzymanie podziałów komórek nowotworowych lub replikacji DNA, jest powszechną metodą leczenia nowotworów, opierającą się na stosowaniu leków cytostatycznych, dobranych indywidualnie do rodzaju nowotworu, stopnia jego zaawansowania oraz reakcji organizmu pacjenta na leczenie [1]. Niestety, obecnie wykorzystywane w chemioterapii leki cytostatyczne zaprogramowane na niszczenie komórek o wysokim współczynniku podziału wpływają również na prawidłowe, szybko dzielące się komórki, takie jak komórki układu krwionośnego, komórki odpowiedzialne za wzrost włosów lub regenerację nabłonka jelitowego. W związku z tym podczas chemioterapii często występują działania niepożądane, takie jak wypadanie włosów, infekcje (zniszczenie białych krwinek), niedokrwistość (zniszczenie czerwonych krwinek), krwawienie (zniszczenie płytek krwi) czy dolegliwości ze strony układu pokarmowego. Inne skutki uboczne obejmują m.in. uszkodzenie nerek, kardiotoksyczność czy uszkodzenie włókien nerwowych. Skuteczność chemioterapii ogranicza również występowanie zjawiska oporności nowotworów na wiele

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

grup leków cytostatycznych. Paradoksalnie terapia tradycyjna może sprzyjać dostosowaniu się nowotworu do nowych warunków i jeszcze efektywniejszemu rozwojowi [2].

Przegląd badań dotyczących aktywności przeciwnowotworowej olejków eterycznych i ich składników

Badania naukowe nad roślinami stosowanymi w różnych rodzajach medycyny etnicznej doprowadziły do odkrycia wielu cennych przeciwnowotworowych leków, w tym taksolu, kamptotecyny, winkrystyny i winblastyny [3], jednak obecnie konieczne stało się poszukiwanie alternatywnych i uzupełniających metod leczenia chorób nowotworowych. Wśród naturalnych surowców olejki eteryczne stanowią szczególnie interesujące źródło potencjalnych związków przeciwnowotworowych. Olejki eteryczne są dobrze znane ze swoich właściwości antyseptycznych, np. bakteriobójczych, wirusobójczych czy grzybobójczych, a także różnorodnych właściwości leczniczych [4]. W medycynie tradycyjnej są one stosowane jako środki przeciwbólowe, uspokajające, przeciwzapalne, spazmolityczne i miejscowo znieczulające. Współcześnie znajdują one zastosowanie także w kosmetyce, konserwowaniu żywności oraz rolnictwie. Ich istotną zaletą jest to, że są one zazwyczaj łatwo dostępne i zawierają niezwykle dużą różnorodność struktur [5].

W aktywność przeciwnowotworową olejków eterycznych zaangażowanych jest wiele mechanizmów, obejmujących działanie cytotoksyczne, antyproliferacyjne, antymutagenne, czy detoksykacyjne, a także działanie chemoprewencyjne, związane z ich właściwościami antyoksydacyjnymi i przeciwzapalnymi [3].

W porównaniu z lekami cytostatycznymi olejki charakteryzują się niższą toksycznością oraz wyższą selektywnością. Cytotoksyczne właściwości olejków eterycznych mogą wynikać ze złożonego oddziaływania różnych klas związków, takich jak fenole, aldehydy, ketony, alkohole, estry, etery lub węglowodory. W niektórych przypadkach aktywność cytotoksyczna jest ściśle związana z kilkoma głównymi składnikami olejków, jednak duża zmienność profilu chemicznego olejków eterycznych oznacza dużą różnorodność mechanizmów działania oraz celów molekularnych. Ponadto składają się one z szerokiej gamy związków, z których każdy może modulować lub zmieniać działanie innych. Działanie przeciwnowotworowe olejków można przypisać ich lipofilowemu charakterowi i niskiej masie cząsteczkowej głównych składników, które mogą przenikać przez błony komórkowe, zmieniać ich skład i zwiększać płynność, co prowadzi do wycieku jonów i cząsteczek cytoplazmatycznych. Zmiana błon prowadzi do zmniejszenia produkcji ATP, zmiany gradientu pH i utraty potencjału mitochondrialnego, co może w efekcie doprowadzić do śmierci komórki nowotworowej [6, 7].

Aktywność antyproliferacyjna olejków eterycznych polega na zatrzymaniu wzrostu oraz niekontrolowanych podziałów komórek nowotworowych poprzez wpływ na kluczowe szlaki metaboliczne i ścieżki sygnałowe oraz przywrócenie prawidłowej regulacji genów biorących udział w cyklu komórkowym. Różne składniki olejków eterycznych, takie jak tymol, geraniol czy karwakrol, oddziałują na komórki nowotworowe w różnych fazach cyklu komórkowego, kierując je na drogę apoptozy. Wykazano, że tymol zapobiega przejściu fazowemu G0/G1 w liniach komórek nowotworowych K-562, P-815, CEM, MCF-7 [3], a także powoduje wzrost ekspresji białka p53, które odpowiada za regulację wielu procesów komórkowych,

a w szczególności aktywacji mechanizmów naprawy DNA lub indukcji apoptozy w odpowiedzi na uszkodzenia DNA [8].

Niektóre olejki eteryczne mogą również działać prooksydacyjnie, wpływając na żywotność komórek nowotworowych. Poszczególne składniki olejków eterycznych mogą indukować wytwarzanie reaktywnych form tlenu w mitochondriach komórek nowotworowych, bez zwiększania stresu oksydacyjnego w normalnych komórkach. Do takich związków należą m.in. β -kariofilen i tymol. Tymol powoduje wytwarzanie stabilnych fenoksyrodników, które generują wolne rodniki i utlenione pochodne chinonu, zwiększając śmiertelność komórek czerniaka. Ponadto związek ten specyficznie zwiększa produkcję nadtlenu wodoru w mitochondriach komórek rakowych. Stwierdzono również, że α -terpinen może wpływać na zwiększenie stresu oksydacyjnego w komórkach nowotworowych, selektywnie zwiększając stężenie reaktywnych form tlenu, i w ten sposób indukować apoptozę komórkową poprzez aktywację kaspaz w ludzkiej linii komórkowej raka wątrobowokomórkowego HepG2 [9].

Właściwości antymutagenne i regulujące enzymy detoksykacyjne przypisuje się kilku mechanizmom działania olejków eterycznych, w tym hamowaniu przenikania mutagenów do komórek, inaktywacji mutagenów przez bezpośrednie usuwanie, hamowaniu przemiany metabolicznej P450 promutagenów w mutageny oraz aktywacji enzymatycznej detoksykacji mutagenów przez składniki olejków eterycznych. Niektóre składniki wykazują również zdolność do promowania bezbłędnej naprawy DNA lub hamowania podatnej na błędy naprawy DNA. Związki takie jak linalol, myrcen i 1,8-cyneol zbadano pod kątem działania naprawczego i stwierdzono, że mogą one zmniejszać szkody spowodowane przez potencjalne genotoksyny [10].

Olejki eteryczne były testowane również *in vitro* i *in vivo* w modelach zwierzęcych pod kątem działania antyangiogennego. Stwierdzono, że wykazują aktywność antyangiogenną wobec różnych linii komórek nowotworowych, a także hamują wzrost czerniaka i przerzuty do płuc u myszy. Działanie antyangiogenne przypisuje się głównie zawartym w olejkach terpenom i związkom polifenolowym, które wykazują zdolność do zmniejszania lub zapobiegania tworzeniu się nowych naczyń krwionośnych zaopatrujących guz w krew oraz substancje odżywcze. Jednym z kluczowych elementów działania antyangiogennego olejków jest hamowanie czynnika wzrostu śródbłonna naczyń (VEGF), który odgrywa ważną rolę w angiogenezie, a takie właściwości wykazują np. limonen, α -pinen, 1,8-cyneol, kwas perylowy oraz β -elemen [2,3].

Nowe badania pokazują, że działanie olejków eterycznych na komórki nowotworowe wiąże się ze zmianą polaryzacji ich błon, a zwłaszcza błony mitochondriów [7]. Olejki eteryczne wykazują lipofilowy charakter i wysokie powinowactwo do błon komórkowych. Indukcja apoptozy w komórkach nowotworowych przez związki z grupy terpenów jest związana z depolaryzacją błon mitochondriów. Błony komórkowe komórek nowotworowych są często hiperpolaryzowane, a ich depolaryzacja indukowana składnikami olejków eterycznych pomaga przywrócić normalne procesy w komórce, w tym apoptozę. Pod wpływem terpenoidów mitochondria komórek nowotworowych uwalniają kofaktory, takie jak cytochrom C, który aktywuje apoptozę poprzez aktywację kaspaz. Jednym ze szlaków jest otwarcie porów przejścia przepuszczalności mitochondriów, co umożliwia nagły wzrost

przepuszczalności błony wewnętrznej mitochondriów dla wody i cząsteczek mniejszych niż 1,5 kDa [11]. Przykładem może być α -bisabolol i tymol, które wywierają skuteczny wpływ przeciwko białaczce szpikowej poprzez depolaryzację błony mitochondrialnej [12]. Zmiana potencjału błony może modulować otwieranie lub zamykanie kanałów jonowych, co może zmieniać pH wewnątrzkomórkowe i indukować wiele reakcji w komórce. Przykładowo tymol oraz karwakrol indukują apoptozę drogą mitochondrialną poprzez otwarcie kanałów wapniowych, które uwalniają jony wapniowe z retikulum endoplazmatycznego komórek nowotworowych [13].

Bardzo istotny jest fakt, że olejki eteryczne mają zdolność modulowania zjawiska oporności wielolekowej nowotworów [2]. Oporność wielolekowa jest najczęściej spotykanym problemem u chorych na raka, co sprawia, że większość rutynowo stosowanych leków przeciwnowotworowych staje się nieskuteczna. Olejki eteryczne mogą spowodować powtórny reakcję nowotworów na leki cytotoksyczne. Przykładowo olejek tymiankowy okazał się działać skutecznie przeciwko komórkowym liniom nowotworowym, które wykazują oporność na powszechnie stosowane leki, takie jak adriamycyna, winkrystyna i cisplatyna, ponadto obserwowano także zmniejszenie wielkości guza *in vivo* u ssaków [14]. Olejki eteryczne mają również zdolność odwracania oporności spowodowanej przez glikoproteinę P, co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w leczeniu oporności wielolekowej w raku. Stwierdzono, że terpinen-1-ol może zniwelować oporność na adriamycynę w ludzkich komórkach czerniaka [15], a linalool zwiększa potencjał terapeutyczny doksorubicyny w komórkach raka piersi MCF-7 [16]. Połączenie geraniolu z 5-fluorouracylem zmniejszyło znacznie objętość guza okrężnicy u myszy (53%), podczas gdy sam 5-fluorouracyl nie miał żadnego wpływu, a sam geraniol zmniejszał rozmiar guza o 26% [17]. Z kolei β -elemen wykazywał synergistyczne działanie z cisplatyną w liniach komórkowych raka płuca, a także z docetakselem lub w połączeniu z radioterapią [18]. Innym interesującym związkiem okazał się β -kariofilen, który ułatwia przejście paklitakselu przez błonę komórek rakowych, a tym samym wzmacnia jego aktywność przeciwnowotworową [19]. Limonen, inny szeroko rozpowszechniony terpen, zwiększa stres oksydacyjny w komórkach rakowych w połączeniu z docetakselem, któremu towarzyszy obniżony poziom glutationu, aktywacja kaspaz oraz apoptozy [20]. Stwierdzono również, że eugenol indukuje apoptozę komórek raka szyjki macicy bez toksyczności dla zdrowych komórek i wzmacnia działanie środków chemioterapeutycznych: gemcytabiny i sulforafanu [21].

Ze względu na wysoką zawartość związków fenolowych i innych składników aktywnych olejki eteryczne można również stosować w celach chemoprewencyjnych. W organizmie ludzkim równowaga utleniacz–przeciwutleniacz ma kluczowe znaczenie, ponieważ utrzymuje integralność i funkcjonalność błony komórkowej, białek komórkowych i kwasów nukleinowych [22]. Przykłady potencjalnych uszkodzeń spowodowanych brakiem równowagi między oksydantem a przeciwutleniaczem obejmują upośledzenie funkcji komórek i ich śmierć, upośledzoną odporność i uszkodzenie DNA, które z kolei mogą powodować mutacje i ostatecznie przyczyniać się do rozwoju chorób przewlekłych takich jak rak [23]. Wykazano, że istnieje korelacja między zwiększonym spożyciem przeciwutleniaczy w diecie a mniejszą częstością zachorowań na choroby cywilizacyjne, w tym raka, a także umieralnością. Działanie przeciwutleniające olejków eterycznych polega na zapobieganiu tworzenia się wolnych rodników i ich eliminacji, naprawie uszkodzeń oksydacyjnych, eliminacji uszkodzonych cząsteczek i zapobieganiu mutacjom. Wykazano również, że olejki mogą

zapobiegać karcynogenezie indukowanej chemicznie. Olejek eteryczny z tymianku pospolitego (*Thymus vulgaris*) wykazuje działanie przeciwutleniające ze względu na wysoką zawartość tymolu i karwakrolu [24]. Inne popularne składniki olejków eterycznych odpowiedzialne za ich działanie przeciwutleniające to m.in.: 1,8-cyneol, mentol, eugenol, linalol, α -terpinen, β -terpinen i β -terpinolen [25].

Na podstawie wyników wielu badań można stwierdzić, że olejki eteryczne i ich składniki działają w różnych stadiach rozwoju nowotworu, powodując hamowanie inicjacji i promocji, indukując apoptozę w komórkach nowotworowych i supresję angiogenezy [25].

Olejki eteryczne mogą również aktywnie wspomagać układ odpornościowy. Poprawa funkcji immunologicznej opiera się na mechanizmach redukcji stresu, wspierania dobrych bakterii jelitowych oraz promowaniu lepszej jakości krążenia krwi i limfy [26]. Warto podkreślić rolę tymolu w procesie modulowania odpowiedzi immunologicznej. W badaniach na zwierzętach stwierdzono, że tymol poprawiał odpowiedź układu immunologicznego poprzez zwiększenie poziomu przeciwciał odpornościowych klasy IgA i IgM w jelitach świni, osłabiał dojrzewanie komórek dendrytycznych i hamował mitogenne i allogeniczne odpowiedzi limfocytów T wraz z wydzielaniem cytokin prozapalnych IFN- γ oraz IL-4. Tymol zwiększał również fagocytozę poprzez zwiększenie płynności błony makrofagów i tłumił reakcje zapalne poprzez zmniejszenie regulacji wydzielania cytokin prozapalnych dzięki silnemu działaniu immunostymulującemu [27].

Wiele badań wykazało, że działanie przeciwnowotworowe niektórych związków olejków eterycznych wiąże się ze zmniejszeniem stanu zapalnego. Przeciwzapalne działanie wykazuje kilka popularnych składników olejków eterycznych, takich jak geraniol, eugenol oraz α -bisabolol. Geraniol hamuje wytwarzanie jądrowego czynnika-kappa B (NF- κ B), który jest kluczowym białkiem prozapalnym w organizmie. Ponieważ związek między zapalnym działaniem NF- κ B a rozwojem raka, opornością terapeutyczną w rozwoju guza, angiogenezą i przerzutami w raku jest ustalony i coraz częściej opisywany w wielu badaniach, stąd kluczowym wydaje się zahamowanie jego ekspresji w komórkach nowotworowych [28].

Szeroka gama surowców i różnorodność olejków eterycznych sprawiają, że stanowią one interesujące źródło nowych związków o właściwościach przeciwnowotworowych. Z tego powodu w ostatnich latach prowadzi się coraz więcej badań dotyczących właściwości przeciwnowotworowych poszczególnych składników olejków eterycznych, jak i samych olejków, a ich wyniki są obiecujące. W tabeli 1 podano przykłady popularnych składników olejków eterycznych badanych na nowotworowych liniach komórkowych, które wykazywały właściwości przeciwnowotworowe, wraz ze wskazaniem mechanizmu ich działania.

Tabela 1. Popularne składniki olejków eterycznych wykazujące właściwości przeciwnowotworowe

| Związek | Mechanizm działania | Testy na nowotworowych liniach komórkowych | Lit. |
|------------|--|---|------|
| α-pinen | odkładanie heterochromatyny, fragmentacja DNA | linia komórkowa czerniaka mysiego B16F10 | [29] |
| | zakłócanie procesu mitotycznego komórek, stres oksydacyjny, uszkodzenie DNA | | |
| Tymol | wzrost ekspresji p53, uszkodzenie DNA i wymiana chromatyd siostrzanych | linia komórkowa czerniaka mysiego B16F10; linia komórek zarodka chomika syryjskiego CHO | [8] |
| | tłumienie genotoksyczności wywołanej promieniowaniem | komórki fibroblastów płuc chomika chińskiego V79 | [3] |
| | zapobieganie przejściu fazowemu G 0/G 1 | linie komórek nowotworowych K-562, P-815, CEM, MCF-7; komórki ludzkiego raka wątroby Bel-7402 | [3] |
| | hamowanie tworzenia guzów i naczyń krwionośnych | linia komórkowa czerniaka mysiego B16F10 | [8] |
| Limonen | hamowanie przerzutów | linia komórek BGC- 823 | [3] |
| Karwakrol | zahamowanie wzrostu i różnicowania komórek nowotworowych, nawet po aktywacji zmutowanego onkogenu N-ras | linia komórkowa raka płuc A549 | [3] |
| | apoptoza poprzez aktywację kaspaz i szlak kinazy białkowej aktywowanej mitogenem | linia komórkowa raka wątroby HepG2 | [3] |
| Geraniol | zwiększenie wrażliwości na leczenie 5-fluorouracylem | linia komórkowa ludzkiego raka okrężnicy Caco-2 | [2] |
| | zmniejszenie ekspresji syntazy tymidylanowej i ekspresji kinazy tymidynowej, synergistyczne działanie geraniolu z 5-fluorouracylem | guzy ludzkie TC-118 indukowane u szwajcarskich myszy nu/nu | [3] |
| 1,8-cyneol | hamuje fosforylację ERK1/2, jego kinaz, c-Src i receptora naskórkowego czynnika wzrostu | linia komórkowa czerniaka mysiego B16F10; linia komórkowa czerniaka ludzkiego A375, A2058 | [8] |
| | miejscowe leczenie zmniejszyło liczbę guzów na skórze myszy i hamowało ekspresję COX-2 | | |
| Kamfen | hamowanie podskórnego wzrostu guza | linia komórek mysiego czerniaka skóry B16F10-Nex2 | [8] |
| | stres retikulum endoplazmatycznego (ER), uwalnianie Ca ²⁺ , HmgB1 i kalretikuliny, utrata potencjału błony mitochondrialnej | linia komórek mysiego czerniaka skóry B16F10-Nex2 wstrzykniętych samcom myszy C57Bl/6 | [8] |
| | zatrzymanie G2/M, wzrost ekspresji p53, Bax/Bcl-2, Cyt-c, kaspazy-9 i kaspazy-3 | linia komórkowa czerniaka ludzkiego A431 | [8] |
| Borneol | nasilanie apoptozy indukowanej selenocystyną przez zwiększenie wychwytu komórkowego i aktywację uszkodzenia DNA przez ROS | ludzka linia komórkowa raka wątrobowokomórkowego HepG2 | [30] |
| Kamfora | zatrzymanie cyklu komórkowego | linie komórkowe ludzkiego raka okrężnicy HCT-116 | [30] |
| | indukcja apoptozy | | |
| γ-terpinen | zatrzymanie cyklu komórkowego | mysia linia komórkowa białaczki P388; ludzka linia komórkowa raka wątrobowokomórkowego HepG2 | [30] |
| | indukcja apoptozy | linia komórkowa białaczki erytromieloblastoidalnej K562; linia komórek mysiego czerniaka B16F10 | [30] |
| β-myrcen | zatrzymanie cyklu komórkowego i indukcja apoptozy | linia komórkowa białaczki erytromieloblastoidalnej K562; linia komórek mysiego czerniaka B16F10 | [30] |
| α-terpinen | zwiększenie stresu oksydacyjnego w komórkach nowotworowych, indukcja apoptozy komórkowej poprzez aktywację kaspaz | ludzka linia komórkowa raka wątrobowokomórkowego HepG2 | [31] |
| p-cymen | zahamowanie wzrostu i różnicowania komórek nowotworowych | linia komórkowa raka piersi MCF-7; linia komórkowa raka płuc H1299 | [32] |
| α-tujon | zwiększenie proliferacji komórek CD3AK i cytotoksyczności poprzez poprawę ekspresji CD107a, p-Akt i p-ERK1/2 | linia komórkowa raka okrężnicy CaCo-2; linia komórkowa czerniaka ludzkiego A375 | [33] |

OTRZYMYWANIE OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Celem pracy było otrzymanie olejków eterycznych z wybranych surowców roślinnych oraz ocena ich potencjalnych właściwości przeciwnowotworowych. Zakres badań obejmował porównanie ich aktywności antyoksydacyjnej oraz zawartości składników działających antynowotworowo, znanych z przeglądu literatury.

Olejki eteryczne otrzymano z 5 surowców roślinnych: rozmarynu lekarskiego, tymianku pospolitego, szalwii lekarskiej, cząbrku ogrodowego i cząbrku górskiego, stosując metodę 3-godzinnej hydrodestylacji w aparacie Derynga. Każdorazowo używano 50 g suszonego surowca roślinnego i 500 cm³ wody demineralizowanej. Charakterystykę badanych surowców wraz z wydajnościami otrzymanych olejków eterycznych przedstawiono w tabeli 2. Największą ilość olejku uzyskano z cząbrku ogrodowego i rozmarynu lekarskiego (wydajności wynosiły odpowiednio 2,70 i 2,80%), a najmniejszą z cząbrku górskiego i szalwii lekarskiej (wydajności poniżej 1%).

Tabela 2. Badane surowce roślinne oraz wydajności olejków eterycznych otrzymanych w procesie 3-godzinnej hydrodestylacji

| Surowiec roślinny | Część rośliny | Pochodzenie surowca | Wydajność olejku [% (v/m)] |
|---|---------------|---------------------|----------------------------|
| Rozmaryn lekarski (<i>Rosmarinus officinalis</i>) | liść | uprawa własna | 2,70 |
| Tymianek pospolity (<i>Thymus vulgaris</i>) | liść | uprawa własna | 1,62 |
| Szałwia lekarska (<i>Salvia officinalis</i>) | liść | firma Kawon | 0,92 |
| Cząber ogrodowy (<i>Satureja hortensis</i>) | ziele | firma Prymat | 2,80 |
| Cząber górski (<i>Satureja montana</i>) | ziele | firma Aromatika | 0,52 |

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNYCH OLEJKÓW ETERYCZNYCH

Dla każdego olejku określono aktywność przeciwutleniającą, stosując w tym celu dwie metody spektrofotometryczne. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem spektrofotometru UV-1600 PC firmy VWR.

Pierwsza metoda polegała na określeniu zdolności do redukcji rodnika DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu). Jest to wolny rodnik o stosunkowo dużej trwałości, którego alkoholowe roztwory mają barwę purpurową z maksimum absorpcji przy długości fali $\lambda = 517$ nm. W czasie redukcji barwa roztworu zmienia się na jaśniejszą, a intensywność tej zmiany można monitorować spektrofotometrycznie. Dla każdego olejku eterycznego wyznaczano parametr IC₅₀, określający stężenie redukujące 50% wolnych rodników. Wartość tego parametru jest odwrotnie proporcjonalna do aktywności antyoksydacyjnej [34].

Druga metoda polegała na oznaczeniu całkowitej zawartości związków fenolowych z wykorzystaniem odczynnika Folina-Ciocalteu'a. Odczynnik ten reaguje w środowisku alkalicznym ze związkami o charakterze fenoli z utworzeniem niebieskiego barwnika, który posiada maksimum absorpcji przy długości fali $\lambda = 760$ nm. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości związków fenolowych [35].

Metoda redukcji rodnika DPPH

W metodzie opartej na reakcji redukcji rodnika DPPH roztwór podstawowy przygotowano, odważając 0,0197 g DPPH i rozpuszczając w metanolu w kolbie miarowej o poj. 25 cm³. Następnie przygotowano roztwór roboczy poprzez rozcieńczenie 3 cm³ roztworu podstawowego metanolu w kolbie miarowej o poj. 50 cm³.

W celu wykonania oznaczenia do 0,5 cm³ roztworu olejku w metanolu dodawano 3 cm³ roztworu roboczego DPPH i próbkę inkubowano w ciemności w ciągu 30 min. Analogicznie wykonywano próbę kontrolną z użyciem 0,5 cm³ rozpuszczalnika (metanolu) i 3 cm³ roztworu roboczego DPPH. Każdą próbę wykonano 3-krotnie. Po zakończeniu inkubacji mierzono absorbancję przy długości fali $\lambda = 517$ nm w kuwetach szklanych 1 cm, jako odnośnik stosując metanol. Korzystając z poniższego wzoru, określano zdolność badanych olejków do eliminacji wolnych rodników (ang. *radical scavenging activity*, RSA):

$$RSA = (A_{0sr} - A) \times 100 / A_{0sr} [\%]$$

gdzie:

A – absorbancja próbki badanej,

A_{0sr} – średnia absorbancja próbki kontrolnej.

Po wstępnym wyznaczeniu odpowiedniego zakresu stężeń dla danego olejku przygotowano serię 6 roztworów metanolowych o różnych stężeniach i prowadzono pomiary ich zdolności do eliminacji wolnych rodników (RSA). Następnie dla poszczególnych olejków eterycznych wyznaczano krzywe zależności RSA od stężenia, a z otrzymanych równań obliczano stężenie olejku redukujące 50% wolnych rodników – parametr IC₅₀.

Metoda z odczynnikiem Folina-Ciocalteu

W celu przeprowadzenia oznaczenia do kolb miarowych o pojemności 25 cm³ dodawano kolejno: 0,5 cm³ roztworu olejku w metanolu, 0,5 cm³ odczynnika Folina–Ciocalteu’a, 1,5 cm³ wodnego roztworu Na₂CO₃ (C = 200 mg/cm³), a następnie uzupełniano do kreski wodą demineralizowaną w kolbie miarowej o pojemności 25 cm³. Przygotowane próby pozostawiano na 30 min. Próbę zerową wykonywano analogicznie, dodając zamiast olejku 0,5 cm³ wody rozpuszczalnika. Pomiary absorbancji prowadzono przy długości fali $\lambda = 760$ nm w kuwetach szklanych 1 cm, stosując wodę demineralizowaną jako odnośnik. Dla każdej próby wykonywano 3 powtórzenia.

W metodzie tej jako wzorzec zastosowano kwas galusowy. Aby wykonać krzywą kalibracyjną kwasu galusowego, przygotowano roztwór podstawowy o stężeniu 2 mg/cm³, z którego następnie sporządzono 10 roztworów roboczych o stężeniach w zakresie 0,05–0,50 mg/cm³, dla których wykonano oznaczenia analogicznie jak w przypadku badanych próbek olejków. Na podstawie wykonanych pomiarów absorbancji roztworów kwasu galusowego sporządzono następnie krzywą kalibracyjną, z równania której obliczano stężenia kwasu galusowego odpowiadające stężeniom związków fenolowych w badanych olejkach.

W celu wyznaczenia całkowitej zawartości związków fenolowych w 1 g olejku wyrażonej w równoważnikach kwasu galusowego – Z [mg/g], stosowano poniższy wzór:

$$Z = C_{kw. gal.} \cdot 1000 / C_{ol.} \text{ [mg/g]}$$

gdzie:

$C_{kw. gal.}$ – stężenie kwasu galusowego obliczone z krzywej kalibracyjnej [mg/cm³],

$C_{ol.}$ – stężenie olejku eterycznego użyte do oznaczenia [mg/cm³].

BADANIA SKŁADU OLEJKÓW ETERYCZNYCH METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ Z DETEKTOREM MAS (GC-MS)

Badania przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego firmy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 Network oraz automatycznym dozownikiem próbek 7683 Series Injector. Rozdział związków zachodził na kolumnie kapilarnej HP-5MSI (30 m × 250 μm × 0,25 μm), przy zastosowaniu temperatury programowanej w zakresie od 50°C do 290°C, z przyrostem 4°C/min (całkowity czas analizy: 60 min). Pozostałe temperatury wynosiły odpowiednio: dozownik 250°C, kwadrupol 150°C, źródło jonów 230°C. Gazem nośnym był hel, którego przepływ wynosił 1,2 cm³/min. Widma masowe otrzymano za pomocą jonizacji elektronowej EI (70 eV), a zakres skanowania wynosił 20–500 m/z. W celu przygotowania próbki do analizy 20 μl olejku rozpuszczano w 1 cm³ acetonu, a następnie dozowano 3 μl tak otrzymanego roztworu do kolumny chromatograficznej trybie split (10 : 1).

Identyfikację poszczególnych związków przeprowadzono poprzez porównanie widm masowych z widmami wzorców znajdującymi się w bibliotece widm NIST 02 oraz porównanie czasów retencji z czasami retencji dostępnych wzorców. Poprawność identyfikacji weryfikowano za pomocą liniowych indeksów retencji (LRI), obliczonych na podstawie analizy wzorca n-alkanów C7-C40, porównując otrzymane wyniki z wartościami literaturowymi [36]. Analizę ilościową przeprowadzono, stosując nieskorygowaną metodę normalizacji wewnętrznej, wyznaczając względną zawartość procentową jako udział powierzchni pików w całkowitej powierzchni wszystkich pików. Wynik końcowy stanowi średnia z 3 pomiarów, z wyznaczonym odchyleniem standardowym.

WYNIKI BADAŃ

Badane olejki eteryczne wykazywały zróżnicowaną aktywność antyoksydacyjną wyznaczoną względem rodnika DPPH. Najwyższą aktywnością charakteryzowały się olejki 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 ($12,53 \text{ mg/cm}^3$). Wyniki te były dość dobrze skorelowane z wynikami oznaczenia związków fenolowych, ponieważ im niższe jest stężenie redukujące 50% wolnych rodników (IC_{50}), tym wyższa jest aktywność antyoksydacyjna, co odpowiada wyższej zawartości związków fenolowych. Najwyższą zawartość związków fenolowych, wyrażoną w równoważnikach kwasu galusowego na 1 gram olejku, wykazywały olejki z cząbrzu ogrodowego ($239,90 \text{ mg/g}$) i cząbrzu górskiego ($196,06 \text{ mg/g}$), natomiast

najniższą olejek rozmarynowy (6,20 mg/g) i szalwiowy (10,92 mg/g). W tabeli 3 zestawiono wyznaczone wartości IC_{50} olejków wraz z całkowitą zawartością związków fenolowych.

Tabela 3. Wyniki badań aktywności antyoksydacyjnej i całkowitej zawartości związków fenolowych dla olejków eterycznych otrzymanych z różnych surowców roślinnych

| Surowiec roślinny | IC_{50} [mg/cm ³] | Zawartość związków fenolowych* Z [mg/g] |
|--------------------|---------------------------------|--|
| Rozmaryn lekarski | 12,53 | 6,20 |
| Tymianek pospolity | 4,21 | 42,96 |
| Szałwia lekarska | 19,72 | 10,92 |
| Cząber ogrodowy | 3,98 | 239,90 |
| Cząber górski | 1,81 | 196,06 |

* w równoważnikach kwasu galusowego

W tabelach 4–8 zamieszczono wyniki analizy chromatograficznej poszczególnych olejków. Zestawiono w nich zidentyfikowane związki wraz z obliczonymi i literaturowymi wartościami indeksów retencji, a także ich względne zawartości procentowe. Związki o potwierdzonych na podstawie literatury właściwościach przeciwnowotworowych zaznaczono pogrubieniem.

Tabela 4. Wyniki analizy chromatograficznej olejku z tymianku pospolitego

| Lp. | Związek | Indeks retencji | | Zawartość względna [%] \pm SD |
|-----|--------------------------------------|-----------------|-----------------------|------------------------------------|
| | | LRI obliczony | LRI literaturowy [36] | |
| 1 | α -tujen | 925 | 928 | 1,72 \pm 0,00 |
| 2 | α-pinen | 931 | 936 | 1,22 \pm0,09 |
| 3 | kamfen | 945 | 950 | 1,23 \pm0,08 |
| 4 | β -pinen | 974 | 978 | 0,51 \pm 0,02 |
| 5 | 1-okten-3-ol | 984 | 980 | 0,58 \pm 0,04 |
| 6 | β-myrcen | 991 | 989 | 0,80 \pm0,04 |
| 7 | α-terpinen | 1016 | 1017 | 3,63 \pm0,12 |
| 8 | p-cymen | 1027 | 1024 | 22,96 \pm0,33 |
| 9 | 1,8-cyneol | 1031 | 1032 | 2,14 \pm0,19 |
| 10 | γ-terpinen | 1061 | 1060 | 12,86 \pm0,12 |
| 11 | hydrat <i>cis</i> -sabinenu | 1070 | 1067 | 2,23 \pm 0,06 |
| 12 | hydrat <i>trans</i> -sabinenu | 1104 | 1098 | 0,69 \pm 0,08 |
| 13 | borneol | 1168 | 1166 | 3,53 \pm 0,05 |
| 14 | terpinen-4-ol | 1180 | 1177 | 1,22 \pm0,06 |
| 15 | eter metylowy tymolu | 1237 | 1234 | 0,48 \pm 0,00 |
| 16 | eter metylowy karwakrolu | 1246 | 1243 | 1,81 \pm 0,09 |
| 17 | tymol | 1310 | 1290 | 38,69 \pm0,34 |
| 18 | karwakrol | 1318 | 1300 | 1,31 \pm0,03 |
| 19 | β-kariofilen | 1418 | 1420 | 2,07 \pm0,02 |
| 20 | germakren D | 1480 | 1481 | 0,54 \pm 0,03 |
| 21 | β-bisabolen | 1509 | 1508 | 0,78 \pm0,05 |

W olejku eterycznym z tymianku pospolitego zidentyfikowano łącznie 21 związków (tab. 4). Głównymi składnikami były: tymol (37,69%), p-cymen (22,96%) i γ -terpinen (12,86%).

Wśród zidentyfikowanych związków potwierdzoną aktywność przeciwnowotworową wykazuje 12 związków. Na uwagę zasługuje fakt, że aktywność wykazują wszystkie główne składniki olejku, a ponadto występujące w mniejszych ilościach: α -terpinen, α -pinen, 1,8-cyneol, kamfen, β -myrcen, terpinen-4-ol, karwakrol, β -kariofilen oraz β -bisabolen.

W olejku eterycznym z rozmarynu lekarskiego zidentyfikowano łącznie 17 związków, wśród których 11 wykazuje właściwości przeciwnowotworowe (tab. 5). Należą do nich główne składniki olejku takie jak 1,8-cyneol (32,46%), α -pinen (20,19%) i kamfora (17,43%), a także związki występujące w mniejszych ilościach, do których należą: kamfen, werbenon, α -terpineol, terpinen-4-ol, β -myrcen, β -kariofilen, α - i γ -terpinen.

Tabela 5. Wyniki analizy chromatograficznej olejku z rozmarynu lekarskiego

| Lp. | Związek | Indeks retencji | | Zawartość względna [%] \pm SD |
|-----|--------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------------|
| | | LRI obliczony | LRI literaturowy [36] | |
| 1 | tricyklen | 920 | 923 | 0,16 \pm 0,01 |
| 2 | α-pinen | 933 | 936 | 20,19 \pm0,08 |
| 3 | kamfen | 946 | 950 | 6,84 \pm0,22 |
| 4 | β -pinen | 974 | 978 | 2,27 \pm 0,10 |
| 5 | β-myrcen | 992 | 989 | 0,89 \pm0,04 |
| 6 | α -felandren | 1005 | 1004 | 2,61 \pm 0,03 |
| 7 | α-terpinen | 1017 | 1017 | 0,85 \pm 0,04 |
| 8 | 1,8-cyneol | 1033 | 1032 | 32,46 \pm0,23 |
| 9 | γ-terpinen | 1058 | 1060 | 1,11 \pm0,02 |
| 10 | terpinolen | 1089 | 1087 | 0,59 \pm 0,02 |
| 11 | kamfora | 1148 | 1143 | 17,43 \pm0,46 |
| 12 | borneol | 1169 | 1166 | 4,05 \pm 0,27 |
| 13 | terpinen-4-ol | 1180 | 1177 | 0,91 \pm0,07 |
| 14 | α-terpineol | 1196 | 1190 | 1,81 \pm0,27 |
| 15 | werbenon | 1214 | 1206 | 6,14 \pm0,30 |
| 16 | octan izobornylu | 1285 | 1286 | 1,03 \pm 0,07 |
| 17 | β-kariofilen | 1417 | 1420 | 1,10 \pm0,16 |

W olejku z szalwii właściwej zidentyfikowano łącznie 19 związków (tab. 6). Odnośnie 9 z nich znaleziono doniesienia literaturowe na temat aktywności przeciwnowotworowej. Są to zarówno wszystkie główne składniki, takie jak: kamfora (23,98%), α -tujon (19,72%), 1,8-cyneol (9,99%) i wiridiflorol (8,78%), jak i związki występujące w mniejszych ilościach: kamfen, α -pinen, α -humulen, β -kariofilen oraz manool.

Olejek z cząbrzu ogrodowego charakteryzował się najmniej zróżnicowanym składem (tab. 7). W olejku tym zidentyfikowano łącznie 10 związków, z czego właściwości przeciwnowotworowe wykazuje 9 związków, w tym składniki główne: karwakrol (48,06%) i γ -terpinen (34,94%), stanowiące łącznie ponad 80% olejku. Pozostałe związki aktywne przeciwnowotworowo to: *p*-cymen, α -terpinen, limonen, α -pinen, β -myrcen, β -kariofilen oraz β -bisabolen.

Tabela 6. Wyniki analizy chromatograficznej olejku z szalwii właściwej

| Lp. | Związek | Indeks retencji | | Zawartość względna [%] ± SD |
|-----|---------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|
| | | LRI obliczony | LRI literaturowy [36] | |
| 1 | α-pinen | 930 | 936 | 3,22 ±0,05 |
| 2 | kamfen | 945 | 950 | 4,62 ±0,10 |
| 3 | β-pinen | 973 | 978 | 1,28 ±0,12 |
| 4 | 1,8-cyneol | 1029 | 1032 | 9,99 ±0,14 |
| 5 | α-tujon | 1109 | 1105 | 19,72 ±0,12 |
| 6 | β-tujon | 1119 | 1115 | 6,07 ±0,06 |
| 7 | kamfora | 1148 | 1143 | 23,98 ±0,11 |
| 8 | borneol | 1168 | 1166 | 5,27 ±0,11 |
| 9 | octan izobornylu | 1285 | 1286 | 1,76 ±0,03 |
| 10 | β-kariofilen | 1416 | 1420 | 1,60 ±0,02 |
| 11 | α-humulen | 1451 | 1453 | 2,19 ±0,01 |
| 12 | tlenek kariofilenu | 1581 | 1581 | 1,07 ±0,10 |
| 13 | wiridiflorol | 1593 | 1591 | 8,78 ±0,12 |
| 14 | gwajol | 1599 | 1597 | 0,38 ±0,00 |
| 15 | epoksyd humulenu II | 1608 | 1605 | 1,76 ±0,14 |
| 16 | 1-epi-kubenol | 1633 | 1626 | 0,53 ±0,05 |
| 17 | α-kadinol | 1659 | 1652 | 0,41 ±0,01 |
| 18 | kadalen | 1674 | 1671 | 0,32 ±0,00 |
| 19 | manool | 2055 | 2057 | 7,43 ±0,34 |

Tabela 7. Wyniki analizy chromatograficznej olejku z cząbrzu ogrodowego

| Lp. | Związek | Indeks retencji | | Zawartość względna [%] ± SD |
|-----|---------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|
| | | LRI obliczony | LRI literaturowy [36] | |
| 1 | α-tujen | 924 | 928 | 0,66 ±0,07 |
| 2 | α-pinen | 930 | 936 | 0,85 ±0,09 |
| 3 | β-myrcen | 991 | 989 | 1,17 ±0,06 |
| 4 | α-terpinen | 1015 | 1017 | 3,27 ±0,19 |
| 5 | p-cymen | 1024 | 1024 | 9,37 ±0,01 |
| 6 | limonen | 1029 | 1030 | 0,80 ±0,09 |
| 7 | γ-terpinen | 1061 | 1060 | 34,94 ±0,06 |
| 8 | karwakrol | 1317 | 1300 | 48,06 ±0,08 |
| 9 | β-kariofilen | 1416 | 1420 | 0,43 ±0,03 |
| 10 | β-bisabolen | 1509 | 1508 | 0,47 ±0,07 |

Olejek z cząbrzu górskiego w porównaniu z cząbrem ogrodowym cechuje się bardziej różnorodnym składem (tab. 7). W olejku z cząbrzu górskiego zidentyfikowano łącznie 23 związki. Wśród 14 związków o znanej aktywności przeciwnowotworowej są główne składniki takie jak karwakrol (45,10%), *p*-cymen (12,41%) i tymol (12,17%), a także występujące w mniejszych ilościach: eter metylowy karwakrolu, β-kariofilen, α-pinen, α- i γ-terpinen, terpinen-4-ol, kamfen, limonen, geraniol, β-bisabolen i β-myrcen.

Tabela 8. Wyniki analizy chromatograficznej olejku z cząbrzu górskiego

| Lp. | Związek | Indeks retencji | | Zawartość względna [%] ± SD |
|-----|--------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|
| | | LRI obliczony | LRI literaturowy [36] | |
| 1 | α -tujen | 925 | 928 | 0,25 ±0,00 |
| 2 | α-pinen | 930 | 936 | 0,98 ±0,03 |
| 3 | kamfen | 944 | 950 | 0,80 ±0,02 |
| 4 | β-myrcen | 992 | 989 | 0,49 ±0,00 |
| 5 | α-terpinen | 1016 | 1017 | 0,96 ±0,01 |
| 6 | <i>p</i>-cyment | 1025 | 1024 | 12,41 ±0,15 |
| 7 | limonen | 1029 | 1030 | 1,40 ±0,05 |
| 8 | γ-terpinen | 1057 | 1060 | 2,56 ±0,10 |
| 9 | hydrat <i>cis</i> -sabinenu | 1068 | 1067 | 0,71 ±0,02 |
| 10 | linalol | 1103 | 1099 | 2,75 ±0,14 |
| 11 | borneol | 1167 | 1166 | 3,83 ±0,02 |
| 12 | terpinen-4-ol | 1179 | 1177 | 3,19 ±0,02 |
| 13 | eter metylowy karwakrolu | 1245 | 1243 | 5,25 ±0,11 |
| 14 | geraniol | 1258 | 1255 | 0,60 ±0,00 |
| 15 | tymol | 1304 | 1290 | 12,17 ±0,13 |
| 16 | karwakrol | 1318 | 1300 | 45,10 ±0,05 |
| 17 | β-kariofilen | 1416 | 1420 | 2,27 ±0,03 |
| 18 | γ -elemen | 1436 | 1436 | 0,37 ±0,00 |
| 19 | germakren D | 1493 | 1481 | 0,61 ±0,02 |
| 20 | β-bisabolen | 1508 | 1508 | 0,58 ±0,15 |
| 21 | δ -kadinen | 1522 | 1523 | 0,31 ±0,00 |
| 22 | spatulenol | 1578 | 1576 | 1,56 ±0,04 |
| 23 | tlenek kariofilenu | 1582 | 1581 | 2,16 ±0,02 |

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Otrzymane wyniki badań wskazują, że wśród badanych olejków eterycznych najwyższą aktywnością antyoksydacyjną wyznaczoną względem rodnika DPPH oraz najwyższą zawartością związków fenolowych charakteryzują się olejki otrzymane z cząbrzu górskiego, cząbrzu ogrodowego oraz tymianku pospolitego. Olejki te ze względu na swój mechanizm działania mogą korzystnie wpływać na zachowanie równowagi pomiędzy utleniaczami oraz przeciwutleniaczami w organizmie. Poprzez minimalizowanie skutków stresu oksydacyjnego mogą być skutecznymi środkami o potencjalnym zastosowaniu w profilaktyce chorób nowotworowych.

Ponadto olejek z cząbrzu górskiego, cząbrzu ogrodowego oraz olejek z tymianku wydają się najbardziej cennymi olejkami ze względu na największą zawartość i różnorodność związków o znanych z literatury właściwościach przeciwnowotworowych. Obecność składników głównych takich jak tymol, karwakrol, γ -terpinen oraz *p*-cyment sugeruje, że mogą one znaleźć potencjalne zastosowanie w terapii chorób nowotworowych, m.in. poprzez aktywność antyproliferacyjną i indukcję apoptozy komórek nowotworowych. Duża zawartość tymolu w olejku tymiankowym (ok. 39%) wskazuje, że olejek ten może również charakteryzować się działaniem immunostymulującym oraz przeciwzapalnym.

Dwa pozostałe badane olejki: szalwiowy oraz rozmarynowy wykazały mniejszą aktywność antyoksydacyjną, lecz w ich składzie również stwierdzono obecność znacznych ilości cennych związków o znanej aktywności przeciwnowotworowej. Olejek szalwiowy ze względu na wysoką zawartość kamfory, 1,8-cyneolu i α -tujonu może wykazywać aktywność antyproliferacyjną i chemoprewencyjną. Podobnym działaniem może charakteryzować się olejek rozmarynowy ze względu na wysoką zawartość 1,8-cyneolu, α -pinenu i kamfory.

Podsumowując, w składzie wszystkich badanych olejków stwierdzono obecność znacznych ilości cennych związków o znanej z doniesień literaturowych aktywności przeciwnowotworowej. Interesujący jest fakt, że aktywnością taką charakteryzowały się wszystkie główne składniki badanych olejków. Otrzymane wyniki wskazują na potencjalne właściwości przeciwnowotworowe tych olejków, które mogą być cennym źródłem poszczególnych substancji aktywnych. Najbardziej obiecujące wyniki badań aktywności przeciwutleniającej oraz zawartości związków przeciwnowotworowych uzyskano w przypadku olejku z cząbrzu górskiego, cząbrzu ogrodowego oraz tymianku pospolitego. Sugeruje to, że olejki te warto poddać dalszym badaniom na wybranych nowotworowych liniach komórkowych.

LITERATURA

- [1] Bhosle J., Hall G. Principles of cancer treatment by chemotherapy. Surgery (Oxford) 2009, 27, 173–177.
- [2] Lesgards J.F., Baldovini N., Vidal N., Pietri S. Anticancer activities of essential oils constituents and synergy with conventional therapies: a review. Phytother. Res. 2014, 28, 1423–1446.
- [3] Gautam N., Mantha A.K., Mittal S. Essential oils and their constituents as anticancer agents: a mechanistic view. Biomed. Res. Int. 2014. Article ID 154106.
- [4] Adorjan B., Buchbauer G. Biological properties of essential oils: an updated review. Flavour Fragr. J. 2010, 25, 407–426.
- [5] Blowman K., Magalhães M., Lemos M. FL., Cabral C., Pires IM. Anticancer properties of essential oils and other natural products. Evid. Based Complementary Altern. Med. 2018. Article ID 3149362.
- [6] Majolo F., Knabben de Oliveira Becker Delwing L., Marmitt D.J., Bustamante-Filho I.C., Goettert M.I. Medicinal plants and bioactive natural compounds for cancer treatment: important advances for drug discovery. Phytochem. Lett. 2019, 31, 1962–07.
- [7] Bakkali F., Averbeck S., Averbeck D., Idaomar M. Biological effects of essential oils – a review. Food Chem. Toxicol. 2008, 46, 446–475.
- [8] Pavithra P.S., Mehta A., Verma R.S. Essential oils: from prevention to treatment of skin cancer. Drug Disc. Today 2019, 24, 644–655.
- [9] Baldissera M.D., Souza C.F., Dolci G.S., Grando T.H., Sagrillo M.R., Vaucher R.A., da Luz S., Silveira S., Duarte M., Duarte T., da Silva A., Monteiro S. Monoterpene alpha-terpinene induced hepatic oxidative, cytotoxic and genotoxic damage is associated to caspase activation in rats, J. Appl. Biomed. 2017, 15, 187–195.
- [10] Bhalla Y., Gupta V.K., Jaitak V. Anticancer activity of essential oils: a review. J. Sci. Food Agric. 2013, 93, 3643–3653.
- [11] Kim Y., Kim M.J., Chung B.Y., Bang D.Y., Lim S.K., Choi S.M, Lim D.S., Cho M.C., Yoon K., Kim H.S., Kim K.B., Kim Y.S., Kwack S.J., Lee B. Safety evaluation and risk assessment of d-limonene. J. Toxicol. Environ. Health 2013, 16, 17–38.

- [12] Cavaliere E., Mariotto S., Leoni S., Perbellini I., Darra E., Suzuki H., Fato R., Lenaz G. Involvement of mitochondrial permeability transition pore opening in alpha-bisabolol induced apoptosis. *FEBS J.* 2009, 276, 3990–4000.
- [13] Cavaliere E., Mariotto S., Fabrizi C., de Prati A.C., Gottardo R., Leone S., Berra L.V., Lauro G.M., Ciampa A.R., Suzuki H. alpha-Bisabolol, a nontoxic natural compound, strongly induces apoptosis in glioma cells. *FEBS J.* 2004, 315, 589–594.
- [14] Effenberger-Neidnicht K., Schobert R. Combinatorial effects of thymol on the anti-cancer activity of doxorubicin. *Cancer Chemother. Pharmacol.* 2011, 67, 867–874.
- [15] Calcabrini A., Stringaro A., Toccaceli L., Meschini S., Marra M., Colone M., Arancia G., Molinari A., Salvatore G., Mondello F. Terpinen-4-ol, the main component of *Melaleuca alternifolia* (tea tree) oil inhibits the in vitro growth of human melanoma cells. *J. Invest. Dermatol.* 2004, 122, 349–360.
- [16] Ravizza R., Gariboldi M.B., Molteni R., Monti E. Linalool, a plant-derived monoterpene alcohol, reverses doxorubicin resistance in human breast adenocarcinoma cells. *Oncol. Rep.* 2008, 20, 625–630.
- [17] Carnesecchi S, Bras-Goncalves R, Bradaia A. Geraniol, a component of plant essential oils, modulates DNA synthesis and potentiates 5-fluorouracil efficacy on human colon tumor xenografts. *Cancer Lett.* 2004, 215, 9–53.
- [18] Li Q.Q., Wang G., Liang H., Li J.M, Huang F., Agarwal P., Zhong Y., Red E. β -elemene promotes cisplatin-induced cell death in human bladder cancer and other carcinomas. *Anticancer Res.* 2013, 33, 1421–1428.
- [19] Legault J., Pichette A. Potentiating effect of β -caryophyllene on anticancer activity of α -humulene, isocaryophyllene and paclitaxel. *J. Pharm. Pharmacol.* 2008, 59, 1643–1647.
- [20] Rabi T., Bishayee A. d-Limonene sensitizes docetaxel-induced cytotoxicity in human prostate cancer cells: generation of reactive oxygen species and induction of apoptosis. *J. Carcinog.* 2009, 8, 1–9.
- [21] Hussain A., Brahmabhatt K., Priyani A., Ahmed M., Rizvi T.A., Sharma C. Eugenol enhances the chemotherapeutic potential of gemcitabine and induces anticarcinogenic and anti-inflammatory activity in human cervical cancer cells. *Cancer Biother. Radio.* 2011, 26, 519–527.
- [22] Van Houten B., Woshner V., Santos J.H. Role of mitochondrial DNA in toxic responses to oxidative stress. *DNA Repair* 2006, 5, 145–152.
- [23] Halliwell B., Gutteridge J. The antioxidants of human extracellular fluids. *Arch. Biochem. Biophys.* 1990, 280, 1–28.
- [24] Sokmen A., Gulluce M., Akpulat H.A., Daferera D., Tepe B., Polissiou M. The in vitro antimicrobial and antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts of endemic *Thymus spathulifolius*. *Food Control* 2004, 15, 627–634.
- [25] Wei A., Shibamoto T., Antioxidant / lipoxygenase inhibitory activities and chemical compositions of selected essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 2010, 58, 7218–7225.
- [26] Hadfield N. The role of aromatherapy massage in reducing anxiety in patients with malignant brain tumours. *Int. J. Pall. Nurs.* 2001, 7, 279–285.
- [27] Yoon W.Y., Kim S.S., Oh T.H., Lee N.H., Hyun C.G. *Abies koreana* essential oil inhibits drug-resistant skin pathogen growth and lps-induced inflammatory effects of murine macrophage. *Lipids* 2009, 44, 471–476.
- [28] Manikandan P., Vinothini G., Vidya Priyadarsini R., Prathiba D., Nagini S. Eugenol inhibits cell proliferation via NF- κ B suppression in a rat model of gastric carcinogenesis induced by MNNG. *Invest. New Drugs* 2011, 29, 110–117.
- [29] Salehi B., Upadhyay S., Orhan I.E. Therapeutic potential of α - and β -pinene: a miracle gift of nature. *Biomolecules* 2019, 9, 1–34.
- [30] Sobral M.V., Xavier A.L., Lima T.C., Pergentino de Sousa D. Antitumor activity of monoterpenes found in essential oils. *Sci. World J.* 2014. Article ID 953451.

- [31] Baldissera M.D., Souza C.F., Dolci G.S. Monoterpene alpha-terpinene induced hepatic oxidative, cytotoxic and genotoxic damage is associated to caspase activation in rats. *J. Appl. Biomed.* 2017, 15, 187–195.
- [32] Adewole K.E. Nigerian antimalarial plants and their anticancer potential: a review. *J. Integr. Med.* 2020, 18, 92–13.
- [33] Zhou Y., Liu J., Zhou Z., LV X., Chen Y., Sun L., Chen F. Enhancement of cd3ak cell proliferation and killing ability by α -thujone. *Int. Immunopharmacol.* 2016, 30, 57–61.
- [34] Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2004, 26, 211–219.
- [35] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Pol.* 2008, 54, 68–78.
- [36] Babushok V.I., Linstrom P.J., Zenkevich I.G. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils. *J. Phys. Chem. A.* 2011, 40, 1–47.

Wpływ wybranych czynników na kleistość taśm samoprzylepnych

Karolina Mozelewska*

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

Przeanalizowano wpływ wybranych czynników na kleistość jednostronnych taśm samoprzylepnych. Do badań wykorzystano najczęściej stosowaną w przemyśle taśm i klejów samoprzylepnych metodę pomiaru (*loop tack test* na podstawie normy FINAT FTM9). Przeanalizowane czynniki to: wpływ rodzaju monomeru, gramatura kleju samoprzylepnego, dawka promieniowania UV-C, stężenie fotoinicjatora. Wzrost gęstości usieciowania spowodował zwiększenie elastyczności. Wymienionej zmianie towarzyszył również spadek kleistości. Zwiększenie gramatury filmu klejowego spowodowało wzrost tej właściwości dla wszystkich badanych taśm.

WPROWADZENIE

Zgodnie z definicją Pressure-Sensitive Tapes Council (PSTC) kleje samoprzylepne w stanie suchym (po oddzieleniu rozpuszczalnika) wykazują agresywną i permanentną kleistość. Cechą charakterystyczną tej grupy jest również silna adhezja do powierzchni, która występuje bez konieczności stosowania siły większej niż nacisk palca [1]. Wysokiej klasy kleje samoprzylepne powinny charakteryzować się wysoką kleistością (lepnością), adhezją (przyczepnością), kohezją (wytrzymałością wewnętrzną), odpornością na działanie wilgoci, temperatury i światła oraz stałymi właściwościami użytkowymi w temperaturze zastosowania [2, 3]. Natura klejów samoprzylepnych wiąże się z określeniem zjawisk, które zachodzą w trakcie kontaktu filmu klejowego z substratem. Ważnym aspektem są oddziaływania międzypowierzchniowe o charakterze fizykochemicznym (siły van der Waalsa, wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe, jonowe i koordynacyjne) [4].


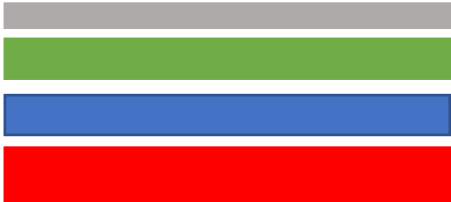


Kleje samoprzylepne na bazie poliakrylanów są stosowane do wytwarzania różnorodnych wyrobów zastępujących dotychczasowe techniki łączenia:

- jednostronnych i dwustronnych taśm klejących,
- samoprzylepnych etykiet,
- taśm operacyjnych (OP-tapes),
- rozpuszczalnych w wodzie taśm samoprzylepnych,
- elektrod biomedycznych oraz innych produktów samoprzylepnych [5].

Zarówno taśmy, jak i etykiety obecne na rynku cechują się zróżnicowaną budową. Można przyjąć, iż składają się one z trzech podstawowych elementów: kleju samoprzylepnego, nośnika oraz nakładki ochronnej, najczęściej w postaci papieru dehezyjnego (tab. 1) [6].

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

Tabela 1. Główne grupy produktów samoprzylepnych [6, 7]

| Produkt | Budowa | Charakterystyka produktu |
|--------------------|--|--|
| Taśma jednostronna |  | produkt otrzymywany w wyniku naniesienia warstwy kleju samoprzylepnego na powierzchnię nośnika |
| Taśma dwustronna |  | produkt otrzymywany w wyniku obustronnego naniesienia warstwy kleju samoprzylepnego na powierzchnię nośnika i zabezpieczenia dehezyjną nakładką ochronną |
| Taśma transferowa |  | materiał użyty do tego rodzaju produktów charakteryzuje się właściwościami samoprzylepnymi oraz odpowiednią wytrzymałością mechaniczną |
| Etykiety |  | nośnik jest laminowany klejem samoprzylepnym; tak otrzymany produkt zabezpiecza się nakładką ochronną w postaci np. papieru dehezyjnego |

 klej samoprzylepny  klej samoprzylepny  nośnik  nakładka ochronna

Nośniki mogą być wytwarzane w różnej postaci (pianki, tkaniny, folie, papier). Wybór odpowiedniego nośnika jest ważny ze względu na jego wpływ na właściwości mechaniczne wytworzonych taśm (tj. sztywność, odporność na rozciąganie i rozerwanie, odporność termiczną czy cenę). Budowa chemiczna kleju oraz wybór i sposób pokrycia nośnika warunkuje właściwości użytkowe taśm samoprzylepnych. Nakładki ochronne są niezbędnym elementem do produkcji, przetwórstwa czy aplikacji taśm samoprzylepnych. Do ich wytwarzania wykorzystywane są papiery o zwiększonej wytrzymałości mechanicznej (większej gramaturze) oraz folie polimerowe zawierające substancje adhezyjne (fluorosilikony, silikony oraz winylokarbamiady) [5–7].

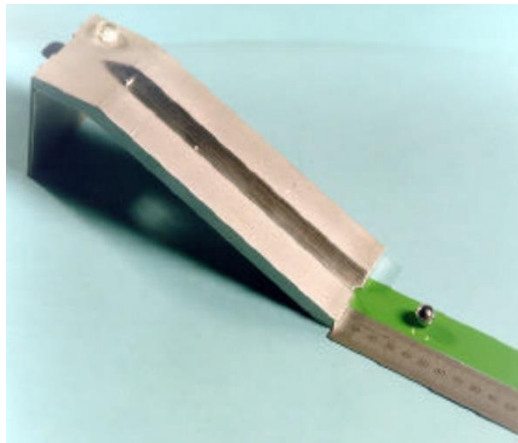
KLEISTOŚĆ KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

Jakość klejów samoprzylepnych zależy od prawidłowego zbilansowania trzech podstawowych właściwości użytkowych, tj. adhezji, kohezji i kleistości.

Organizacja ASTM definiuje kleistość 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 [8]. 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 też siła potrzebna do oddzielenia próbника od nośnika pokrytego warstwą kleju samoprzylepnego (*probe tack test*, ASTM D-2975) [9–11].

Kleistość jest własnością subiektywną, zależną od różnych czynników – sposobu badania oraz od warunków pomiaru. Istnieje wiele metod pomiaru tej właściwości, m.in. metoda pętli, toczącej się kulki (ryc. 1) oraz sondy. Test toczącej się kulki nie jest trudny do wykonania w skali laboratoryjnej, natomiast wykazuje znaczne trudności w skali przemysłowej. Badanie wg tej metody polega na tym, że stalowa kulka toczy się po pochylni w dół na taśmie kleju. Wynikiem pomiaru jest kleistość, odwrotnie proporcjonalna do odległości, jaką pokona kulka wzdłuż powierzchni usieciowanej warstwy kleju [12].



Ryc. 1. Pomiar kleistości za pomocą testu toczącej kulki

Kolejną najczęściej stosowaną metodą badania kleistości jest metoda pętli. W tym przypadku bada się siłę, która jest niezbędna do rozdzielenia (z określoną prędkością) płytki o określonej powierzchni i pętli pokrytej klejem (ryc. 2). Stosowane są płytki metalowe, szklane i z tworzywa sztucznego. Całe badanie przeprowadza się za pomocą odpowiedniej maszyny wytrzymałościowej [12, 13].



Ryc. 2. Pomiar kleistości metodą pętli

Z kolei trzecia metoda pomiaru sprowadza się do zastosowania sondy w kształcie cylindra, która zakończona jest zaokrągloną krawędzią. W czasie badania następuje kontakt sondy z klejem przez krótki czas, a podczas usuwania kleju mierzona jest maksymalna siła, która jest wartością kleistości (ryc. 3) [13].



Ryc. 3. Pomiar kleistości z zastosowaniem sondy

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

- kontakt kleju samoprzylepnego z powierzchnią określonego materiału w celu wytworzenia połączenia klejowego,
- oddzielanie (separacja) warstwy samoprzylepnej od zastosowanej powierzchni (substratu).

W trakcie kontaktu z powierzchnią substratu powstają połączenia adhezyjne, oparte na oddziaływaniach van der Waalsa. Powstanie wiązań adhezyjnych uwarunkowane jest przez odpowiednio bliski kontakt w wymiarze molekularnym między cząsteczkami kleju i substratu [14].

Biorąc pod uwagę elementarne etapy pomiaru kleistości, tj. kontakt oraz separację taśmy zawierającej klej samoprzylepny, wyróżnić można następujące czynniki wpływające na kleistość:

1. Czynniki wpływające na proces łączenia:

- właściwości powierzchni substratu: chropowatość i energia powierzchniowa powierzchni substratu,
- charakterystyka taśmy samoprzylepnej: sposób aplikacji kleju, czas i warunki suszenia, metoda sieciowania, gramatura kleju, wymiary taśmy samoprzylepnej,
- warunki środowiskowe: temperatura suszenia, wilgotność powietrza,
- warunki pomiaru: nacisk i czas kontaktu,
- właściwości fizykochemiczne kleju samoprzylepnego: skład chemiczny kleju, gęstość usieciowania, grupy funkcyjne, energia powierzchniowa i chropowatość filmu klejowego.

2. Czynniki wpływające na proces separacji:

- parametry procesu: kąt odrywania taśmy, sposób jej zamocowania, szybkość separacji,
- właściwości mechaniczne nośnika: elastyczność, sztywność,

- właściwości fizykochemiczne kleju: kohezja, odporność na rozciąganie, podatność na pełzanie, elastyczność, właściwości lepkosprężyste kleju, czas relaksacji [15].

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

- wpływ rodzaju monomeru oraz jego stężenia,
- stężenie fotoinicjatora (4-akryloksy benzofenonu),
- stężenie związku sieciującego (acetyloacetonianu glinu),
- gramatura kleju samoprzylepnego,
- dawka promieniowania UV-C.

RODZAJ MONOMERU

Skład chemiczny kleju charakteryzuje się dużym wpływem na właściwości użytkowe produktów (m.in. kleistość, kohezję, adhezję, skurcz). Oprócz budowy chemicznej zastosowanych monomerów ważne są również ich proporcje w kompozycji kleju samoprzylepnego [16–20].

Monomery wchodzące w skład poliakrylanowych klejów samoprzylepnych możemy podzielić na:

- „twarde” – podwyższające temperaturę zeszklenia kleju,
- „miękkie” – obniżające temperaturę zeszklenia,
- monomery funkcyjne – regulujące właściwości chemiczne i/lub adhezyjne.

Temperatura zeszklenia (T_g) to temperatura przejścia ze stanu lepkosprężystego w stan szklisty. Decyduje ona o stosowaniu klejów samoprzylepnych w warunkach normalnych: poniżej T_g polimery tracą swoje właściwości samoprzylepne [21].

Monomery „twarde” to grupa estrów kwasu akrylowego i metakrylowego o T_g ok. 0°C. Monomery zaliczane do grupy twardych umieszczono w tabeli 2. Ich dodatek w procesie kopolimeryzacji powoduje wzrost kohezji kleju. Ich zawartość powinna być utrzymana na poziomie 30% wag. [21, 22].

Tabela 2. Monomery należące do monomerów „twardych”

| Monomery „twarde” | Wpływ |
|-------------------|---|
| Akrylan metylu | |
| Akrylan etylu | kleistość maleje wraz ze wzrostem zawartości monomerów „twardych” |
| Metakrylan metylu | |

Monomery „miękkie” to grupa estrów kwasu akrylowego o łańcuchu alkilowym C_4 – C_8 i T_g ok. –50°C. Właściwości adhezyjne kleju zwiększają się wraz ze wzrostem zawartości monomerów „miękkich”, dlatego zwykle ich udział jest najwyższy (70–90% wag.). Najczęściej

stosowane monomery „miękkie” przedstawiono w tabeli 3. Homopolimery na bazie przedstawionych w tabeli monomerów nie mogą być zastosowane do produkcji klejów, ponieważ charakteryzują się zbyt niską wytrzymałością wewnętrzną (kohezją) [22, 23].

Tabela 3. Monomery należące do monomerów „miękkich”

| Monomery „miękkie” | Wpływ |
|------------------------|--|
| Akrylan butylu | kleistość wzrasta wraz ze wzrostem zawartości monomerów „miękkich” |
| Akrylan 2-etyloheksylu | |
| Akrylan izooktylu | |
| Akrylan n-oktylu | |

Monomery funkcjonalne stanowią ok. 3–10% wag. składu polimeru bazowego kleju samoprzylepnego. Spośród monomerów funkcjonalnych najistotniejsze przedstawiono w tabeli 4. Tego typu monomery podwyższają adhezję do polarnych powierzchni, np. stali lub szkła. W ich przypadku zastosowanie monomerów mających grupy karboksylowe daje lepsze efekty w porównaniu z monomerami zawierającymi grupy hydroksylowe czy aminowe [24].

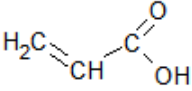
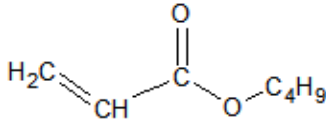
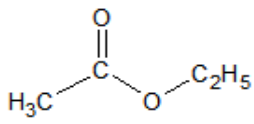
Tabela 4. Monomery należące do monomerów funkcjonalnych

| Monomery funkcjonalne | Wpływ |
|-------------------------|---|
| Kwas metakrylowy | kleistość maleje wraz ze wzrostem zawartości monomerów funkcjonalnych |
| Kwas akrylowy | |
| Akrylan 2-hydroksyetylu | |

OTRZYMYWANIE KLEJU SAMOPRZYLEPNEGO

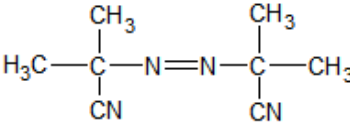
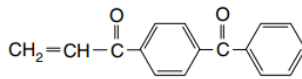
Aby sprawdzić wpływ różnych czynników na wartość kleistości, otrzymano poliakrylanowe kleje samoprzylepne oparte na kopolimerach akrylanowych. Do ich wytworzenia zastosowano ogólnodostępne odczynniki o czystości technicznej. Producentów oraz wzory chemiczne używanych związków przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka monomerów i innych odczynników stosowanych do syntez

| Nr | Nazwa handlowa (producent) | Wzór chemiczny |
|----|-------------------------------|--|
| 1 | kwasy akrylowy (BASF) |  |
| 2 | akrylan butylu (BASF) |  |
| 3 | octan etylu (Shell, Holandia) |  |

Ponadto zastosowano 4-akryloilooksybenzofenon (ABP). Natomiast rolę inicjatora rodnikowego pełnił azobisisobutyronitryl (AIBN) (tab. 6).

Tabela 6. Charakterystyka monomerów i innych odczynników stosowanych do syntez

| Nr | Nazwa handlowa (producent) | Wzór chemiczny |
|----|------------------------------------|--|
| 1 | AIBN Vazo 65 (Union Carbide) |  |
| 2 | ABP |  |

W tabeli 7 przedstawiono skład zsyntezowanych fotoreaktywnych klejów samoprzylepnych. Aby otrzymać kleje samoprzylepne, wykonano reakcję polimeryzacji wolnorodnikowej. Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 250 ml, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, termoparę, układ dozujący (tj. pompę perystaltyczną Elpin+ 372A, Elpin Plus, Polska) oraz metalowe mieszadło z napędem mechanicznym (IKA Eurostar, Niemcy). Rozpuszczalnik – octan etylu z wykorzystaniem łaźni olejowej doprowadzono do wrzenia, następnie przez 1,5 h dozowano mieszaninę monomerów wraz z inicjatorami. Proces prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, czyli ok. 77–78°C przez kolejne 3 h. Wykonane polimeryzacje różnią się ilością zastosowanego fotoinicjatora, natomiast pozostałe parametry pozostawały bez zmian.

Tabela 7. Skład zsyntezowanych klejów samoprzylepnych na bazie poliakrylanów. Monomery: kwas akrylowy(AA), akrylan 2-etyloheksylu (2-EHA), akrylan butylu (BA)

| Nazwa | Skład kompozycji | | | |
|-------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | akrylan butylu [% wag.] | kwas akrylowy [% wag.] | 4-akryloilooksybenzofenon [% wag.] | azobisizobutyronitryl [% wag.] |
| KM4 | 94,6 | | 0,4 | |
| KM5 | 94,5 | | 0,5 | |
| KM6 | 94,4 | 5,0 | 0,6 | 0,1 |
| KM7 | 94,3 | | 0,7 | |

OTRZYMYWANIE TAŚM SAMOPRZYLEPNYCH

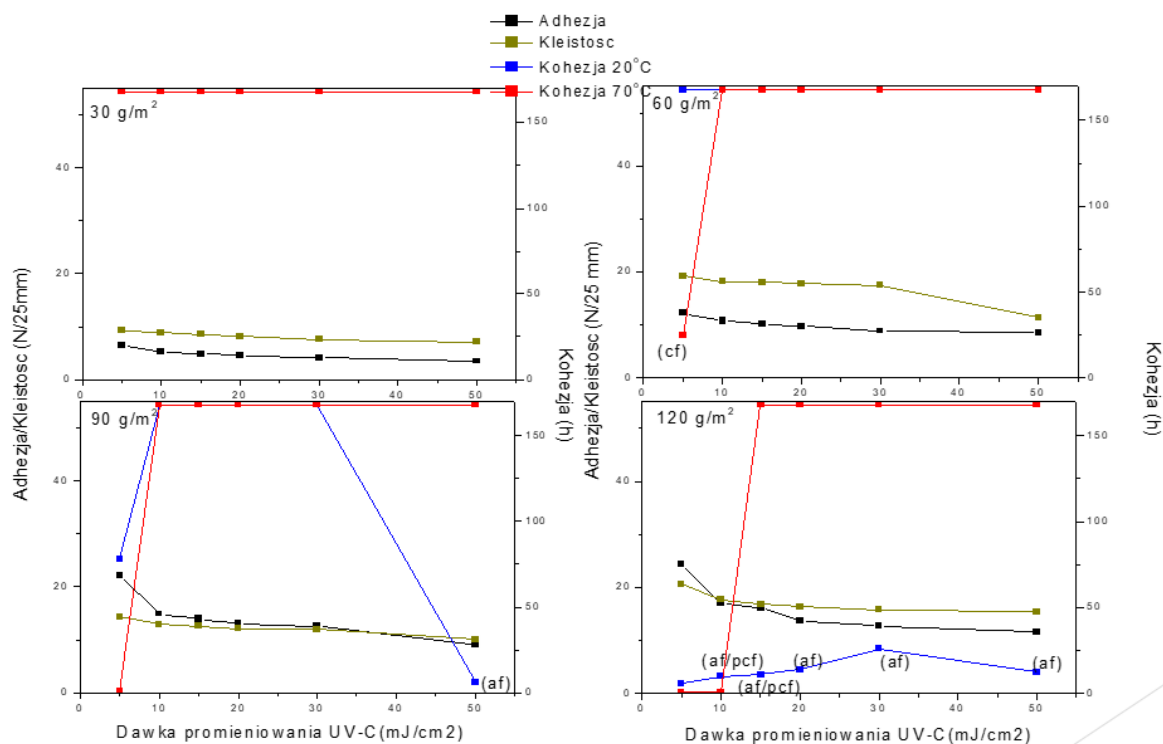
Otrzymane akrylanowe kleje samoprzylepne powlekano na foli poliestrowej o gramaturze 50 g/m² za pomocą powlekarki półautomatycznej firmy PSAT. Następnie suszono go w suszarce laboratoryjnej przez 10 min w 110°C. Kolejnym etapem było usieciowanie filmu klejowego z wykorzystaniem promieniowania UV-C w przedziale 5–50 mJ/m².

WYNIKI

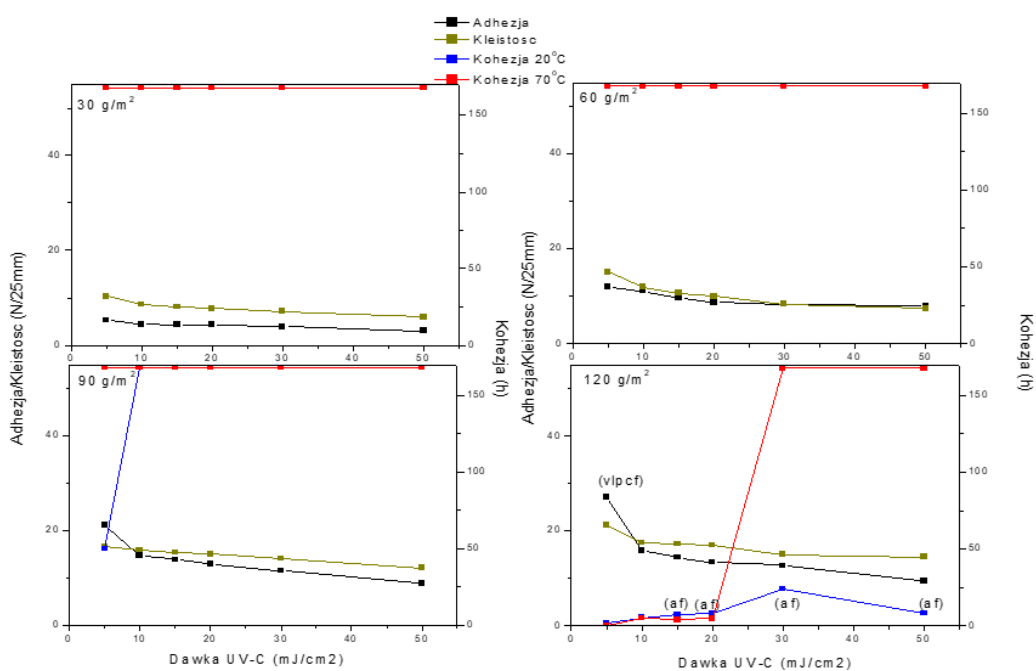
Na ryc. 4 przedstawiono cztery wykresy różniące się gramaturą kleju, otrzymanego z zastosowaniem najniższej ilości fotoinicjatora. Na osi X umieszczono dawkę promieniowania UV-C, natomiast na osi Y po lewej stronie wartość kleistości i adhezji. Adhezję oznaczono kolorem czarnym, natomiast kleistość oliwkowym. Na osi Y po prawej stronie umieszczono wartość kohezji. Kohezja w temperaturze 20°C oznaczona została kolorem niebieskim, natomiast w 70°C kolorem czerwonym.

W przypadku najniższej ilości fotoinicjatora (0,4% wag.) przy wzroście gramatury obserwuje się wzrost wartości kleistości (najniższa dla 30 g/m², najwyższa dla 120 g/m²). Natomiast średnia wartość tej właściwości względem gramatury układu się następująco: 30, 90, 60 i 120 g/m². Biorąc pod uwagę jedną gramaturę, np. 60 g/m², wartość kleistości maleje ze wzrostem dawki UV-C.

Wyniki dla kleju samoprzylepnego zawierającego 0,5% wag. fotoinicjatora przedstawiono na ryc. 5. Podobnie jak w poprzednim przypadku obserwuje się zależność kleistości od wartości promieniowania UV-C (przy jej niższych wartościach właściwość ta jest wyższa i maleje wraz z jej wzrostem). W przypadku gramatury kleju samoprzylepnego zależność ta jest odwrotna (wartość kleistości rośnie wraz z gramaturą).

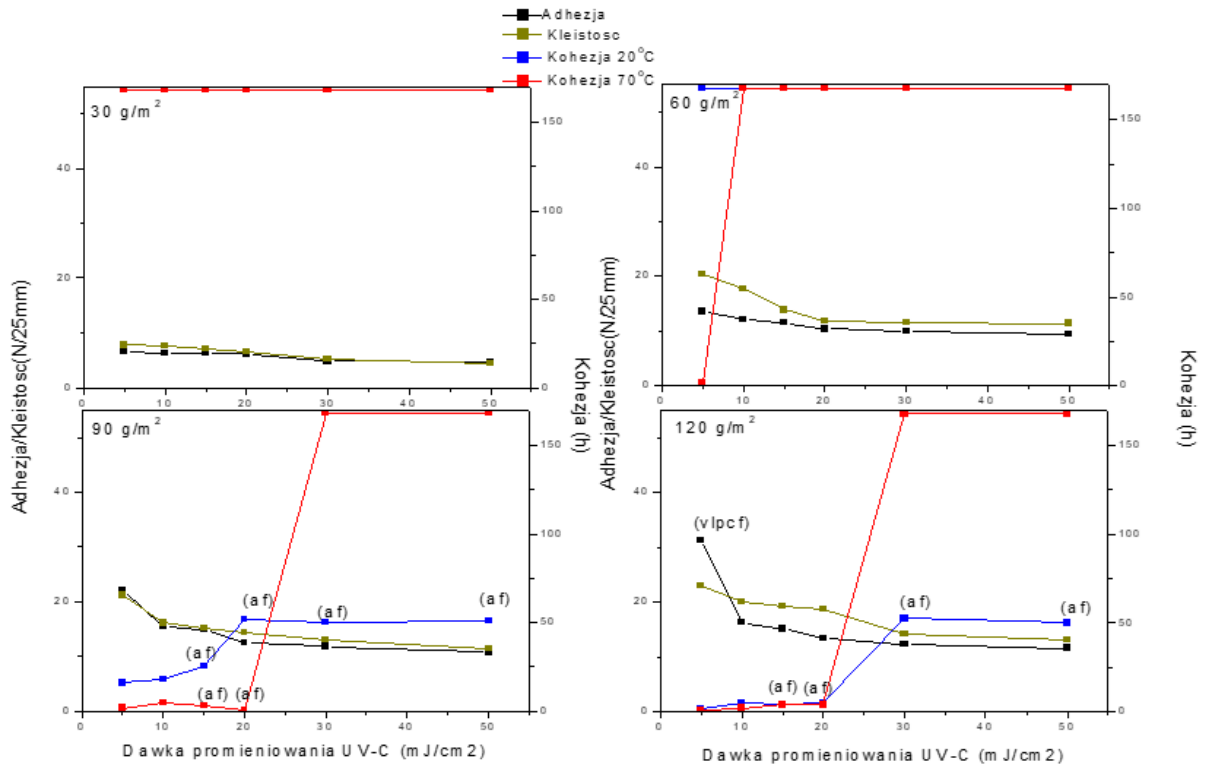


Ryc. 4. Wpływ intensywności promieniowania UV-C i gramatury na właściwości samoprzylepne kleju otrzymanego w polimeryzacji KM4 (0,4% wag. fotoinicjatora)

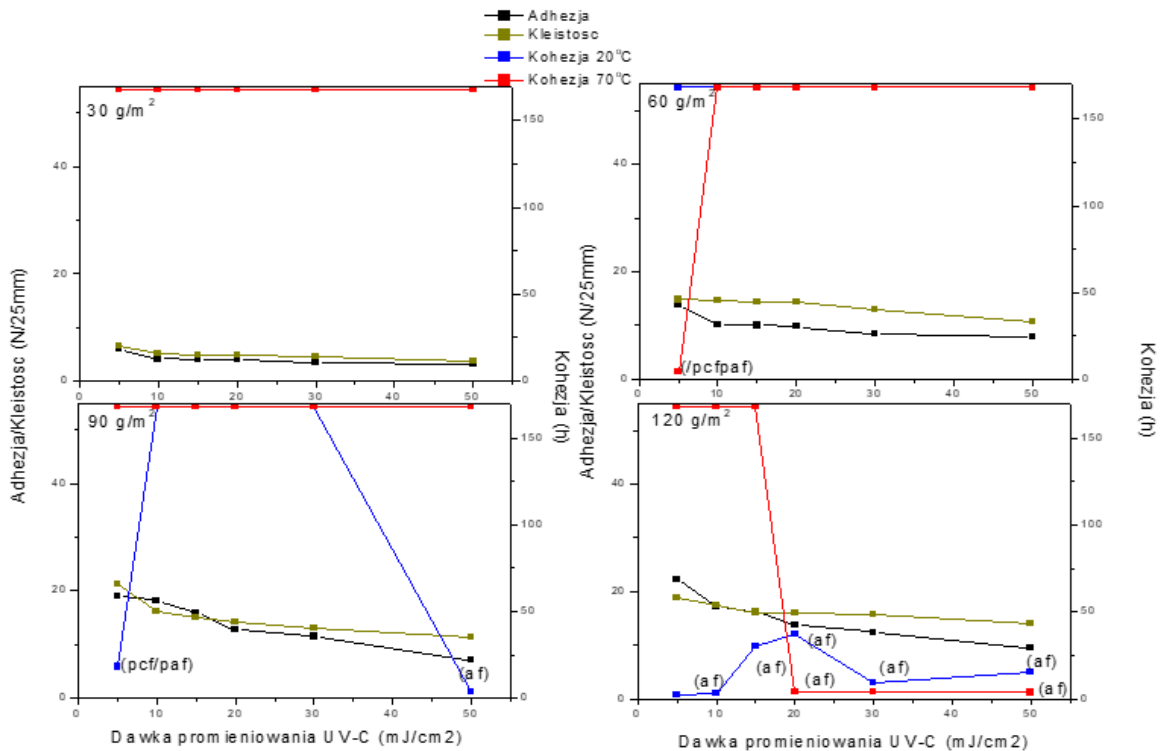


Ryc. 5. Wpływ intensywności promieniowania UV-C i gramatury na właściwości samoprzylepne kleju otrzymanego w polimeryzacji KM5 (0,5% wag. fotoinicjatora)

Na rycinach 6 i 7 przedstawiono wykresy dla kolejnych klejów samoprzylepnych (KM6 i KM7), zawierających 0,6 i 0,7% wag. fotoinicjatora. Obserwuje się podobne zależności jak w poprzednich przypadkach.



Ryc. 6. Wpływ intensywności promieniowania UV-C i gramatury na właściwości samoprzylepne kleju otrzymanego w polimeryzacji KM6 (0,6% wag. fotoinicjatora)



Ryc. 7. Wpływ intensywności promieniowania UV-C i gramatury na właściwości samoprzylepne kopolimeru otrzymanego w polimeryzacji KM7 (0,7% wag. fotoinicjatora)

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można stwierdzić, iż zwiększenie gramatury kleju praktycznie w każdym przypadku skutkowało wzrostem kleistości. Zależność obu parametrów wynika głównie z lepkościowej natury klejów samoprzylepnych: wraz ze wzrostem gramatury kleju rośnie ilość energii ulegającej dyssypacji lepkościowej podczas etapu separacji, co skutkuje zwiększeniem mierzalnej kleistości [1, 10]. Zwiększenie gramatury kleju samoprzylepnego prowadzi również do wzrostu powierzchni kontaktu pomiędzy cząsteczkami kleju samoprzylepnego i powierzchnią substratu. Lepszy kontakt pomiędzy cząsteczkami kleju i powierzchnią substratu zapewnia wzrost oddziaływań adhezyjnych i prowadzi do zwiększenia ilości energii rozpraszanej dyssypacyjnie podczas odrywania taśm samoprzylepnych [25].

PODSUMOWANIE

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

Reasumując, za pomocą zmiany parametrów wytwarzania taśmy samoprzylepnej można wpływać na właściwości samoprzylepne otrzymanych produktów, w tym również kleistość, której wartość można dopasować pod kątem konkretnego zastosowania.

LITERATURA

- [1] Soboleva O.A., Semakov A.V., Antonov V.S., Kulichikhin V.G. Surface phenomena on a solid-liquid interface and rheology of pressure sensitivity. W: Benedek I., Feldstein M. (ed.). Fundamentals of pressure sensitivity. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [2] Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P. Adhesion of polymers. Prog. Polym. Sci. 2009, 34, 948–968.
- [3] Czech Z., Kowalczyk A., Madejska E., Głuch U., Ortyl J. Adhesion of pressure sensitive adhesives (PSAs). Coating 2011, 5, 32–35.
- [4] Monte S. The adhesive advantage: Strong joints, low costs. Mach. Des. 2009, 20, 42–44.
- [5] Czech Z., Kowalski A., Butwin A. Organiczne substancje dehezyjne. Tworzywa Sztuczne w Przemysle 2010, 6, 18–21.
- [6] Bellian C., Dennison A. PSAs perform in assembly. Machine Design 2001, 13, 6–13.
- [7] Benedek I. Construction and classes of pressure-sensitive products. W: Benedek I., Feldstein M. (ed.). Applications of pressure-sensitive products. CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [8] Pandey V., Fleury A., Villey R., Creton C., Ciccotti M. Linking peel and tack performances of pressure sensitive adhesives. Soft Matter. 2020, 16, 3267–3275.
- [9] Duncan B., Abbot S., Roberts R. Adhesive tack. Measurement Good Practice Guide 1999, 26.
- [10] Gay C. Stickiness-some fundamentals of adhesion. Integr. Comp. Biol. 2002, 42, 1123–1126.
- [11] Dahlquist C.A. Creep. W: Satas D. (ed.). Handbook of pressure-sensitive adhesive technology. Satas & Associates, 1999.

- [12] Duncan B., Abbott S., Roberts R. Measurement good practice guide no. 26: Adhesive tack. National Physical Laboratory, 1999.
- [13] <http://www.adhesivetest.com/resources/docs/FinatTestMethods.pdf> (dostęp: 1.04.2020).
- [14] Creton C. Pressure-sensitive adhesives: An introductory course. *MRS Bulletin* 2003, 28, 434–439.
- [15] Mizumachi H. Adhesive tack in bonding and debonding. *Nitto Technical Rapport* 2000, 38, 1–10.
- [16] Guo J., Severtson S. Optimizing the monomer composition of acrylic water-based pressure-sensitive adhesives to minimize their impact on recycling operations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 2753–2759.
- [17] Falsafi A., Tirrell M., Pocius A.V. Compositional effects on the adhesion of acrylic pressure sensitive adhesives. *Langmuir* 2000, 16, 1816–1824.
- [18] Czech Z., Kurzawa R. Acrylic pressure-sensitive adhesive for transdermal drug delivery systems. *J. Appl. Polymer Sci.* 2007, 106, 2398–2404.
- [19] Gower M., Shanks R. The effect of varied monomer composition on adhesive performance and peeling master curves for acrylic pressure-sensitive adhesives. *J. Appl. Polymer Sci.* 2004, 93, 2909–2917.
- [20] Ismail H., Ahmad Z., Yew F. Effect of monomer composition on adhesive performance for waterborne acrylic pressure-sensitive adhesives. *J. Phys. Sci.* 2011, 22, 51–63.
- [21] Czech Z. Synthesis and cross-linking of acrylic PSA systems. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2007, 21, 625–635.
- [22] Charles P. Pressure-sensitive adhesives (PSAs). W: Adams R., da Silva L., Öchsner A. (ed.). *Handbook of adhesion technology*. Springer-Verlag, 2011.
- [23] Kranceski M., Johnson J., Temin S. Chemical and physical factors affecting performance of pressure-sensitive adhesives. *Macromol. Chem. Phys. C.* 1986, 26, 143–182.
- [24] Feldstein M., Siegel R. Molecular and nanoscale factors governing pressure-sensitive adhesion strength of viscoelastic polymers. *J. Polymer Sci. B Polymer Phys.* 2012, 50, 739–772.
- [25] Creton C., Fabre P. Tack. W: Dillar D., Pocius A. (ed.). *Adhesion science and engineering, Volume 1: The mechanics of adhesion*. Elsevier, 2002.

Ciecze jonowe z kationem benzetonowym – synteza i charakterystyka

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

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

W niniejszej pracy opisano metodologię syntezy, a następnie scharakteryzowano 12 nowych, nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych z kationem N-benzyl-N,N-dimetylo-2-{2-[4-(2,4,4-trimetylopent-2-yl)fenoksy]etoksy}etyloamoniowym, zwanym potocznie kationem benzetonowym. Jako przeciwjony wykorzystano popularne aniony organiczne i nieorganiczne wykazujące aktywność biologiczną. W pierwszym etapie opracowano wydajną metodę syntezy cieczy jonowych, bazującą na reakcji wymiany anionu chlorkowego w prekursorze na pożądane aniony w środowisku krótkołańcuchowego alkoholu. Następnym krokiem było opracowanie efektywnego sposobu oczyszczania otrzymanych związków, po czym potwierdzono struktury uzyskanych produktów za pomocą spektroskopii protonowej oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądowego (^1H i ^{13}C NMR). Następnie określono ich podstawowe właściwości fizykochemiczne, takie jak: temperatura topnienia, gęstość, współczynnik załamania światła oraz rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

WPROWADZENIE

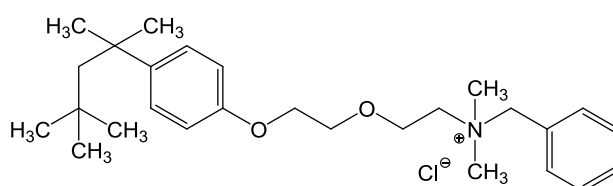
Zgodnie z definicją ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) to związki chemiczne zbudowane z jonów (kationu i anionu), których temperatura topnienia arbitralnie nie przekracza 100°C [1]. Powszechnie przyjęto, że jest to stosunkowo młoda grupa związków chemicznych, jednak historia cieczy jonowych jest długa i sięga nawet XIX w. Istotny wpływ na temperaturę topnienia ma rodzaj anionu i kationu. Niska temperatura topnienia tych związków jest najczęściej uwarunkowana niskim stopniem symetrii kationu, co warunkuje stosunkowo małą energię sieci krystalicznej. Szacuje się, że ilość kombinacji kation–anion może wynosić nawet 10^{18} . Tak ogromna liczba sprawia, że jeszcze wiele pokoleń badaczy będzie mogło opisywać rozmaite właściwości nowo odkrytych cieczy jonowych [2].

W literaturze naukowej znajduje się bardzo wiele doniesień na temat cieczy jonowych. W miarę wzrostu liczby publikacji można zauważyć pewien trend, w ramach którego w 2007 r. podzielono ciecze jonowe na trzy generacje [3]. W pierwszej generacji cieczy jonowych skupiono się na uzyskaniu pożądanych właściwości fizycznych. Są nimi np.: lepkość, gęstość, współczynnik refrakcji światła, stabilność termiczna, przewodnictwo, temperatura topnienia. Odpowiednia zmiana struktury produktu dzięki selektywnemu doborowi jonów pozwala modyfikować właściwości otrzymanej soli. Natomiast dzięki odpowiedniemu doborowi kationu i anionu cieczy jonowej drugiej generacji otrzymamy związek, który charakteryzuje się odpowiednimi właściwościami nie tylko fizycznymi, jak w przypadku cieczy jonowych pierwszej generacji, ale również chemicznymi, które zapewnią jego zastosowanie w reakcjach chemicznych. Na skutek zamiany jonu można dobrać takie właściwości chemiczne, jak np.: wysoka reaktywność, łatwopalność, zdolności solwatacyjne. Trzecią generację cieczy jonowych stanowią związki aktywne biologicznie. Odpowiednia manipulacja

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

jonami pozwala otrzymać produkt łączący cechy pierwszej i drugiej generacji z aktywnością biologiczną. Do biologicznych własności można zaliczyć m.in. aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii i grzybów, aktywność herbicydową, czy też właściwości antyseptyczne [3–5].

Czwartorzędowe sole amoniowe, nazywane często prekursorami cieczy jonowych, cieszą się dużym zainteresowaniem jako komercyjne środki przeciwdrobnoustrojowe. Ich udział sięga ponad 44% spośród wszystkich sprzedawanych środków dezynfekujących [6]. Związki te charakteryzują się specyficznymi właściwościami. Wykazują dużą aktywność przeciwdrobnoustrojową przy niskiej szkodliwości dla organizmów stałocieplnych. Są skuteczne wobec większości wirusów, bakterii, grzybów, glonów i niektórych pierwotniaków [6, 7]. Doskonałym przykładem może być czwartorzędowy chlorek amoniowy zawierający kation benzetonium, który został zaprezentowany na ryc. 1.



Ryc. 1. Struktura chlorku benzetonium

Wykorzystując reakcję metatezy w czwartorzędowych chlorkach amoniowych, otrzymuje się z nich praktycznie nietlotne cieczy jonowe, co sprawia, że mogą być stosowane jako środki dezynfekujące i sterylizujące. Wiele badań wykazuje, iż amoniowe cieczy jonowe charakteryzują się właściwościami grzybobójczymi i antyelektrostatycznymi. W literaturze opisano wiele amoniowych cieczy jonowych mających działanie biologiczne [7]. Należy podkreślić, że cieczy jonowe zawierające kation benzetonium są w niewielkim stopniu opisane w literaturze. Do tej pory opisano związki z anionem azotanowym(V) (jako efektywny bakteriocyd) [8], salicylanowym i acetylosalicylanowym (jako nowe formy znanych farmaceutyków) [9], metakrylanowym (jako surfaktant o potencjalnym zastosowaniu związanym z otrzymywaniem mikroemulsji) [10] oraz benzo[1.2.3]thiadiazol-7-karboksylianowym (jako induktor odporności systemicznej roślin przeciwko wirusom) [11].

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Użyte reagenty i rozpuszczalniki

Wodorotlenek potasu ($\geq 85\%$, Avantor Performance Materials Poland), chlorek benzetonium (98%, Sigma-Aldrich), kwas mrówkowy (95%, Sigma-Aldrich), kwas propionowy (99,5%, Sigma-Aldrich), kwas mlekowy (90%, Sigma-Aldrich), kwas sorbowy (99%, Sigma-Aldrich), kwas jabłkowy (95%, Sigma-Aldrich), tetrafluoroboran sodu (98%, Sigma-Aldrich), kwas benzoowy (98%, Sigma-Aldrich), 2-fenylofenolan sodu (95%, Sigma-Aldrich), kwas (2,4-dichlorofenoksy)octowy (2,4-D) (97%, Pestinova), kwas (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA) (96%, Pestinova), kwas (*R*)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionowy (MCP) (94%, Pestinova), kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowy (dikamba) (92,5%, Pestinova), metanol ($>99\%$, Avantor Performance Materials Poland),

dimetylosulfotlenek (DMSO) (>99%, Avantor Performance Materials Poland), acetonitryl (>99%, Avantor Performance Materials Poland), aceton (>99%, Avantor Performance Materials Poland), izopropanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), octan etylu (>99%, Avantor Performance Materials Poland), chloroform (>99%, Avantor Performance Materials Poland), toluen (>99%, Avantor Performance Materials Poland), heksan (>99%, Avantor Performance Materials Poland).

Synteza soli potasowych kwasów organicznych

Na początku 0,03 mola wodorotlenku potasu umieszczono w kolbie płaskodennej o pojemności 100 cm³ i rozpuszczono w metanolu. Następnie przeprowadzono reakcję zobojętniania za pomocą odpowiedniego kwasu organicznego. Podczas reakcji zobojętniania odczyn roztworu był sprawdzany za pomocą papierka wskaźnikowego. Kiedy pH wynosiło 7, proces zobojętniania został zakończony. Kolejnym etapem było odparowanie wody i metanolu za pomocą wyparki próżniowej. Otrzymane sole potasowe osuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez okres 48 h.

Synteza cieczy jonowych

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne umieszczono 4,48 g (0,01 mola) chlorku benzetonium rozpuszczonego w 30 cm³ metanolu. Następnie dodano stechiometryczną ilość (z 2-procentowym nadmiarem) odpowiedniej soli potasowej rozpuszczonej uprzednio w 30 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze 35°C przez 24 h, po czym odparowano metanol na wyparce próżniowej rotacyjnej. Produkt suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C przez 24 h. Powstałą ciecz jonową oczyszcza się według jednej z dwóch opisanych poniżej metod.

Metoda oczyszczania 1

Do kolby okrągłodennej zawierającej osuszoną ciecz jonową dodano 50 cm³ bezwodnego acetonu i dokładnie całość wymieszano. Następnie wytrącone z roztworu zanieczyszczenia odsączono, a z przesączu odparowano aceton na wyparce próżniowej. Oczyszczony produkt suszono przez 48 h w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 60°C.

Metoda oczyszczania 2

Do produktu dodano mieszaninę aceton–metanol w stosunku objętościowym 5 : 1. Zawartość mieszaninę w temperaturze 40°C w celu rozpuszczenia cieczy jonowej. Wytrącone zanieczyszczenia odsączono, a mieszaninę rozpuszczalników odparowano na wyparce rotacyjnej próżniowej. Produkt poddano suszeniu w suszarce próżniowej pod zmniejszonym ciśnieniem przez 48 h w temperaturze 60°C.

Analiza protonowego i magnetycznego rezonansu jądrowego

Struktura otrzymanych związków została potwierdzona za pomocą widm węglowego oraz protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zastosowano spektrometr XL300 firmy

Varian, działający przy częstotliwości 300 MHz dla widm protonowych oraz 75 MHz dla widm węglowych. Jako rozpuszczalnik użyto deuterowany chloroform, natomiast jako standard wewnętrzny zastosowano tetrametylosilan.

Miareczkowanie dwufazowe

Miareczkowanie prowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-2:2010. Dokładną ilość masy związku (0,1 g) umieszczono w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³ i uzupełniono wodą destylowaną. Następnie pobrano 10 cm³ roztworu do kolby o pojemności 100 cm³. Po czym dodano 15 cm³ chloroformu i 5 cm³ wskaźnika mieszanego. W kolejnym etapie miareczkowano roztwór dodecylosiarczanem(VI) sodu do zmiany zabarwienia warstwy organicznej z turkusowej na różową. Dodatkowo po dodaniu kolejnych porcji roztworu miareczkującego kolbkę zamykano szczelnie korkiem i energicznie wstrząsano w celu dokładnego rozprowadzenia tritranta. W celu obliczenia zawartości substancji kationowo czynnej podstawiono dane do wzoru:

$$X = \frac{100 \times C \times V \times M}{10 \times 1000 \times m} \times 100 [\%]$$

gdzie:

X – zawartość procentowa substancji kationowo czynnej [%],

C – stężenie roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [mol/dm³],

V – objętość roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [cm³],

M – masa molowa oznaczanej substancji [g/mol],

m – masa naważki oznaczanej substancji [g].

Badanie temperatury topnienia

Pomiaru temperatury topnienia dla badanych soli dokonano za pomocą aparatu Büchi melting point b-540. Gradient temperatury, z jakim ogrzewano badane próbki, wynosił 1°C/min, natomiast dokładność pomiaru ±1°C.

Badania gęstości

Gęstość związków została oznaczona przy użyciu automatycznego gęstościomierza DDM 2911 firmy Rudolph Research Analytical. Badanie polegało na wprowadzeniu analizowanego związku za pomocą strzykawki w ilości około 1,5 cm³ do aparatu. Podczas iniekcji zwrócono uwagę, by wprowadzony związek nie zawierał pęcherzyków gazu. Aparat został wcześniej wykalibrowany. Pomiar gęstości dokonano w temperaturze 20°C z dokładnością 0,0001 g/cm³. Wewnątrz gęstościomierza znajduje się cienka szklana rurka w kształcie litery U, która wypełnia się badaną substancją. Metoda polega na mierzeniu częstotliwości drgań rurki. Do kalibracji używa się materiału o znanej gęstości jak woda czy powietrze.

Współczynnik załamania światła

Współczynnik załamania światła zbadany został za pomocą refraktometru automatycznego J357 firmy Rudolph Research Analytical w temperaturze 20°C. Urządzenie

ma elektroniczną regulację temperatury w zakresie 15–100°C z dokładnością 0,05°C. Błąd pomiaru wynosi 0,00001. Układ pomiarowy skalibrowano za pomocą wody destylowanej.

Rozpuszczalność

Analizę rozpuszczalności przeprowadzono zgodnie z procedurą opracowaną przez Vogela. Rozpuszczalniki wybrane do analizy zostały uszeregowane według polarności określonej przez wskaźnik Snydera: woda – 9,0; metanol – 6,6; DMSO – 6,5; acetonitryl – 6,2; aceton – 5,1; octan etylu – 4,3; izopropanol – 4,3; chloroform – 4,1; toluen – 2,3 oraz heksan – 0,0. Użyte rozpuszczalniki były termostatowane za pomocą łaźni wodnej w temperaturze 25°C.

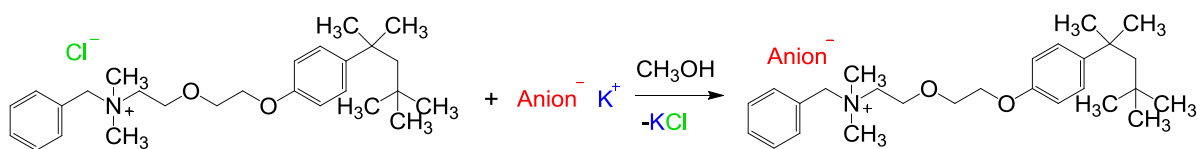
Badana substancja o masie 0,1 g umieszczana była w fiolkach, a następnie dodano 1 cm³ wybranego rozpuszczalnika oraz wytrząsano przez 2 min. Jeżeli związek nie został rozpuszczony, dodano kolejne 2 cm³ rozpuszczalnika oraz wytrząsano przez 2 min. Rozpuszczalność związków podzielono na trzy kategorie:

- dobrze rozpuszczalne (+) – substancja rozpuściła się po dodaniu 1 cm³ rozpuszczalnika,
- średnio rozpuszczalne (+/-) – związek rozpuścił się w 3 cm³ rozpuszczalnika,
- nierozpuszczalny (-) – po dodaniu 3 cm³ rozpuszczalnika nie zaobserwowano rozpuszczenia badanego związku.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Synteza

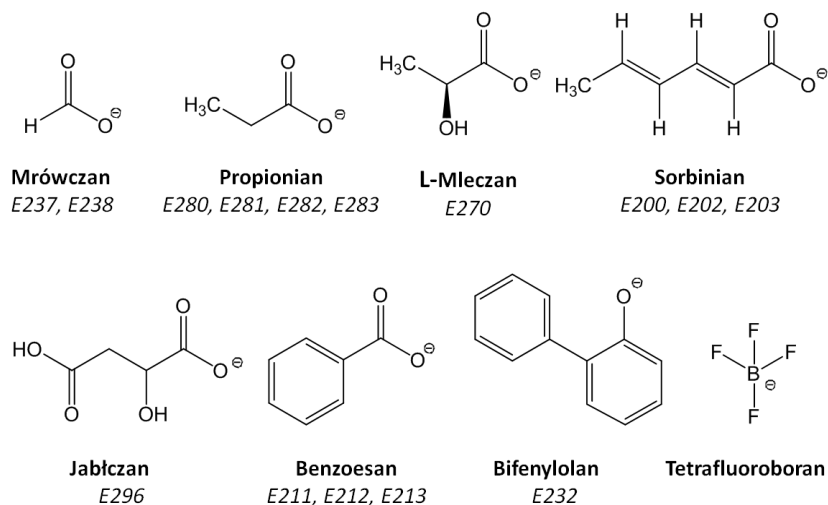
W toku badań zrealizowano koncepcję syntezy nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych zawierających kation benzetonium (ryc. 2). Ciecze jonowe otrzymano w reakcji wymiany anionu pomiędzy chlorkiem benzetonium oraz solami potasowymi odpowiednich kwasów organicznych oraz nieorganicznych. Reakcje prowadzono w metanolu w temperaturze 35°C przez 24 h. Po odparowaniu metanolu produkty dodatkowo oczyszczono przez ługowanie w bezwodnym acetonie lub mieszaninie bezwodnego acetonu i metanolu w stosunku objętościowym 5 : 1.



Ryc. 2. Schemat syntezy cieczy jonowych z kationem benzetonium

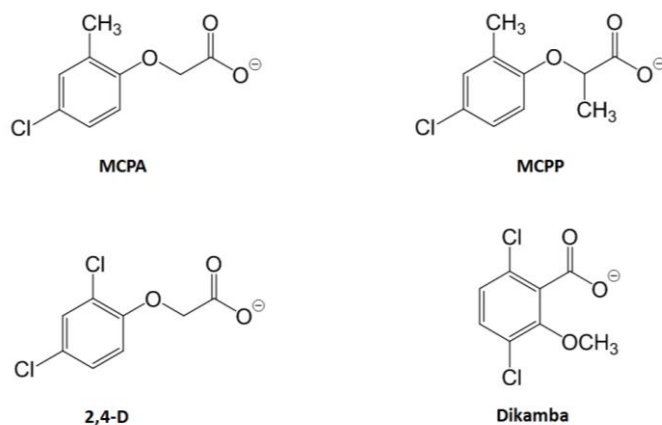
Jako źródło anionu wykorzystano popularne konserwanty przemysłu spożywczego takie jak mrówczan, propionian, L-mleczan, sorbinian, jabłczan, benzoesan czy bifenylołan oraz tetrafluoroboran – jeden z najpopularniejszych anionów nieorganicznych wykorzystywanych do syntezy cieczy jonowych (ryc. 3). Powyższe aniony, podobnie jak kation benzetonium, wykazują wysoką aktywność biologiczną jako substancje bakterio- i grzybobójcze. Dlatego

też wytypowane połączenia dają możliwość wzmocnienia tych aktywności poprzez synergizm pochodzący od obu jonów.



Ryc. 3. Struktury anionów wykorzystanych do syntezy cieczy jonowych z kationem benzetoniumowym

Projektowalność cieczy jonowych stwarza możliwości otrzymania związków wielofunkcyjnych, gdzie każdy z jonów spełnia określoną, pożądaną rolę. W myśl tej koncepcji zaplanowano połączenie kationu benzetoniumowego z czterema anionami, które są powszechnie znane i stosowane na całym świecie jako substancje chwastobójcze w zwalczaniu chwastów dwuliściennych. W efekcie powstaną połączenia, w których kation pełni rolę substancji bakterio- i grzybobójczej, a anion rolę substancji charasobójczej. Do badań wytypowano aniony herbicydowe: (4-chloro-2-metylofenoksy)octan (MCPA), (2,4-dichlorofenoksy)octan (2,4-D), (*R*)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionian (MCPP) oraz 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan (Dikamba). Ich struktury zaprezentowano na ryc. 4.



Ryc. 4. Struktury anionów herbicydowych wykorzystanych do syntezy cieczy jonowych z kationem benzetoniumowym

Zgodnie z danymi zaprezentowanymi w tabeli 1 wszystkie syntezy przebiegały z wysoką wydajnością od 91 do 98%, a większość produktów była oleistymi cieczami o wysokiej lepkości, które można zakwalifikować do cieczy jonowych. Trzy związki z anionami jabłczanowym, benzoesanowym oraz tetrafluoroboranowym były ciałami stałymi, jednak

wszystkie topiły się w temperaturze poniżej 100°C. Oznacza to, że zgodnie z definicją sole te również są cieczami jonowymi. Czystość otrzymanych produktów sprawdzano techniką miareczkowania dwufazowego i mieściła się ona w zakresie od 97 do 99%.

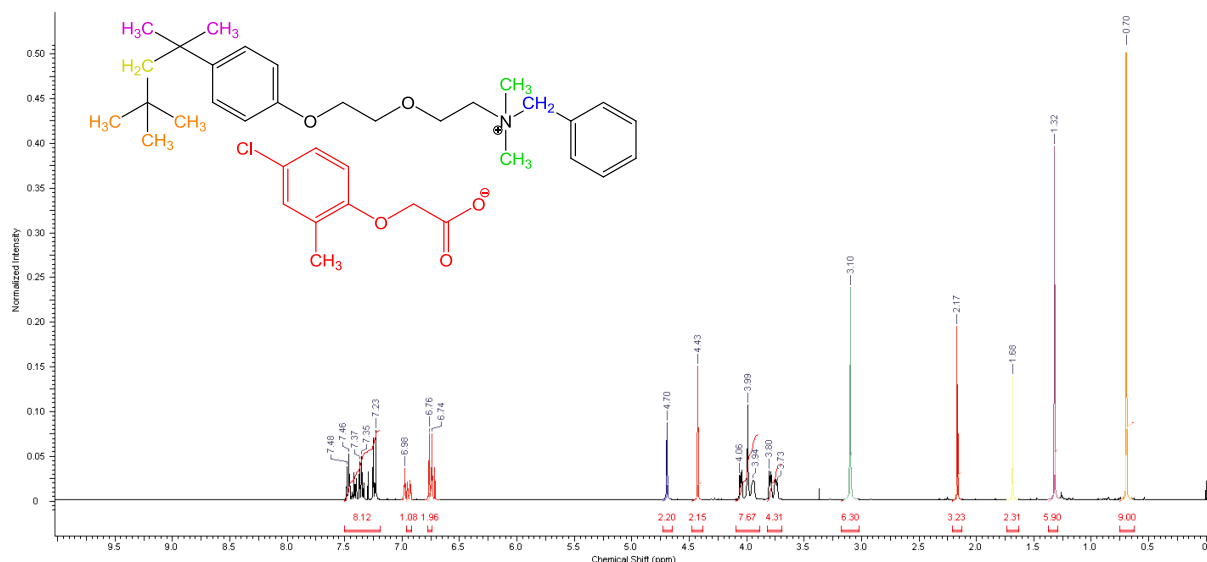
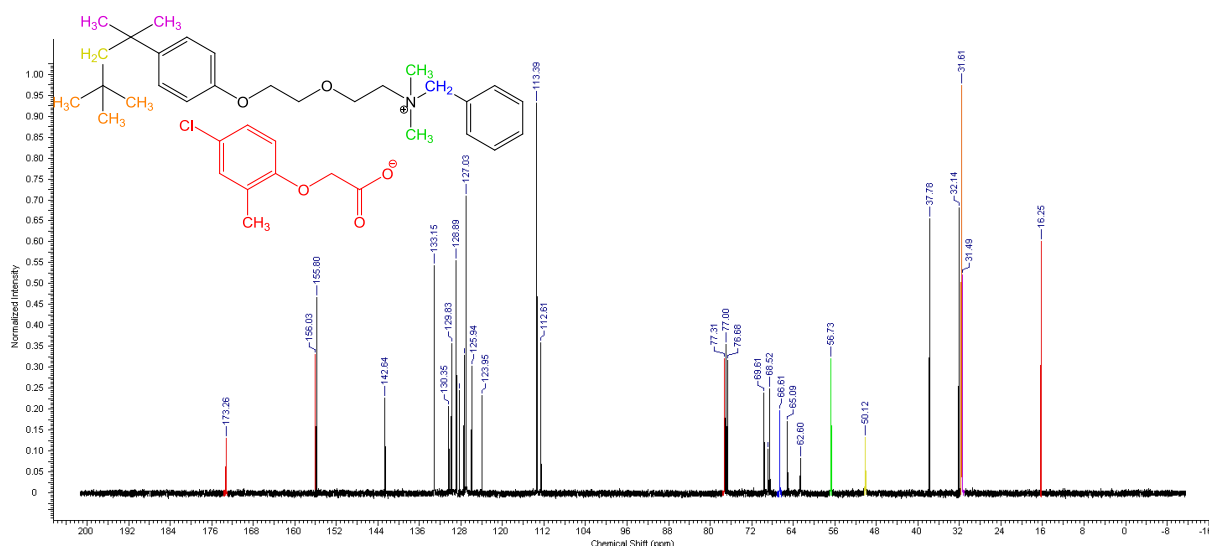
Tabela 1. Otrzymane herbicydowe ciecze jonowe

| Ciecz jonowa | Anion | Wydajność [%] | Czystość [%] ^a | Postać w temp. 25°C |
|--------------|------------------|---------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 | mrówczan | 96 | 99 | ciecz |
| 2 | propionian | 98 | 97 | ciecz |
| 3 | L-mleczan | 92 | 98 | ciecz |
| 4 | sorbinian | 93 | 98 | ciecz |
| 5 | jabłczan | 90 | 97 | ciało stałe ^b |
| 6 | benzoesan | 95 | 99 | ciało stałe ^c |
| 7 | tetrafluoroboran | 98 | 99 | ciało stałe ^d |
| 8 | bifenylołan | 96 | 98 | ciecz |
| 9 | MCPA | 95 | 99 | ciecz |
| 10 | MCPP | 94 | 98 | ciecz |
| 11 | 2,4-D | 91 | 99 | ciecz |
| 12 | dikamba | 96 | 99 | ciecz |

^a PN-EN ISO 2871-2:2010; ^b t.t. = 96–97°C; ^c t.t. = 60–61°C; ^d t.t. = 78–79°C

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono techniką protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na uzyskanych widmach potwierdzono obecność charakterystycznych sygnałów pochodzących od odpowiednich jonów. Na ryc. 5 przedstawiono widmo protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla cieczy jonowej zawierającej kation benzetonium oraz anion MCPA (9). Sygnały pochodzące od anionu zaznaczono kolorem czerwonym i wystąpiły one w okolicy 7 ppm – są to protony z pierścienia aromatycznego. Dodatkowo pojawia się singlet przy ok. 4,5 ppm (pochodzi on od grupy metylenowej) oraz kolejny singlet przy 2,2 ppm, który pochodzi od grupy metylowej z pierścienia aromatycznego. Na ryc. 5 zaznaczono również sygnały od protonów występujących w kationie. Kolorami odpowiednio pomarańczowym, fioletowym, żółtym, zielonym oraz niebieskim oznaczono odpowiednie singlety pochodzące od grup metylowych lub metylenowych.

Podobnie przeanalizowano widma węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹³C NMR). Na ryc. 6 możemy wyszczególnić charakterystyczny sygnał pochodzący od węgla grupy karboksylowej anionu przy wartości ok. 173 ppm oraz węgiel od grupy metylowej z pierścienia aromatycznego przy wartości ok. 16 ppm. W przedziale 110–150 ppm występuje duża liczba sygnałów, które pochodzą aż od 3 pierścieni aromatycznych (2 od kationu oraz 1 od anionu).

Ryc. 5. Widmo ¹H NMR dla cieczy jonowej z kationem benzetonowym oraz anionem MCPA (9)Ryc. 6. Widmo ¹³C NMR dla cieczy jonowej z kationem benzetonowym oraz anionem MCPA (9)

Zestawienie analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla uzyskanych produktów przedstawiono poniżej:

Mrówczan benzetonium (1): ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,7 (s, 15H); 1,32 (s, 2H); 3,23 (s, 6H); 3,85 (t, 2H, J = 4,36 Hz); 4,08 (m, 4H); 4,85 (s, 2H); 6,78 (d, 2H, J = 8,73 Hz); 7,34 (m, 5H); 7,59 (d, 2H, J = 3,56 Hz); 8,79 (s, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 167,7; 155,8; 142,5; 133,2; 130,3; 128,9; 127,3; 126,9; 113,4; 77,0; 69,6; 66,6; 65,01; 62,5; 56,7; 50,1; 37,7; 32,1; 31,5; 31,4.

Proponian benzetonium (2): ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,7 (s, 15H), 1,09 (t, J = 15,36 Hz, 3H), 1,32 (s, 2H), 2,18 (m, 2H), 3,24 (2, 6H), 3,85 (t, 2H, J = 4,5 Hz); 4,09 (m, 4H); 4,67 (t, 2H, J = 2,08 Hz); 4,85 (s, 2H); 6,76 (d, 2H, J = 8,85 Hz); 7,38 (m, 5H); 7,59 (d, 2H, J = 3,96 Hz); ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 180,1; 155,7; 142,4; 133,1; 130,2; 128,7; 127,4; 126,9; 113,3; 77,0; 69,5; 66,5; 65,1; 62,5; 56,6; 54,1; 50,0; 37,6; 32,0; 31,4; 29,1; 11,1.

L-mleczan benzetonium (3): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,7 (s, 15H); 1,32 (s, 2H); 1,35 (d, 3H, $J = 6,83$ Hz); 3,21 (s, 6H); 3,85 (m, 2H); 3,98 (d, 4H, $J = 6,65$ Hz); 4,11 (m, 2H); 4,81 (s, 2H); 6,78 (d, 2H, $J = 8,83$ Hz); 7,4 (m, 5H); 7,54 (d, 2H, $J = 9,32$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 179,8; 155,8; 142,7; 133,2; 130,5; 129,0; 127,2; 127,0; 113,4; 77,0; 69,7; 68,1; 66,6; 65,1; 62,7; 56,7; 50,3; 37,8; 32,1; 31,6; 31,5; 21,4.

Sorbinian benzetonium (4): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,69 (s, 15H), 1,32 (s, 2H), 1,72 (d, 3H, $J = 6,63$ Hz); 3,21 (s, 6H), 3,83 (m, 2H); 4,05 (m, 6H); 4,82 (s, 2H); 5,92 (m, 1H); 6,11 (m, 2H); 6,75 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz); 6,94 (d, 2H, 8,7 Hz); 7,3 (m, 6H); 7,56 (t, 2H, $J = 3,67$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 172,9; 155,9; 142,4; 138,0; 133,3; 132,8; 130,9; 130,1; 129,5; 128,8; 127,6; 126,9; 113,4; 77,0; 69,5; 66,6; 65,1; 62,5; 56,7; 50,2; 37,7; 32,1; 31,6; 31,4; 18,2.

Jabłczan benzetonium (5): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,69 (s, 15H), 1,32 (s, 2H), 3,26 (s, 6H), 3,85 (t, 2H, $J = 3,06$ Hz); 4,07 (m, 6H); 4,91 (s, 2H); 6,76 (d, 2H, $J = 8,47$ Hz); 7,3 (m, 5H); 7,61 (t, 2H, $J = 3,77$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 178,6; 174,9; 155,8; 142,6; 133,3; 130,3; 128,9; 127,4; 127,0; 113,5; 77,1; 69,7; 67,1; 66,7; 65,1; 62,6; 56,7; 50,3; 42,2; 37,8; 32,1; 31,6; 31,5.

Benzoesan benzetonium (6): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,69 (s, 15H), 1,31 (s, 2H), 3,16 (s, 6H), 3,72 (t, 2H, $J = 4,44$ Hz); 3,73 (m, 4H); 3,97 (t, 2H, $J = 4,25$ Hz); 4,77 (s, 2H); 6,72 (d, 2H, $J = 9$ Hz); 7,28 (m, 10H); 7,59 (t, 2H, $J = 3,32$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 155,8; 142,4; 139,2; 133,2; 130,1; 129,2; 128,7; 127,4; 127,3; 126,9; 126,8; 113,3; 77,0; 69,4; 66,5; 64,9; 62,4; 56,6; 50,1; 37,7; 32,1; 31,5; 31,4.

Tetrafluoroboran benzetonium (7): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,69 (s, 15H); 1,31 (s, 2H); 3,10 (s, 6H); 3,59 (t, 2H, $J = 4,6$ Hz); 3,85 (, 4H); 4,09 (t, 2H, $J = 4,3$ Hz); 4,61 (s, 2H); 6,76 (d, 2H, $J = 6,8$ Hz); 7,22 (d, 2H, $J = 8,3$ Hz); 7,28 (t, 1H, $J = 2,8$ Hz); 7,39 (t, 2H, $J = 7,9$ Hz); 7,54 (d, 2H, $J = 7,9$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 155,9; 142,6; 133,2; 130,6; 129,1; 127,4; 127,0; 113,5; 77,3; 77,0; 69,7; 66,7; 64,8; 62,5; 56,8; 37,8; 32,2; 31,6; 31,5.

Bifenyloian benzetonium (8): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,69 (s, 15H), 1,31 (s, 2H), 2,95 (s, 6H), 3,70 (t, 2H, $J = 4,6$ Hz); 3,81 (m, 4H); 3,96 (t, 2H, $J = 4,3$ Hz); 4,52 (s, 2H); 6,48 (d, 1H, $J = 7,0$ Hz); 6,74 (d, 2H, $J = 2,0$ Hz); 7,21 (d, 2H, $J = 2,7$ Hz); 7,24 (t, 1H, $J = 2,8$ Hz); 7,28 (m, 7H); 7,36 (t, 2H, $J = 4,0$ Hz); 7,40 (d, 2H, $J = 7,4$ Hz); 7,67 (t, 1H, $J = 7,0$ Hz); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 162,1; 155,9; 142,5; 135,9; 134,2; 133,2; 130,2; 129,3; 128,8; 127,5; 127,4; 127,0; 126,9; 125,1; 119,4; 113,5; 77,4; 77,2; 68,8; 66,6; 64,9; 62,5; 56,8; 37,8; 32,2; 31,6; 31,5.

(4-chloro-2-metylofenoksy)octan benzetonium (9): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,70 (s, 15H); 1,32 (s, 2H); 2,17 (s, 3H); 3,1 (s, 6H); 3,73 (t, $J = 4,7$ Hz, 2H); 3,79 (m, 4H); 4,05 (t, $J = 4,2$ Hz, 2H); 4,43 (s, 2H); 4,7 (s, 2H); 6,73 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H); 6,74 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H); 6,94 (dd, $J = 8,6$; 2,7 Hz, 1H); 6,98 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 7,23 (d, $J = 2,7$ Hz, 2H); 7,25 (t, $J = 2,9$ Hz, 1H); 7,35 (t, $J = 4,0$ Hz, 2H); 7,48 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 16,3; 31,5; 31,6; 32,1; 37,8; 56,8; 62,6; 65,1; 66,6; 68,5; 77,0; 77,3; 112,6; 113,4; 124,0; 125,9; 126,7; 127,0; 127,9; 128,9; 130,4; 133,1; 142,6; 153,6; 155,8; 156,0; 171,9.

(R)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionian benzetonium (10): ^1H NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 0,70 (s, 15H); 1,33 (s, 2H); 1,69 (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 3,09 (s, 6H); 3,78 (t, $J = 4,7$ Hz, 2H); 3,80 (m, 4H); 4,06 (t, $J = 4,2$ Hz, 2H); 4,50 (m, 1H); 4,71 (s, 2H); 6,69 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H); 6,75 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H); 6,87 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 6,91 (dd, $J = 8,5$; 2,6 Hz, 1H); 7,24 (d, $J = 2,7$ Hz, 2H); 7,27 (t, $J = 2,9$ Hz, 1H); 7,36 (t, $J = 4,0$ Hz, 2H); 7,45 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H); ^{13}C

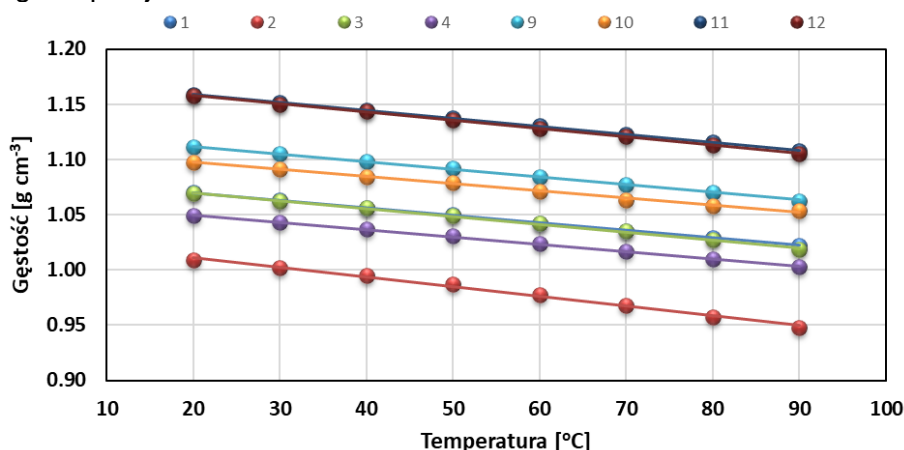
NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 16,3; 19,4; 31,5; 31,6; 32,1; 37,8; 56,7; 62,5; 65,1; 66,6; 68,6; 77,0; 77,4; 113,1; 113,4; 123,5; 125,8; 125,9; 127,0; 127,9; 128,9; 129,7; 130,3; 133,2; 142,7; 155,8; 176,3.

(2,4-dichlorofenoksy)octan benzetonium (11): ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,70 (s, 15H); 1,32 (s, 2H); 3,14 (s, 6H); 3,8 (t, J = 4,6 Hz, 2H); 3,95 (m, 4H); 4,06 (t, J = 4,2 Hz, 2H); 4,51 (s, 2H); 4,76 (s, 2H); 6,75 (d, J = 2,0 Hz, 2H); 6,88 (d, J = 9,0 Hz, 1H); 7,04 (dd, J = 8,9; 2,6 Hz); 7,22 (d, J = 2,4 Hz, 3H); 7,26 (t, J = 2,8 Hz, 1H); 7,38 (t, J = 4,0 Hz, 2H); 7,49 (d, J = 7,4 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 31,6; 32,1; 37,7; 56,7; 62,5; 65,1; 66,6; 68,9; 77,0; 77,4; 77,6; 113,4; 114,4; 122,5; 124,4; 127,0; 127,3; 128,3; 128,8; 130,3; 133,1; 142,6; 153,6; 155,8; 171,9.

3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan benzetonium (12): ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,70 (s, 15H); 1,32 (s, 2H); 3,27 (s, 6H); 3,82 (t, J = 4,6 Hz, 2H); 3,92 (m, 4H); 3,93 (s, 3H); 4,06 (t, J = 4,2 Hz, 2H); 4,92 (s, 2H); 6,74 (d, J = 2,0 Hz, 2H); 6,97 (d, J = 8,5 Hz, 1H); 7,00 (d, J = 8,6 Hz, 1H); 7,23 (d, J = 2,7 Hz, 2H); 7,26 (t, J = 2,8 Hz, 1H); 7,37 (t, J = 4,0 Hz, 2H); 7,59 (d, J = 7,4 Hz, 2H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 31,5; 31,6; 32,1; 37,8; 56,7; 61,6; 62,4; 65,2; 66,6; 68,9; 77,0; 77,4; 77,6; 113,4; 125,4; 125,8; 125,9; 127,0; 128,8; 130,3; 133,4; 140,2; 142,6; 155,8; 168,2.

Analiza gęstości

Gęstość nowych związków będących cieczami w temperaturze pokojowej (1–4, 9–12) została wyznaczona w zakresie temperatur od 20 do 90°C. Dla cieczy jonowej z anionem bifenylołanowym (8) nie przeprowadzono pomiarów gęstości, ponieważ związek ten okazał się niestabilny termicznie. Na podstawie otrzymanych danych (ryc. 7) można stwierdzić, iż w otrzymanych cieczach jonowych wraz ze wzrostem temperatury następuje nieznaczny liniowy spadek gęstości. Wyniki te są zgodne z doniesieniami literaturowymi, w których zjawisko to tłumaczy się zwiększeniem objętości molowej cząsteczek na skutek dostarczania do nich energii cieplnej.

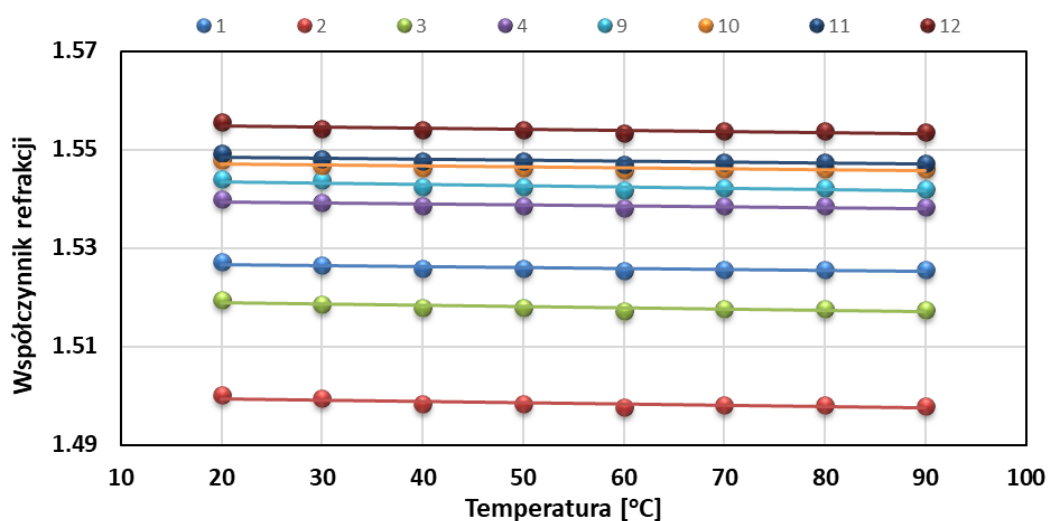


Ryc. 7. Gęstość zsyntezowanych cieczy jonowych z kationem benzetonium

Gęstość wszystkich cieczy jonowych w temperaturze 20°C mieściła się w przedziale od 1,01 do 1,16 g/cm³, osiągając wartości wyższe do gęstości wody. Ponadto produkty zawierające w anionie podstawnik aromatyczny (9–12) charakteryzowały się wyższymi wartościami analizowanego parametru w porównaniu z cieczami jonowymi 1–4.

Analiza współczynnika załamania światła

Wartości współczynnika refrakcji wyznaczono dla zsyntezowanych produktów mających postać cieczy w temperaturze pokojowej. Pomiary wykonano w przedziale od 20 do 90°C. Z racji niestabilności termicznej związku 8 nie wykonano dla niego pomiaru. Z danych zestawionych na ryc. 8 wynika, że zmierzone wartości współczynnika refrakcji mieszczą się w przedziale 1,498–1,556. Różnice w wartościach współczynnika refrakcji pomiędzy poszczególnymi związkami jest niewielka, co oznacza, że struktura anionu ma niewielki wpływ na ten parametr. Analogicznie jak w przypadku gęstości produkty zawierające w anionie podstawnik aromatyczny (9–12) charakteryzowały się wyższymi wartościami współczynnika refrakcji w porównaniu z cieczami jonowymi 1–4.



Ryc. 8. Wartości współczynnika refrakcji dla zsyntezowanych cieczy jonowych z kationem benzetonium

Ponadto dla wszystkich związków można zaobserwować poprawną tendencję spadku współczynnika refrakcji przy wzroście temperatury. Fakt ten można wytłumaczyć spadkiem stopnia upakowania jonów, w wyniku czego światło przechodzące przez analizowaną próbkę ulega załamaniu w mniejszym stopniu w porównaniu z warunkami panującymi przy niższej temperaturze.

Analiza rozpuszczalności

Syntezowane herbicydowe ciecze jonowe 1–12 przebadano pod kątem rozpuszczalności w temperaturze 25°C w popularnych rozpuszczalnikach, takich jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, izopropanol, chloroform, toluen i heksan. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2.

Dane zamieszczone w tabeli 2 jednoznacznie wskazują, że za pomocą doboru anionu możemy wpływać na rozpuszczalność cieczy jonowych zawierających kation benzetonium. Wszystkie badane sole rozpuszczały się w metanolu, natomiast jedynie za wyjątkiem cieczy jonowej zawierającej anion jabłczanowy (5) były również rozpuszczalne w acetonie. Większość otrzymanych soli rozpuszczała się w chloroformie, acetonitrylu i izopropanolu. Z drugiej strony w heksanie każda z otrzymanych soli okazała się nierozpuszczalna.

Zauważono również, że ze względu na obecność hydrofobowego podstawnika alkilowego w kationie woda również nie była dobrym rozpuszczalnikiem dla większości spośród zsyntezowanych produktów. Dodatkowo sole zawierające anion L-mleczanowy (3) lub MCPP (10) okazały się nierozpuszczalne w acetonitrylu.

Tabela 2. Rozpuszczalność cieczy jonowych z kationem benzetonium w temperaturze 25°C

| Ciecz jonowa | Woda | Metanol | DMSO | Acetonitryl | Aceton | Octan etylu | Izopropanol | Chloroform | Toluen | Heksan |
|--------------|------|---------|------|-------------|--------|-------------|-------------|------------|--------|--------|
| 1 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - |
| 2 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | - |
| 3 | + | + | + | - | + | + | + | - | + | - |
| 4 | +/- | + | + | + | + | + | +/- | + | + | - |
| 5 | + | + | + | + | - | - | + | + | - | - |
| 6 | + | + | + | + | + | - | + | + | + | - |
| 7 | - | + | +/- | + | + | + | - | + | + | - |
| 8 | - | + | + | + | + | + | + | + | + | - |
| 9 | - | + | +/- | + | + | +/- | +/- | + | + | - |
| 10 | - | + | +/- | - | + | + | + | + | + | - |
| 11 | - | + | +/- | + | + | + | +/- | + | + | - |
| 12 | +/- | + | + | + | + | +/- | + | + | + | - |

„+” – dobrze rozpuszczalny, „+/-” – średnio rozpuszczalny, „-” – nierozpuszczalny

WNIOSKI

W niniejszej pracy opisano wydajną metodę syntezy nowych, nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych zawierających w swojej strukturze kation benzetonium oraz aniony: mrówczanowy, propionianowy, L-mleczanowy, sorbinianowy, jabłczanowy, benzoesanowy, bifenylołanowy, tetrafluoroboranowy, (4-chloro-2-metylofenoksy)octanowy, (2,4-dichlorofenoksy)octanowy, (*R*)-2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy oraz 3,6 dichloro-2-metoksybenzoesanowy. Wymiana chlorków na odpowiednie aniony wykazujące aktywność biologiczną została przeprowadzona z wysoką wydajnością mieszczącą się w przedziale od 91% do 98%. Struktury zsyntezowanych nowych soli potwierdzono techniką protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR). Czystość produktów, określona metodą miareczkowania dwufazowego, wynosiła powyżej 97%. Większość otrzymanych związków była lepкими cieczami, a jedynie benzoesan, jabłczan oraz tetrafluoroboran były ciałami stałymi o temperaturze topnienia poniżej 100°C, co pozwala je również zaliczyć do grupy cieczy jonowych. Produkty będący cieczami w temperaturze pokojowej charakteryzowały się wartościami gęstości w zakresie od 1,01 do 1,16 g/cm³, natomiast wartości współczynnika refrakcji wyniosły ok. 1,50–1,55. Stwierdzono, że struktura anionu miała kluczowy wpływ na rozpuszczalność zsyntezowanych cieczy jonowych w wodzie oraz rozpuszczalnikach organicznych o średniej polarności. Produkty uległy rozpuszczeniu w metanolu oraz DMSO, natomiast w acetonitrylu, acetonie, octanie etylu oraz izopropanolu wykazywały zróżnicowaną rozpuszczalność.

W chloroformie nie rozpuścił się jedynie L-mleczan, podczas gdy jabłczan nie wykazał powinowactwa do toluenu. Zauważono również, że heksan był jedynym rozpuszczalnikiem, który nie rozpuścił żadnej z otrzymanych soli.

PODZIĘKOWANIA

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (SONATA 14, nr grantu 2018/31/D/ST5/01057)

LITERATURA

- [1] Rogers R.D., Seddon K.R. Ionic liquids-solvents of the future? *Science* 2003, 302, 792–793.
- [2] Seddon K.R. A taste of the future. *Nat. Mater.* 2003, 2, 363–365.
- [3] Hough W.L., Śmiglak M., Rodriguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis, Jr. J.H., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 2007, 31, 1429–1436.
- [4] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 2011, 67, 4838–4844.
- [5] Niemczak M., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Pernak J. Biodegradable herbicidal ionic liquids based on synthetic auxins and analogues of betaine. *New J. Chem.* 2017, 41, 8066–8077.
- [6] Bodo E., Migliorati V. Ionic liquids – classes and properties. *InTech*, 2011.
- [7] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych „w pigułce” (historia, właściwości i rozwój). *Chemik* 2016, 70, 471–480.
- [8] 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.* 2006, 8, 798–806.
- [9] Bica K., Rijksen 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.* 2010, 12, 2011–2017.
- [10] Emin S.M., Denkova P.S., Papazova K.I., Dushkin C.D., Adachi E. Study of reverse micelles of di-isobutylphenoxyethoxyethyltrimethylbenzylammonium methacrylate in benzene by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 305, 133–141.
- [11] Smiglak M., Lewandowski P., Kukawka R., Budziszewska M., Krawczyk K., Obrępańska-Stęplowska A., Pospieszny H. Dual Functional Salts of Benzo[1.2.3]thiadiazole-7-carboxylates as a Highly Efficient Weapon Against Viral Plant Diseases. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017, 5, 4197–4204.

Badania możliwości wykorzystania arbuskularnych grzybów mikoryzowych w ochronie ekosystemów wydumowych

Piotr Niezgoda*

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

Arbuskularne grzyby mikoryzowe tworzą tzw. mikoryzę wezykularno-arbuskularną z ok. 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.

WPROWADZENIE

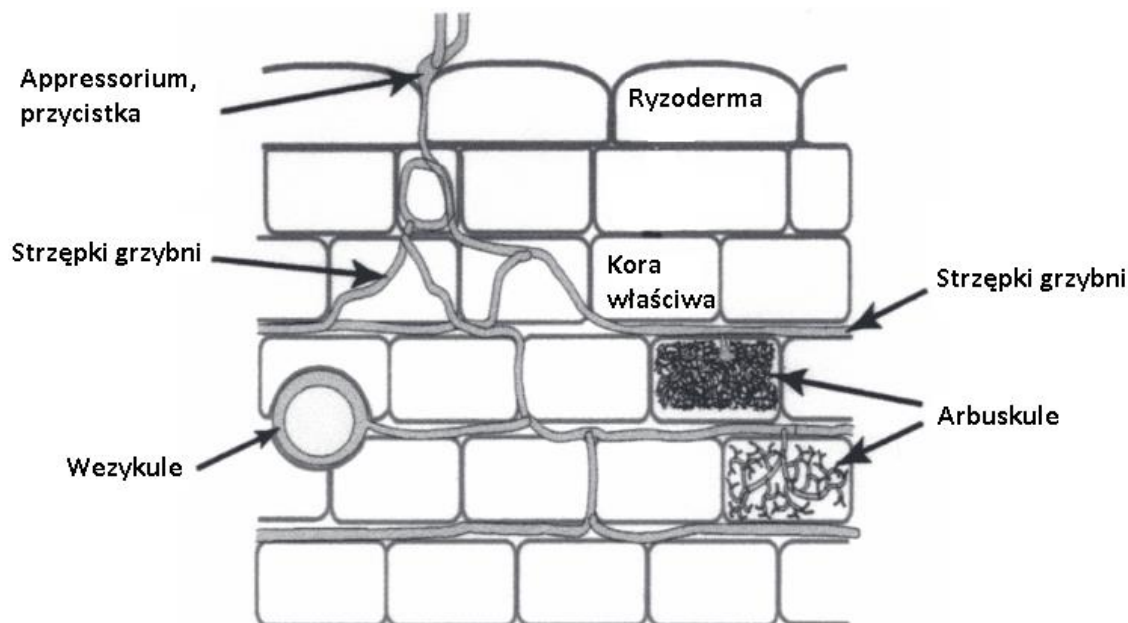
Arbuskularne grzyby mikoryzowe (AGM) to najbardziej rozpowszechnione mikroorganizmy glebowe [1]. Żyją w symbiozie z 70–90% roślin naczyniowych, tworząc z nimi tzw. mikoryzę wezykularno-arbuskularną [2]. Jest to najpowszechniejszy rodzaj mutualistycznej interakcji roślin z mikroorganizmami glebowymi oraz prawdopodobnie najstarszy filogenetycznie typ mikoryzy, występujący od ponad 450 mln lat [3]. Analizy molekularne i badania paleobotaniczne sugerują, że AGM związane są z roślinami od momentu ich wyjścia na ląd. Związek AGM z roślinami oparty jest na dwustronnych korzyściach [4], a nazwa tej symbiozy związana jest z obecnością w komórkach korzenia roślin arbuskul, tj. krzaczasto rozgałęzionych końców strzępek, które biorą udział w dwustronnej wymianie węgla, fosforu i innych fizjologicznie znaczących makro- i mikroelementów [5]. Ten typ mikoryzy jako pierwszy odkrył u *Monotropa hypopitys* polski mikolog, Franciszek Kamieński. AGM ułatwiają roślinom pobieranie wody i składników mineralnych, zmniejszają również ich wrażliwość na stesy biotyczne i abiotyczne oraz wpływają na absorpcję składników pokarmowych i strukturę gleby. W zamian otrzymują niezbędne produkty fotosyntezy. AGM korzystają z łatwo dostępnego źródła węgla, który asymilowany jest przez rośliny. Mogą one wykorzystać nawet do 20% węgla związanego w roślinie [6].

Mikoryza arbuskularna

Mikoryza arbuskularna (ryc. 1) składa się ze struktur zewnątrz- i wewnątrzkorzeniowych. Na zewnątrz korzeni AGM tworzą obfite skupiska strzępek, którymi chłoną wodę i rozpuszczone składniki mineralne. Następnie zaabsorbowane substancje są

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

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.



Ryc. 1. Mikoryza arbuskularna [7]

Ponadto strzępki zewnątrzkorzeniowe wydzielają kleiste substancje, które wiążą ziarna piasku w agregaty, zwiększając stabilność gleby. Funkcja ta jest niezwykle istotna w przypadku gleb piaszczystych podatnych na erozję [8]. Dzięki agregatom łączą się również z korzeniami sąsiednich roślin, tworząc pomosty grzybniowe, którymi przekazują część składników pokarmowych do roślin mniej zaawansowanych w rozwoju, np. roślin w stadiach juwenilnych. Wezykule są natomiast organami spichrzowymi, wypełnionymi tłuszczami.

W przypadku rośliny będącej w symbiozie z AGM korzyści związane są głównie z poprawieniem odżywiania, a co za tym idzie – wzrostu produktywności.

Pozytywny wpływ na wzrost związany jest głównie ze zwiększoną ilością pobieranego fosforu, a także (jednak w mniejszym stopniu) azotu. Dzieje się to wskutek działania stosunkowo dużego oraz fizjologicznie aktywnego kompleksu korzeni z grzybem. Wykazano także korzystny wpływ AGM na sukcesję, konkurencyjność [9], fenologię roślin [10], jak również ilość produkowanego przez nie pyłku [11]. Zauważono także pozytywny wpływ AGM na utrzymywanie różnorodności gatunkowej zbiorowisk roślin [12] zwiększenie ich tolerancji na metale ciężkie, jak również silne zasolenie gleby oraz stresy wodne, a także patogeniczne grzyby i nicienie. Różnorodność AGM w danym ekosystemie jest związana z bioróżnorodnością tego ekosystemu, jego produktywnością i inwazją obcych gatunków.

Powszechnie uważa się, że im uboższa jest gleba, tym bardziej rośliny potrzebują AGM. Szacuje się, iż rozpoznano do tej pory mniej niż 5% wszystkich istniejących gatunków AGM. Siedliskami szczególnie sprzyjającymi występowaniu AGM są nadmorskie wydmy piaszczyste [13] z powodu wyjątkowo małej zawartości w nich składników pokarmowych. Co

najmniej 32 nowo opisane gatunki AGM związane były z korzeniami roślin wydmowych, a wiele innych odnaleziono w tego typu stanowiskach [14].

Do roślin powszechnie występujących w warunkach wydmowych, a co za tym idzie – nadających się do badań związku AGM–roślina, należy piaskownica zwyczajna *Ammophila arenaria*. Ponadto wysoce prawdopodobna jest ich symbioza z innymi charakterystycznymi gatunkami roślin występujących na wydmach, z których część jest chroniona, jak np.: *Hieracium umbellatum*, *Lathyrus maritimus*, *Linaria loeselii* i *Viola littoralis*.

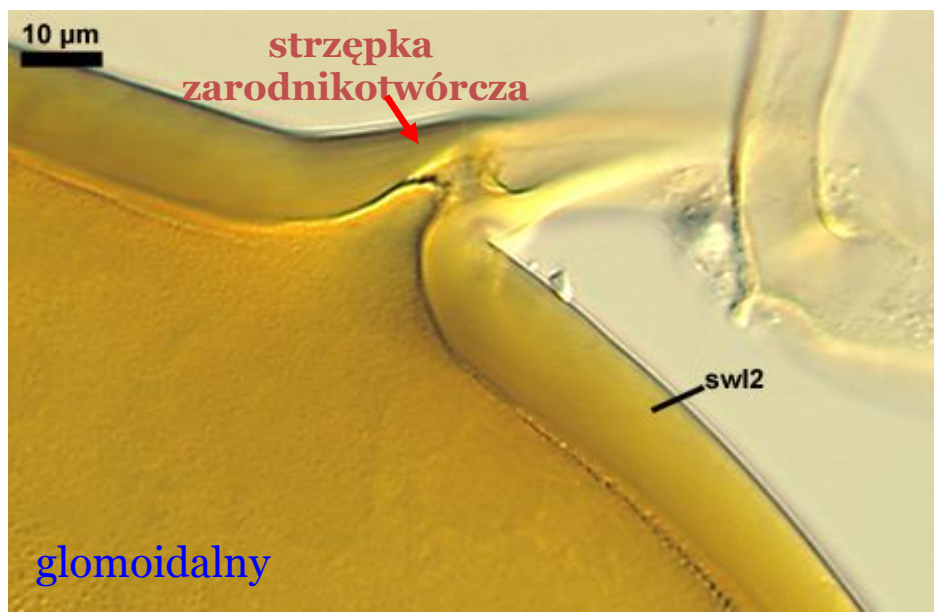
Systematyka AGM

Symbiotyczny związek grzyba z korzeniami *Monotropa hypopitys* (korzeniówki pospolitej) odkrył i opisał w 1981 r. polski mikolog prof. Franciszek Kamieński. Następnie w 1985 r. niemiecki botanik prof. Frank nazwał to współistnienie mikoryzą [15]. Pierwsze taksony z tej grupy grzybów, które zostały później zaliczone do AGM, opisali bracia Tulasne. W 1845 r. utworzyli oni nowy rodzaj, *Glomus*, z dwoma nowymi gatunkami, *G. microcarpus* i *G. macrocarpus*. W 1851 r. oba te gatunki przenieśli do rodzaju *Endogone*. W 1873 r. Berkeley i Broome zaproponowali utworzenie rodzaju *Sclerocystis*, który obejmował gatunki tworzące zarodniki w małych owocnikach. Oba rodzaje sklasyfikowano w rodzinie *Endogonaceae* [16]. Regularne współwystępowanie zarodników i sporokarpów grzybów z rodziny *Endogonaceae* z mikoryzami wezykularno-arbuskularnymi roślin odkrył i opisał Peyronel w 1923 r. Jako pierwszy zasugerował, że grzyby tej rodziny są sprawcami tego rodzaju mikoryzy [17].

Pierwszą monografię o rodzinie *Endogonaceae* z czterema rodzajami rozpatrywanymi w rzędzie *Mucorales* opublikował Thaxter (1922). W 1974 r. Gerdemann i Trappe zrewidowali *Endogonaceae* i scharakteryzowali 44 gatunki w 7 rodzajach, z których dwa rodzaje (*Acaulospora*, *Gigaspora*) i 12 gatunków opisali jako nowe. Następną znaczącą pracą o klasyfikacji AGM była publikacja Mortona i Benny (1990), w której uwzględniono morfologię zarodników i struktur mikoryzowych. AGM przeniesiono do nowo utworzonego rzędu *Glomales*. Później Morton i Redecker (2001) wprowadzili do *Glomales* dwie nowe rodziny, *Archaeosporaceae* i *Paraglomaceae*, głównie na podstawie wyników analiz molekularnych gatunków wcześniej opisanych w rodzajach odpowiednio *Acaulospora* i *Glomus*. W 2001 r. w wyniku badań molekularnych okazało się że AGM są bliżej spokrewnione z przedstawicielami gromad *Ascomycota* i *Basidiomycota* niż z *Zygomycota*, jak dotychczas sądzono. W konsekwencji grzyby te przeniesiono do nowej gromady *Glomeromycota* z 1 klasą *Glomeromycetes* Cavalier-Smith (1998) i rozmieszczono w czterech nowych rzędach: *Archaeosporales*, *Diversisporales*, *Glomerales* i *Paraglomerales* (Schüßler i in. 2001). Obecnie AGM są zgrupowane w podgromadzie *Glomeromycotina* [18].

Rodzaje zarodników AGM

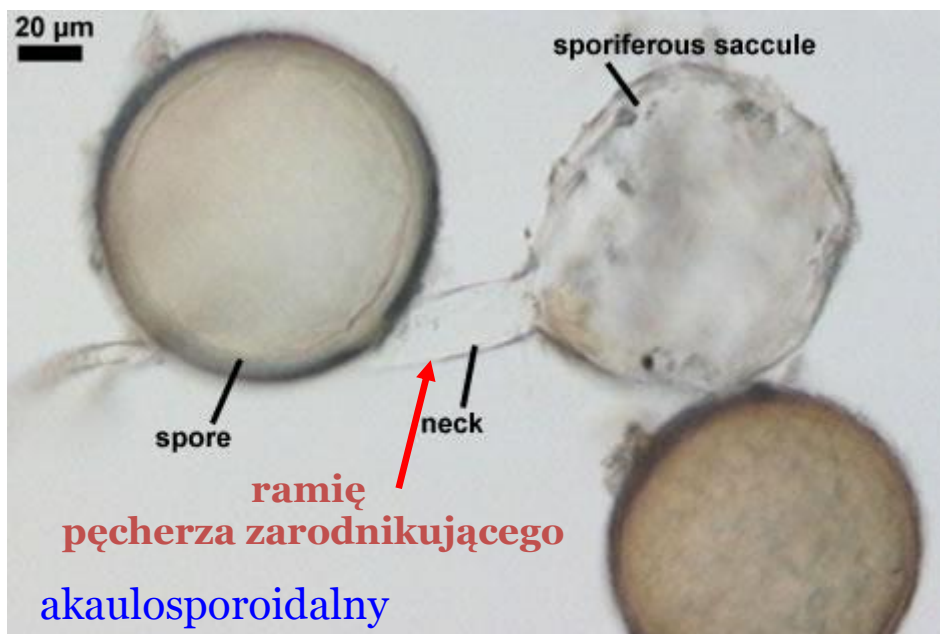
Na ryc. 2–5 przedstawiono rodzaje zarodników AGM.



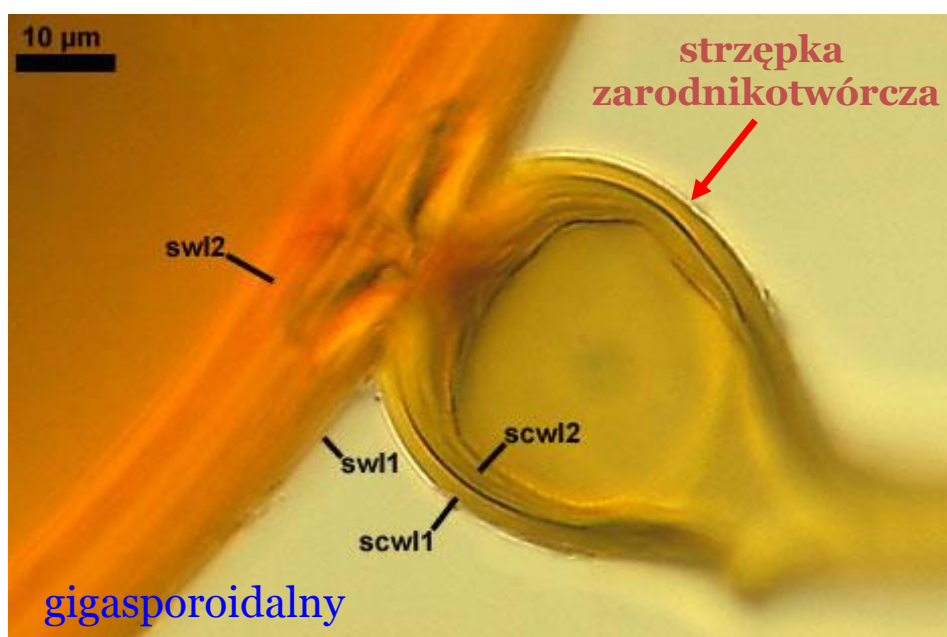
Ryc. 2. Zarodnik glomoidalny występujący pojedynczo (źródło własne)



Ryc. 3. Zarodnik glomoidalny występujący w skupieniach (źródło własne)



Ryc. 4. Zarodnik akaulosporoidalny (źródło własne)



Ryc. 5. Zarodnik gigasporoidalny (źródło własne)

AGM a inne grzyby

Królestwo grzybów jest jedną z najbardziej zróżnicowanych grup organizmów na Ziemi i obecnie zawiera ca. 100 000 gatunków. Szacuje się, że może ich być od 0,8 do 5,2 mln [19]. Pomimo istnienia dowodów, że AGM związały się z roślinami lądowymi ok. 450 mln lat temu, poznana różnorodność gatunkowa podgromady *Glomeromycotina* jest stosunkowo niewielka (ok. 300) i jest znacznie mniejsza niż innych, młodszych grup grzybów: 30 000 gatunków w gromadzie *Basidiomycota*, 64 000 w *Ascomycota* i odpowiednio 900 i 700 gatunków w najbliższej spokrewnionych *Zygomycota* i *Chytridiomycota*. To sugeruje, że wielu

istniejących gatunków AGM nie odkryto. Potwierdzają to analizy opierające się na tzw. taksonach wirtualnych, tj. jednostkach utworzonych jedynie w oparciu o dane z dostępnych sekwencji DNA. Wykorzystując środowiskowe sekwencje SSU rDNA, zidentyfikowano 348 takich hipotetycznych taksonów, a sekwencje regionu ITS otrzymane z takich badań świadczą, że jest ich ponad 1600 [20].

AGM gleb wydmych

Z opisanych gatunków AGM ok. 21% zostało oryginalnie zdefiniowane na podstawie zarodników wyekstrahowanych z nadmorskich wydmy piaszczystych, a 46% innych wiązało się z roślinami gleb, które prawdopodobnie szczególnie sprzyjają tym grzybom [21]. Gleby wydmy są wyjątkowo ubogie w składniki pokarmowe i materię organiczną, co w drodze ewolucji prawdopodobnie wykształciło u roślin potrzebę, a nawet konieczność utworzenia związku z AGM, którego korzyści omówiono wyżej. Gleby wydmy są również skrajnie ubogie w zbiorowiska innych mikroorganizmów, w tym pasożytów AGM. To zwiększa żywotność i aktywność AGM oraz w konsekwencji ułatwia im skolonizowanie korzenia ich potencjalnych roślin gospodarzy. Zdaniem Symanczik i in. [8] AGM stanowisk wydmych mogły wykształcić ekotypy o zdolnościach fizjologicznych, które pozwalają im funkcjonować w wyjątkowo uciążliwych warunkach. O kluczowej roli AGM związanych z roślinami wydmy świadczy również to, że mogą one stanowić do 30% biomasy wszystkich mikroorganizmów tych stanowisk [22].

METODY BADAŃ

Pobieranie prób

Próby gleby ryzosferowej i korzeni pobrano za pomocą łopatkę ogrodniczej w ilości 300 cm³ spod wybranych roślin rosnących na stanowiskach wydmych. Próby pochodziły z wydmy 3 plaż półwyspu Peloponez – Romanos, Voidokilia, Zacharo w kwietniu 2017 r. Próbkowanymi roślinami były: *Ammophila arenaria*, spod której zebrano najwięcej prób gleby i korzeni, następnie *Eryngium maritimum*, *Euphorbia paralias*, *Medicago littoralis* oraz *Medicago marina*.

Hodowle kultur

W laboratorium z każdej próby polowej została założona wazonowa kultura pułapkowa poprzez zmieszanie próby polowej z gruboziarnistym piaskiem (ryc. 6).



Ryc. 6. Kultury pułapkowe (źródło własne)

Kultury pułapkowe tworzone przez inokulowanie sterylnego piasku zebranymi próbkami gleby i korzeni, a następnie obsiano *Plantago lanceolata*, rośliną gospodarzem. Zakładano je w celu zainicjowania zarodnikowania tych AGM, które nie tworzyły zarodników w czasie zbiorów polowych, przez co można było je pominąć podczas badań. Zakładano je również w celu otrzymania zarodników dobrej jakości do ustanowienia kultur jednogatunkowych i analiz molekularnych.

Po 6-miesięcznej hodowli tych kultur izolowane były zarodniki AGM. Jednolite formy morfologiczne zostaną następnie użyte do założenia kultur jednogatunkowych (ryc. 7 i 8).



Ryc. 7. Kultury jednogatunkowe (źródło własne)



Ryc. 8. Kultury jednogatunkowe (źródło własne)

Kultury jednogatunkowe są niezbędne do pewnego i pełnego scharakteryzowania znalezionych AGM, tj. scharakteryzowania cech morfologicznych ich zarodników i struktur mikoryzowych oraz własności molekularnych tych grzybów. Ponadto z każdej próby polowej pobrano próby korzeni w ilości 3 g do analiz molekularnych i 50 g gleby do analiz chemicznych.

Analizy laboratoryjne i molekularne

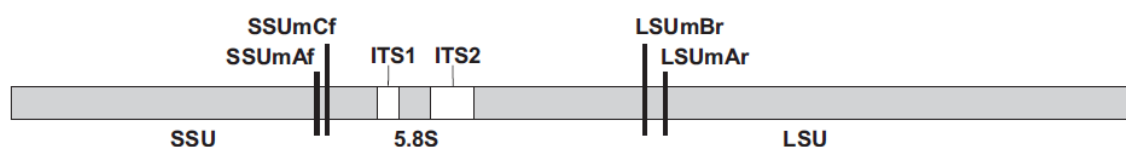
Techniki biologii molekularnej takie jak analiza fragmentów DNA umożliwiają rozpoznanie gatunku przez określenie jego profilu genetycznego.

Pierwszym etapem analiz molekularnych jest izolacja DNA z korzeni. Dokonuje się jej za pomocą mikroskopu, izolując widoczne zarodniki z próbki pobranej ziemi wymieszanej z wodą. Następnie dokonuje się kruszenia zarodników na szkiełku mikroskopowym, umieszczając zarodniki pomiędzy szkiełkiem podstawowym i nakrywkowym, a potem dociska się szkiełka do siebie. Skruszone w ten sposób zarodniki przenosi się do próbki zawierającej bufor TE. W dalszym etapie przeprowadzana jest reakcja PCR (XP cykler firmy BIOER) z zastosowaniem specyficznych starterów zamawianych w specjalizującej się w syntezie starterów firmie (OLIGO). Po tej reakcji wykonuje się elektroforezę w celu sprawdzenia, czy otrzymane zostały produkty. Jeśli tak, otrzymany materiał genetyczny zostaje namnożony z użyciem bakterii *Escherichia coli* z wykorzystaniem podłoża selekcyjnych. W dalszej części wykonuje się ekstrahowanie materiału genetycznego z komórek bakteryjnych, używając zestawu do oczyszczania plazmidów – Plasmid Mini firmy A&A Biotechnology. Efektywność przeprowadzonych analiz jest następnie oceniana za pomocą reakcji PCR i kolejnej elektroforezy. Zamplifikowane fragmenty DNA są następnie sekwencjonowane. Uzyskane sekwencje są deponowane w GenBanku i przyrównane z innymi opublikowanymi sekwencjami przy użyciu Basic Local Alignment Search Tool (BLAST) w celu określenia ich pozycji filogenetycznej wśród poznanych przedstawicieli *Glomeromycota*. Analizy filogenetyczne są wykonane za pomocą m.in. programów PHYML,

MEGA5 i MrBayes 3.1. Całość uzyskanych sekwencji służy do zbudowania bazy danych, która ma ułatwić analizy filogenetyczne.

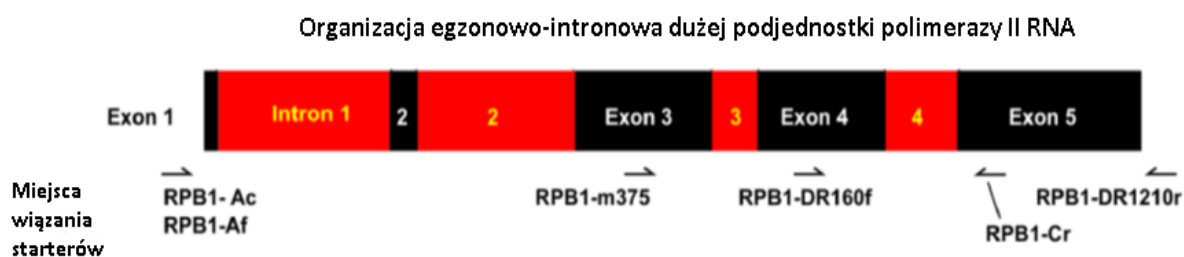
W przypadku AGM do analiz molekularnych wykorzystuje się sekwencje genów SSU rDNA, LSU rDNA oraz ITS, które umożliwiają rozpoznanie i klasyfikowanie filogenetyczne poszczególnych gatunków.

Sekwencje SSU-ITS-LSU obejmują fragment rDNA kodujący małą podjednostkę rybosomu (ang. *small-subunit*, SSU), fragmenty wewnętrznej jednostki transkrybowanej (ang. *internal transcribed spacer*, ITS) oraz fragment dużej podjednostki rybosomu (ang. *large-subunit*, LSU), które są uzyskiwane w wyniku reakcji nested (zagnieżdżonej) PCR. Zestawy starterów forward SSUmAf1-2 i reverse LSUmAr1-4 są wykorzystywane w pierwszej reakcji, gdzie matrycą jest genomowe DNA, a w drugiej, zagnieżdżonej reakcji, wykorzystywane są startery SSUmCf1-3 i LSUmBr1-5, a matrycą jest produkt pierwszej reakcji. Długość uzyskanych sekwencji wynosi ok. 1500 par zasad.



Ryc. 9. Sekwencje regionu SSU-ITS-LSU

Jednakże ze względu na wysoką zmienność wewnątrzgatunkową w obrębie zwłaszcza regionu ITS wielu badaczy zaleca analizy molekularne na więcej niż 1 genie markerowym. Innym markerem, który okazał się dobrym narzędziem do badań różnorodności AGM, jest sekwencja RPB1 kodująca dużą podjednostkę polimerazy II RNA. RPB1 obejmuje fragmenty eksonów 1 i 5, całość eksonów 2–4 oraz 4 introny genu kodującego dużą podjednostkę polimerazy II RNA. Sekwencje są uzyskiwane w wyniku nested lub zwykłego PCR z różnymi zestawami starterów i są różnej długości, od 650 do ponad 2000 par zasad.



Ryc. 10. Gen RPB1

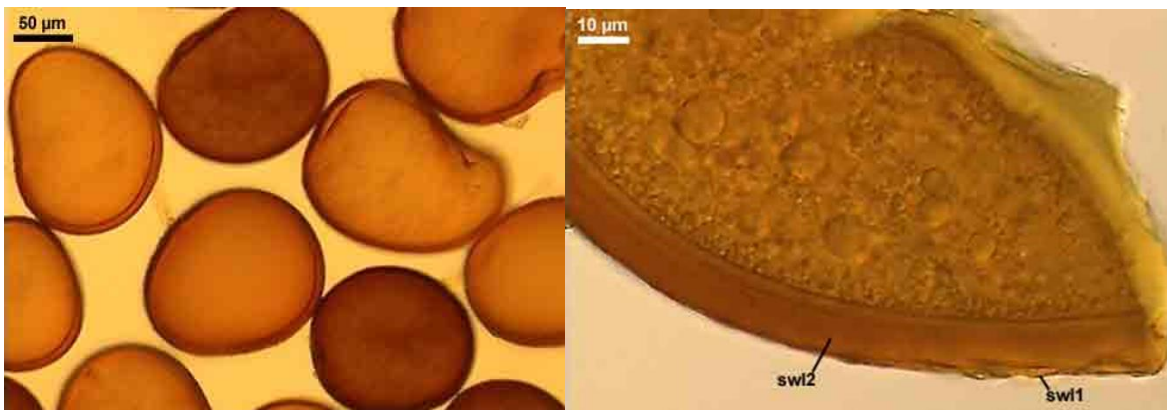
W przypadku AGM zaliczanych do gromady *Glomeromycota* ok. 44% gatunków scharakteryzowane zostało filogenetycznie, opierając się jedynie na analizach molekularnych. Większość z tych gatunków nie ma specyficznych rodzajowo cech morfologicznych lub nie zostały one określone. Dodatkowo pozycja wielu z tych gatunków nie jest do końca pewna. Około 56% gatunków jest umieszczone w różnych rodzajach bez rozstrzygających dowodów. Wydaje się, iż w celu uzyskania całkowitej pewności co do

stanowiska filogenetycznego poszczególnych AGM niezbędne jest połączenie analiz morfologicznych i molekularnych.

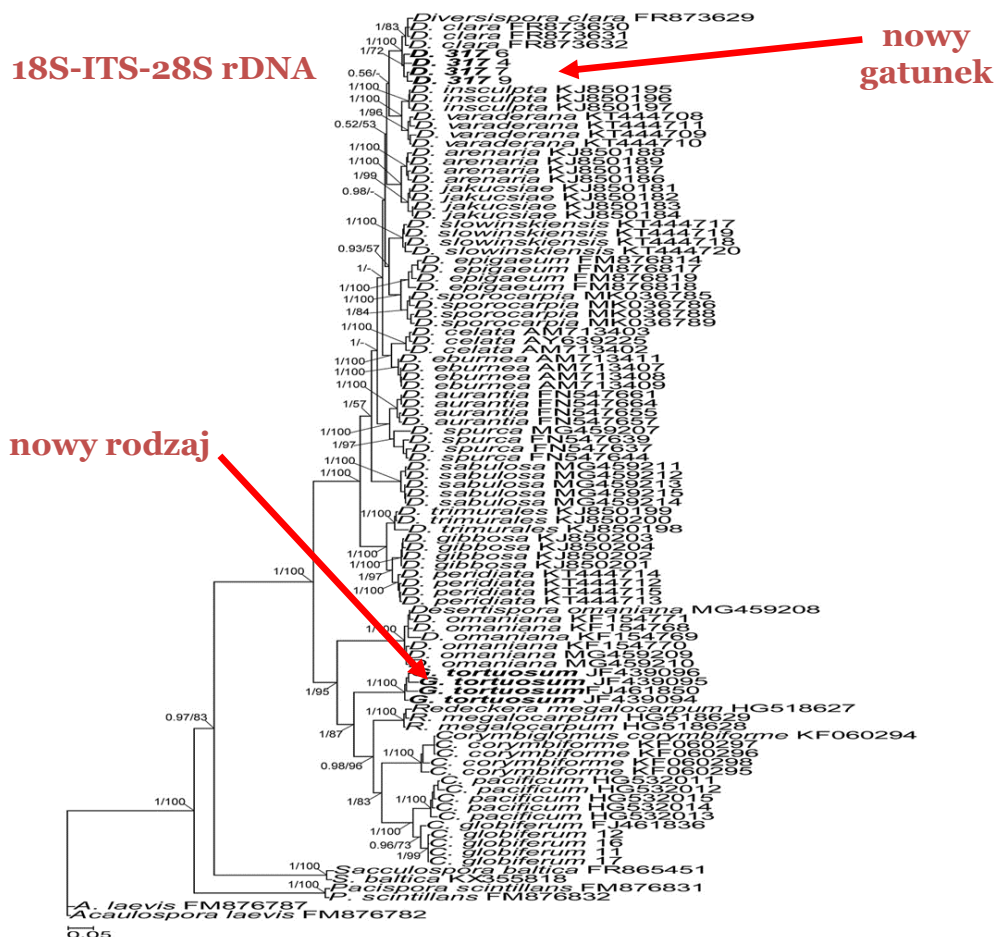
WYNIKI BADAŃ

Glomus (Diversispora) 317

Glomus 317 tworzy ciemno zabarwione zarodniki z 3-warstwową ścianą zarodnika (ryc. 11). Molekularne analizy filogenetyczne (ryc. 12) wykazały, że nie jest on przedstawicielem rodzaju *Glomus*, ale przynależy do rodzaju *Diversispora*, stąd ta podwójna nazwa.



Ryc. 11. Zarodniki *Glomus (Diversispora) 317* (źródło własne)



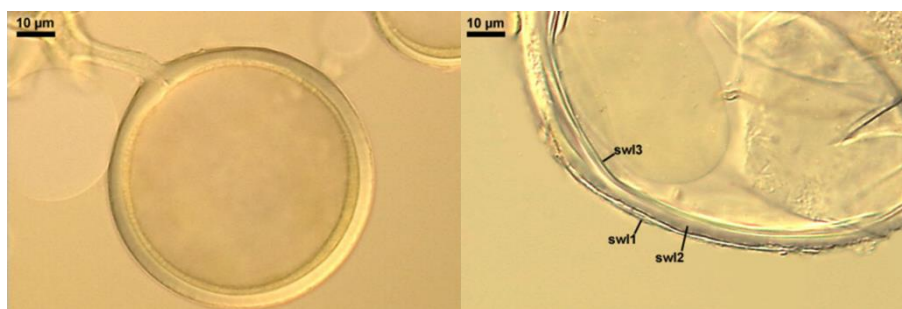
Ryc. 12. Pozycja filogenetyczna zrekonstruowana z analiz sekwencji

Najbliższym, siostrzanym krewniakiem *Diversispora 317* okazuje się *Diversispora clara*, gatunek opisany z okazów znalezionych w wydmach Hiszpanii.

Te same analizy wykazały, że grzyb oryginalnie opisany jako *Glomus tortuosum* (tylko na podstawie morfologii) powinien reprezentować nowy rodzaj.

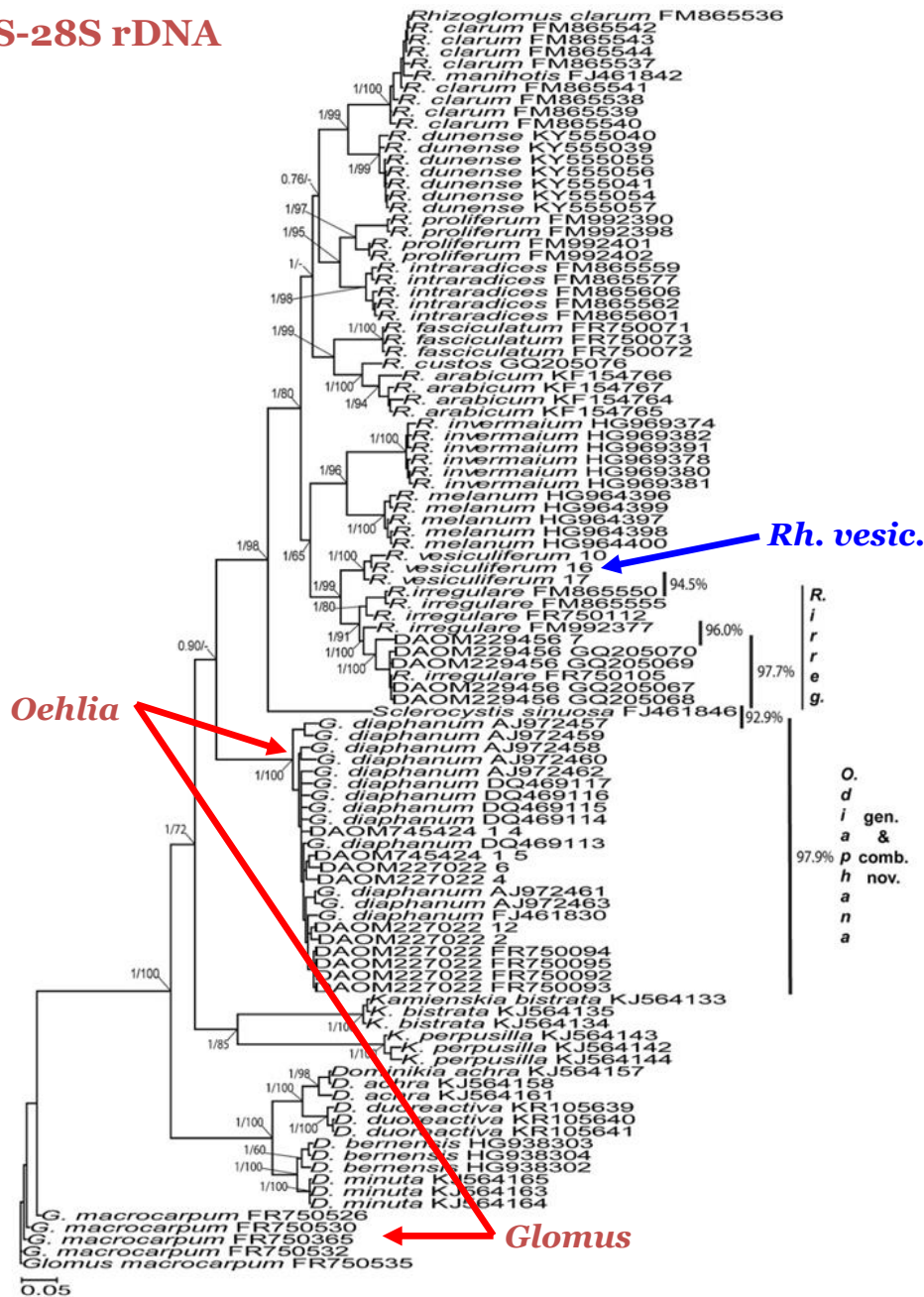
Oehlia diaphana

W czasie prowadzenia badań został opisaliśmy także nowy rodzaj *Oehlia*, z gatunkiem *O. diaphana* (ryc. 13). Grzyb ten został również oryginalnie opisany w rodzaju *Glomus*, ponieważ jego zarodniki są podobne do zarodników *Glomus macrocarpum*, które jest gatunkiem typowym rodzaju *Glomus*.



Ryc. 13. *Oehlia diaphana* (źródło własne)

18S-ITS-28S rDNA



Ryc. 14. Pozycja filogenetyczna zrekonstruowana z analiz sekwencji

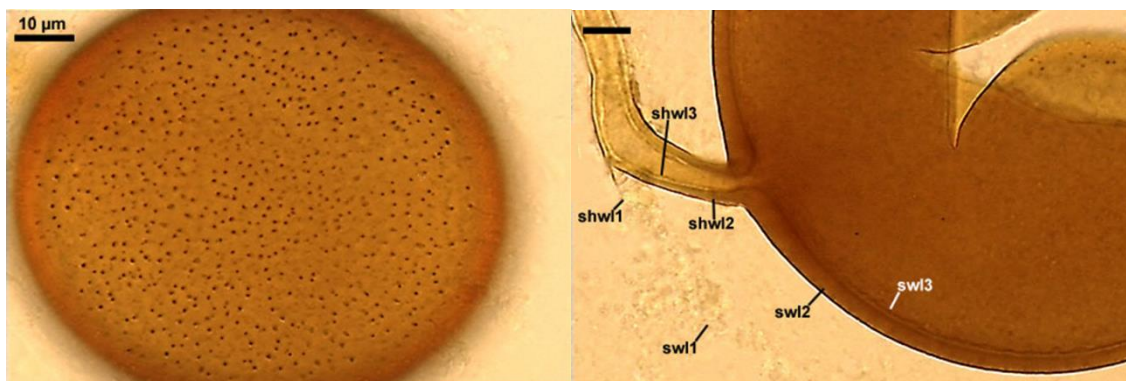
Jednak analizy molekularne z sekwencjami regionu SSU-ITS-LSU i genu *RPB1* wykazały, że odległość między rodzajami *Oehlia* i *Glomus* jest olbrzymia, rzędu milionów lat (ryc. 14).

Ponadto wykazano, że grzyb opisany jako *Glomus vesiculiferum* przynależy filogenetycznie do rodzaju *Rhizogloium*.

Halonatospora pansihalos

Również *Halonatospora pansihalos* została opisana jako *Glomus pansihalos*. Grzyb ten został odkryty w 1986 r. w wydmach USA przez mikologa pochodzenia polskiego. Tworzy

charakterystyczne zarodniki urzeźbione drobnymi wyrostkami (ryc. 15). Zarodniki te powstają w glebie i korzeniach.

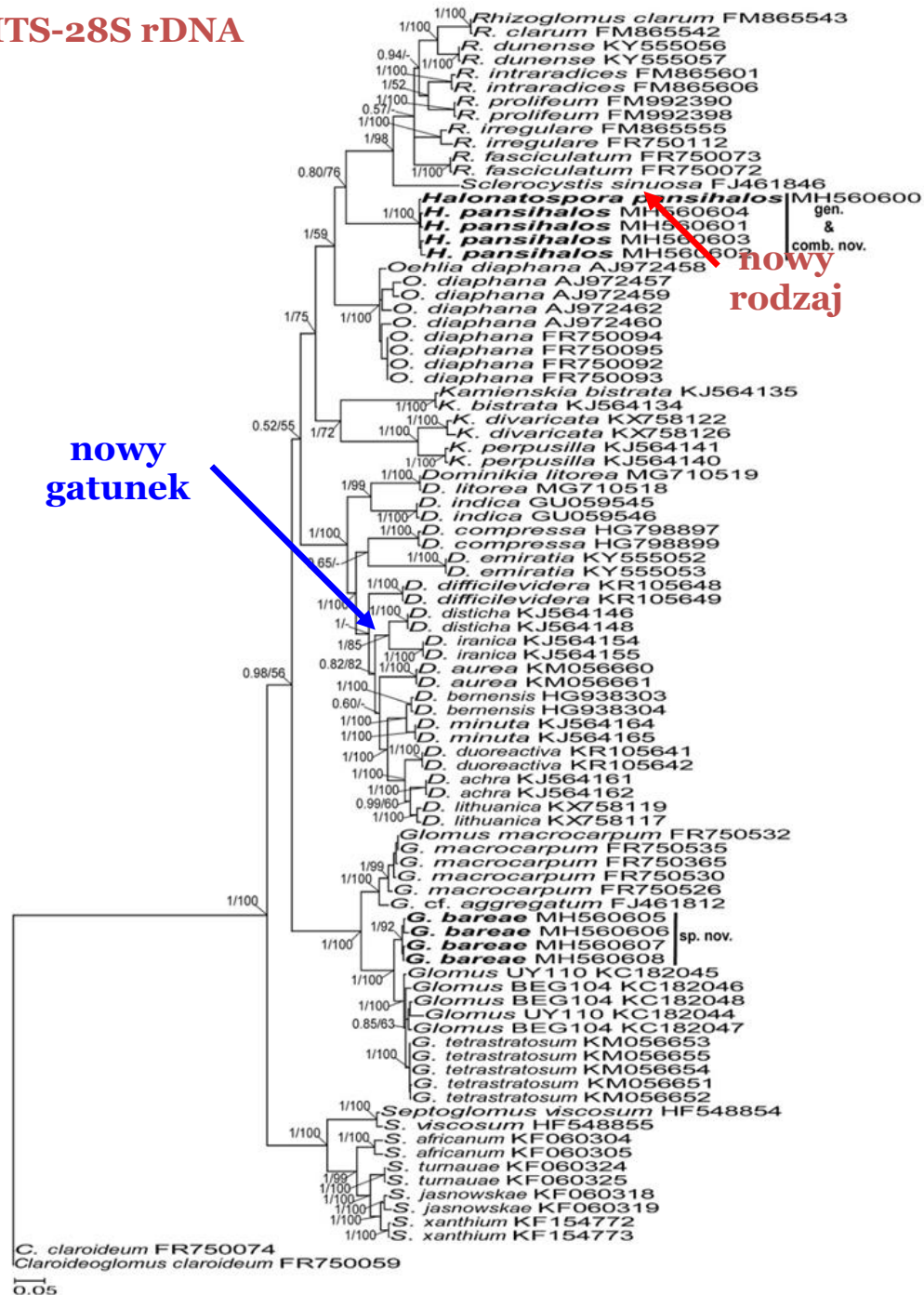


Ryc. 15. *Halonatospora pansihalos* (źródło własne)

Analizy wykazały, że grzyb ten jest unikatowy molekularnie i przynależy do wcześniej nieznanej grupy monofiletycznej w randze rodzaju (ryc. 16).

W tych samych analizach filogenetycznych, udowodniono, że grzyb z kolekcji J. Błaszkwskiego jest nowym gatunkiem z rodzaju *Glomus*. Został on nazwany *Glomus bareae*.

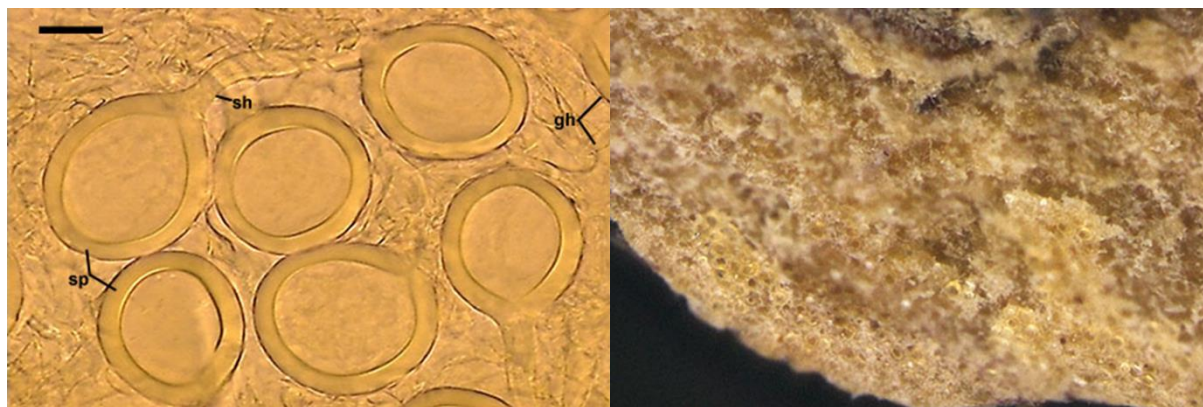
18S-ITS-28S rDNA



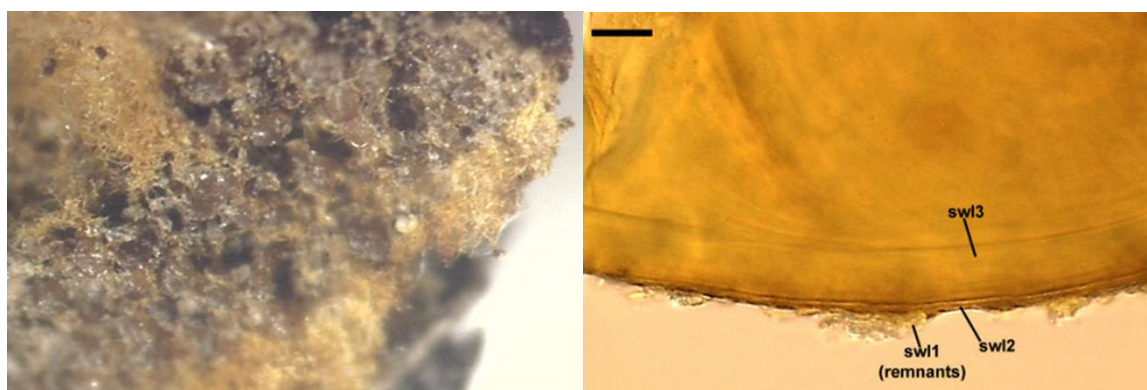
Ryc. 16. Pozycja filogenetyczna zrekonstruowana z analiz sekwencji

Sclerocarpum amazonicum* oraz *Diversispora sporocarpia

Oba grzyby pochodzą z Brazylii i południowej Polski (okolice Pienin). Pierwszy grzyb jest wyróżniający z powodu tworzenia małych, bezbarwnych zarodników w sporokarpach, tj. owocnikach z olbrzymią liczą zarodników (ryc. 17). Drugi grzyb również tworzy zarodniki w sporokarpach (ryc. 18).

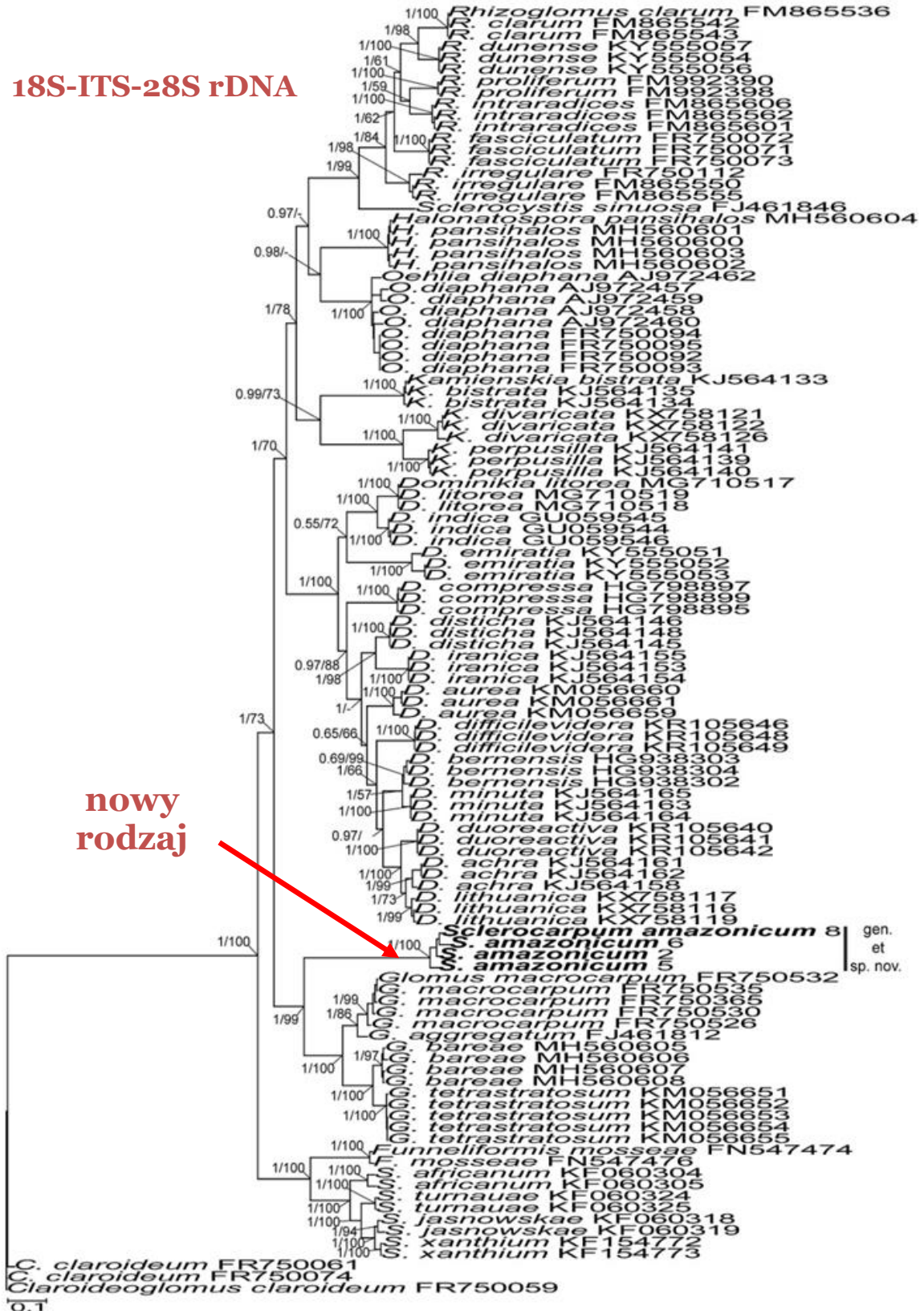


Ryc. 17. *Sclerocarpum amazonicum* (źródło własne)



Ryc. 18. *Diversispora sporocarpia* (źródło własne)

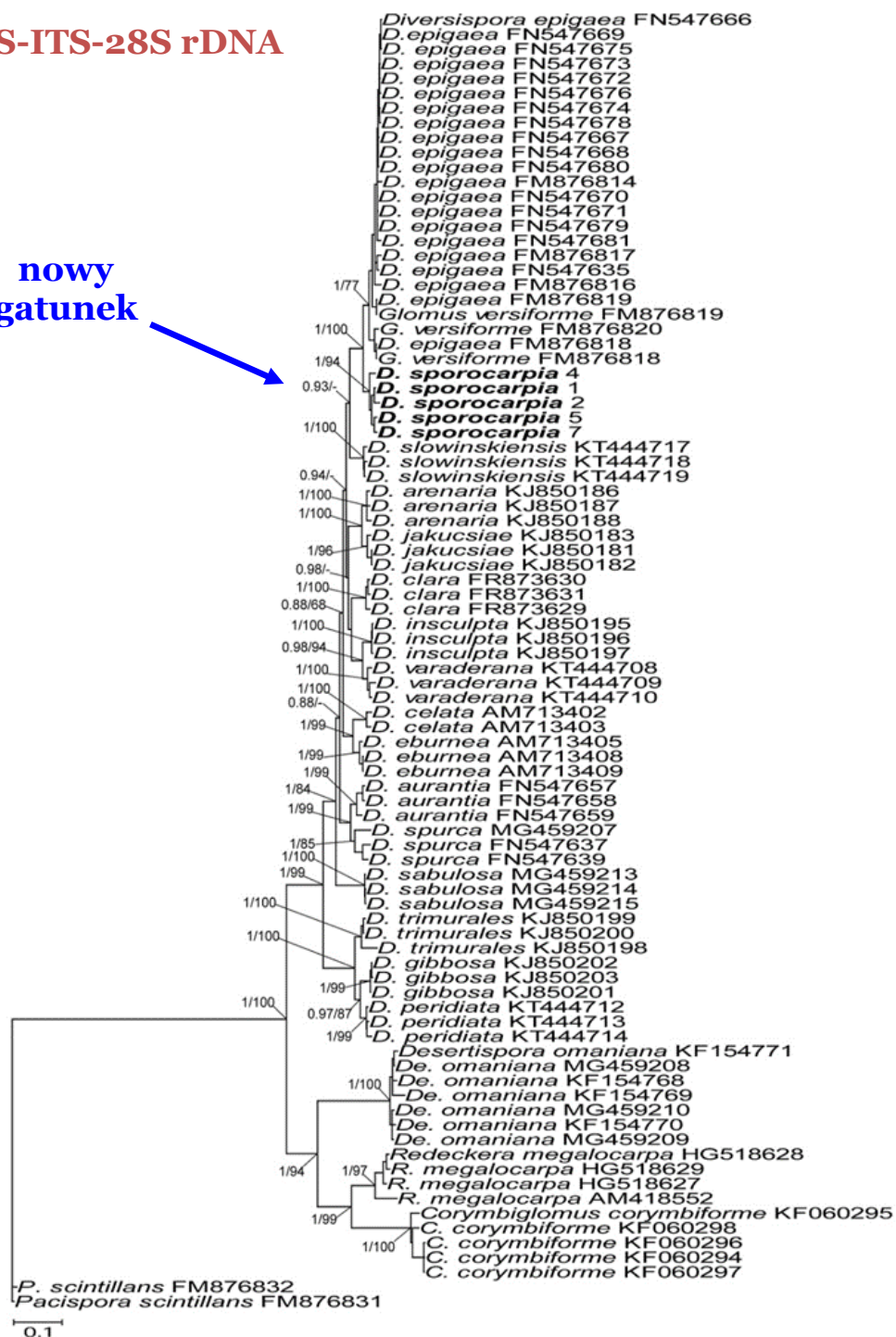
18S-ITS-28S rDNA



Ryc. 19. Pozycja filogenetyczna zrekonstruowana z analiz sekwencji

18S-ITS-28S rDNA

nowy gatunek



Ryc. 20. Pozycja filogenetyczna zrekonstruowana z analiz sekwencji

Molekularne analizy filogenetyczne dowiodły, że grzyb z Brazylii jest nie tylko nowym gatunkiem, ale również przynależy do wcześniej niezdefiniowanego rodzaju, który został opisany pod nazwą „*Sclerocarpum*” (ryc. 19).

Grzyb z Polski okazał się być nowym gatunkiem w rodzaju *Diversispora* i został opisany jako *D. sporocarpia* (ryc. 20).

LITERATURA

- [1] Gerdemann J.W., Nicolson T.H. Spores of mycorrhizal *Endogone* species extracted from soil by wet sieving and decanting. *Trans. Brit. Mycol. Soc.* 1963, 46, 235–244.
- [2] Bucher M., Hause B., Krajinski F., Küster H. Through the doors of perception to function in arbuscular mycorrhizal symbioses. *New Phytol.* 2014, 204, 833–840.
- [3] Lekberg Y., Gibbons S., Rosendahl S. Will different OUT delineation methods change interpretation of arbuscular mycorrhizal fungal community patterns? *New Phytol.* 2014, 202, 1101–1104.
- [4] Hayman C., Dalpé Y., Lapierre C., Slimard R., Smith D. Composition of the vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi population in an old meadow as affected by pH, phosphorus and soil disturbance. *Agric. Ecosyst. Environ.* 1983, 49, 223–231.
- [5] Smith S., Read D. *Mycorrhizal symbiosis*. Academic Press 1997, 6, 86–97.
- [6] Jakobsen N., Rosendahl A. Can fertilization of soil select less mutualistic mycorrhizae? *Ecol. Appl.* 1990, 3, 749–757.
- [7] Meharg A. A. The mechanic basis of interactions between mycorrhizal associations and toxic metal cations. *Mycol. Res.* 2003, 107, 1253–1265.
- [8] Symanczik S., Blaszkowski J., Koegel S., Boller T., Wiemken A., Al-Yahya'ei M. Isolation and identification of desert habituated arbuscular mycorrhizal fungi newly reported from the Arabian Peninsula. *J. Arid Land* 2014, 6, 488–499.
- [9] Allen M., Allen F. *The ecology of mycorrhizae*. Cambridge University Press 1984, 9, 12–23.
- [10] Allen E.B., Allen M.F. Competition between plants of different successional stages: mycorrhizae as regulators. *Can. J. Bot.* 1984, 62, 2625–2629.
- [11] Lau W., Jiang S., Zhang Y., Yue S., Zhang J. Spatiotemporal changes in arbuscular mycorrhizal fungal communities under different nitrogen inputs over a 5-year period in intensive agricultural ecosystems on the North China Plain. *FEMS Microbiol. Ecol.* 1995, 90, 436–453.
- [12] 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 Phytol.* 2009, 183, 212–223.
- [13] Alguacil M.M., Torrecillas E., García-Orenes F., Roldán A. Changes in the composition and diversity of AMF communities mediated by management practices in a Mediterranean soil are related with increases in soil biological activity. *Soil Biol. Biochem.* 2014, 76, 34–44.
- [14] Allen M.F. *The ecology of mycorrhizae*. Cambridge University Press, 1991, 14, 36–45
- [15] Anderson M.J. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. *Austral. Ecol.* 2001, 26, 32–46.
- [16] Balázs T.K., Blaszkowski J., Chwat G., Góralska A., Gaspar B.K., Lukacs A.F., Kovács G.M. Spore-based study of arbuscular mycorrhizal fungi of semiarid sandy areas in Hungary, with *Diversispora jakucsiae* sp. nov. *Mycol. Prog.* 2015, 14, 1021.
- [17] Feldman E.V. Impact of nitrogen fertilization on arbuscular mycorrhizal fungi abundance in association with *Panicum Virgatum*. *Inquiries J.* 2015, 7, 188–199.
- [18] Isermann M. Soil pH and species diversity in coastal dunes. *Plant Ecol.* 2005, 178, 111–120.
- [19] Jungerius P.D., De Jong J.H. Variability of water repellence in the dunes along the Dutch coast. *Catena* 1989, 16, 491–497.
- [20] Oehl F., Silva G., Goto B. Glomeromycota: two new classes and a new order. *Mycotaxon* 2011, 116, 365–379.
- [21] Kubiak J. Mikoryzacja roślin i aplikacja szczepionek mikoryzowych. *Prob. Inż. Rol.* 2005, 13, 25–32.
- [22] Krüger M., Krüger C., Walker C., Stockinger H., Schüßler A. Phylogenetic reference data for systematics and phylotaxonomy of arbuscular mycorrhizal fungi from phylum to species level. *New Phytol.* 2012, 193, 970–984.

Zastosowanie biuretu do modyfikacji TiO_2 w celu zwiększenia absorpcji promieniowania widzialnego

Aleksandra Piątkowska^{}, Sylwia Mozia*

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

W pracy scharakteryzowano otrzymane nowe fotokatalizatory i omówiono ich aktywność w procesie rozkładu ketoprofenu w symulowanym świetle słonecznym. Fotokatalizatory przygotowane zostały metodą mokrej impregnacji połączonej z prażeniem w temperaturach 500–900°C przy użyciu TiO_2 jako materiału bazowego i biuretu jako prekursora azotu i węgla. Wraz ze wzrostem temperatury prażenia fotokatalizatorów modyfikowanych biuretem zaobserwowano zwiększenie udziału fazy rutyłu oraz obniżenie energii pasma wzbronionego. Stopień usunięcia leku dla fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 500–700°C wynosił kolejno około 8%, 23% i 35% po 5 h naświetlania. Fotokatalizatory prażone w temperaturach 800 i 900°C nie wykazywały istotnej aktywności fotokatalitycznej, charakteryzowały się natomiast dużym stopniem adsorpcji leku.

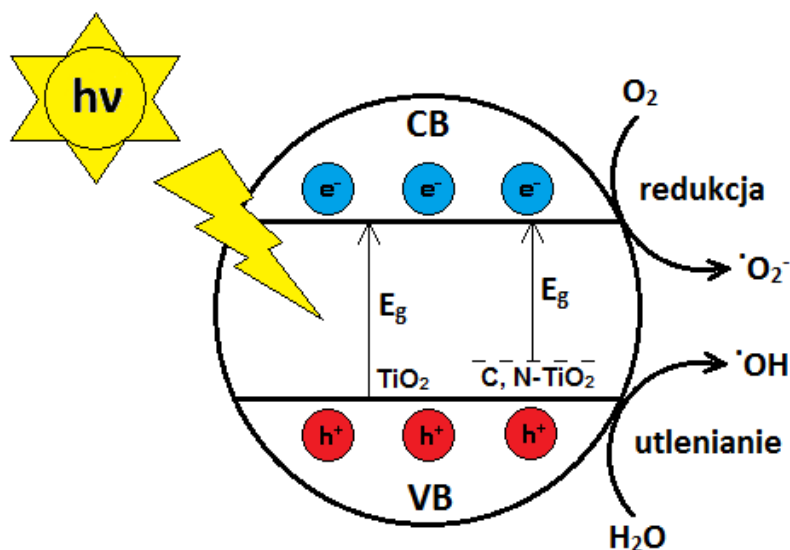
WPROWADZENIE

Zwiększona produkcja i konsumpcja produktów leczniczych sprawia, że każdego roku wzrasta ilość obecnych w środowisku zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego. Głównym źródłem farmaceutyków w środowisku wodnym są ścieki komunalne i szpitalne, gospodarstwa hodowlane i rolne oraz ścieki przemysłu kosmetycznego i farmaceutycznego. Według przeprowadzonych badań jednymi z najczęściej wykrywanych środków leczniczych w wodach powierzchniowych są niesteroidowe leki przeciwzapalne, a wśród nich ibuprofen, naproksen, diklofenak i ketoprofen [1]. To nasilające się zjawisko jest poważnym zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt. Obecność leków wpływa również negatywnie na mikrofaunę osadu czynnego w oczyszczalniach ścieków. Potwierdzona obecność farmaceutyków w wodach naturalnych oraz mała skuteczność konwencjonalnych metod oczyszczania wody i ścieków w odniesieniu do tych substancji spowodowały, że zainteresowanie wielu badaczy skupiło się na opracowaniu nowych, efektywnych metod usuwania tych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Udowodniono, iż proces fotokatalizy jest efektywną metodą rozkładu i mineralizacji różnych związków organicznych, w tym farmaceutyków.

Fotokataliza jest zmianą szybkości reakcji chemicznej lub jej zainicjowaniem pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, widzialnego lub podczerwonego, w obecności fotokatalizatora, który absorbuje światło i powoduje chemiczne przekształcenie substancji biorących udział w reakcji. Fotokatalizator w stanie wzbudzonym wielokrotnie oddziałuje z reagentami, w wyniku czego powstają produkty pośrednie reakcji, a on sam regeneruje się po każdym cyklu takich interakcji [2, 3]. Ze względu na zalety takie jak niski koszt, stabilność

¹⁴Adres do korespondencji: Aleksandra Piątkowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: aleksandra.piatkowska@zut.edu.pl

chemiczna czy odporność na tzw. fotokorozję powszechnie stosowanym fotokatalizatorem stał się ditlenek tytanu. Na ryc. 1 przedstawiono schemat mechanizmu procesu fotokatalizy. W wyniku naświetlania fotokatalizatora promieniowaniem o energii równej lub większej od energii pasma wzbronionego elektrony z pasma walencyjnego mogą zostać wzbudzone do pasma przewodnictwa. Przeniesienie elektronu powoduje powstanie dziury, która zachowuje się jak dodatni nośnik ładunku elektrycznego. Wolne elektrony reagując z tlenem, tworzą anionorodniki ponadtlenkowe, a dziury utleniają zaadsorbowane na powierzchni półprzewodnika cząsteczki wody lub jony hydroksylowe do rodników hydroksylowych. Tak powstałe reaktywne formy tlenu mają wysoki potencjał utleniający, który pozwala na degradację zanieczyszczeń organicznych [4]. Niestety, główną wadą TiO_2 jest konieczność aktywacji przy użyciu promieniowania z zakresu UV, charakteryzującego się stosunkowo wysoką energią. Stąd stosuje się liczne metody modyfikacji tego półprzewodnika ukierunkowane na zwężenie pasma wzbronionego [5, 6]. Jednym ze sposobów zwiększenia aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym jest domieszkowanie za pomocą niemetali [5]. Spośród nich bardzo obiecujące są węgiel i azot. Modyfikacja TiO_2 niemetalami prowadzi do zmian w strukturze pasm elektronowych. Wskutek mieszania orbitali 2p domieszki z orbitalami O 2p w TiO_2 dochodzi do zmniejszenia energii pasma wzbronionego, co prowadzi do poprawy aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym [5–8].



Ryc. 1. Schemat mechanizmu procesu fotokatalizy, gdzie $h\nu$ – energia fotonu, E_g – energia pasma wzbronionego, CB – pasmo przewodnictwa (ang. *conduction band*), e^- – elektron, VB – pasmo walencyjne (ang. *valence band*), h^+ – dziura

Celem pracy było otrzymanie i zbadanie właściwości nowych fotokatalizatorów wykazujących aktywność w świetle słonecznym. Bazą fotokatalizatorów był TiO_2 , w którego strukturę wprowadzono azot i węgiel, modyfikując go za pomocą biuretu. Doniesienia literaturowe wskazują, że obecność tych niemetali w fotokatalizatorach wpływa na przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku większych długości fal, nadając aktywność fotokatalityczną również w świetle widzialnym [7]. Dotychczas w literaturze opisano wykorzystanie do modyfikacji TiO_2 takich prekursorów azotu i węgla, jak: tiomocznik,

cysteina czy cystyna [5, 6, 9, 10]. Brak jest natomiast prac omawiających zastosowanie w tym celu biuretu, co stało się motywacją do rozpoczęcia przedstawionych badań.

METODYKA BADAŃ

Stosowane materiały

Bazowy materiał fotokatalizatorów, niemodyfikowany TiO_2 , pochodził z linii produkcyjnej ditlenku tytanu wytwarzanego metodą siarczanową w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA. Jako prekursora azotu i węgla użyto biuretu (Sigma-Aldrich). Otrzymane fotokatalizatory wykorzystano do rozkładu fotokatalitycznego ketoprofenu (Sigma-Aldrich).

Preparatyka fotokatalizatorów

Fotokatalizatory zostały przygotowane metodą mokrej impregnacji połączonej z prażeniem. TiO_2 i biuret zostały zmieszane w stosunku wagowym N : TiO_2 wynoszącym 1 : 9 i rozproszony w wodzie ultraczystej. Zawiesinę mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej przez 18 h, po czym odparowano wodę, a następnie pozostawiono materiał w suszarce w temperaturze 105°C do całkowitego wysuszenia. Otrzymany proszek prażono w piecu rurowym przez 1 h w atmosferze argonu w temperaturach kolejno: 500, 600, 700, 800 lub 900°C . Przepływ gazu wynosił $50\text{ cm}^3/\text{min}$, a szybkość grzania $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Podczas chłodzenia po osiągnięciu przez układ temperatury 400°C przepływ gazu był odcinany.

Charakterystyka fotokatalizatorów

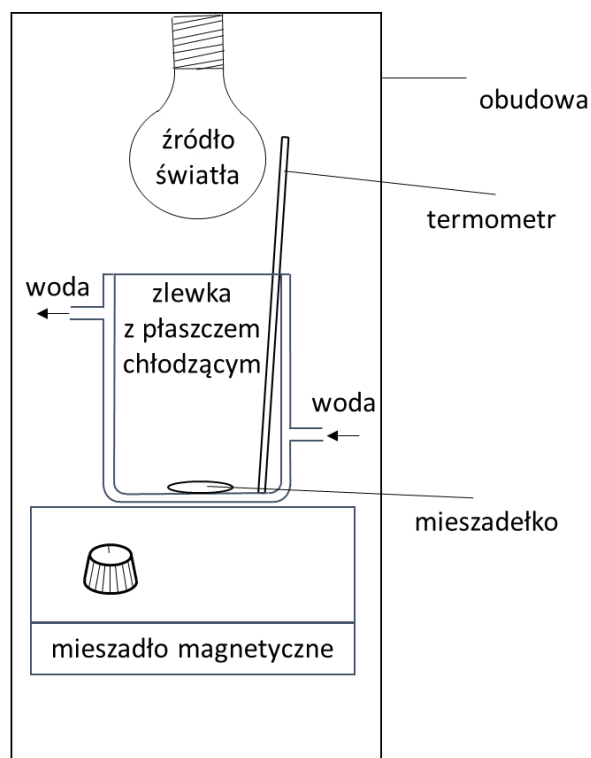
Niemodyfikowany TiO_2 oraz sporządzone fotokatalizatory zostały scharakteryzowane metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru PANalytical Empyrean z zastosowaniem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$) oraz metodą spektroskopii UV-Vis/DR przy użyciu spektrofotometru Jasco V 650 (Japonia). Potencjał zeta zbadano przy użyciu analizatora Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd. Malvern, Wielka Brytania).

Zawartość Ti oraz śladowych zanieczyszczeń (Ca, Cd, Cr, K, Na, Cu, Fe) w niemodyfikowanym TiO_2 oznaczono metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES) przy użyciu aparatu Optima 5300 DV (Perkin Elmer, USA). Przed pomiarem TiO_2 roztwarzano w stężonym H_2SO_4 z dodatkiem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Zawartość siarki w niemodyfikowanym TiO_2 zmierzono przy użyciu analizatora elementarnego CS230 (Leco Corp., USA). Tak określony skład niemodyfikowanego TiO_2 był następujący: Ti – 44,5% wag., S – 1,88% wag., suma Ca, Cd, Cr, K, Na, Cu i Fe – 0,005% wag.

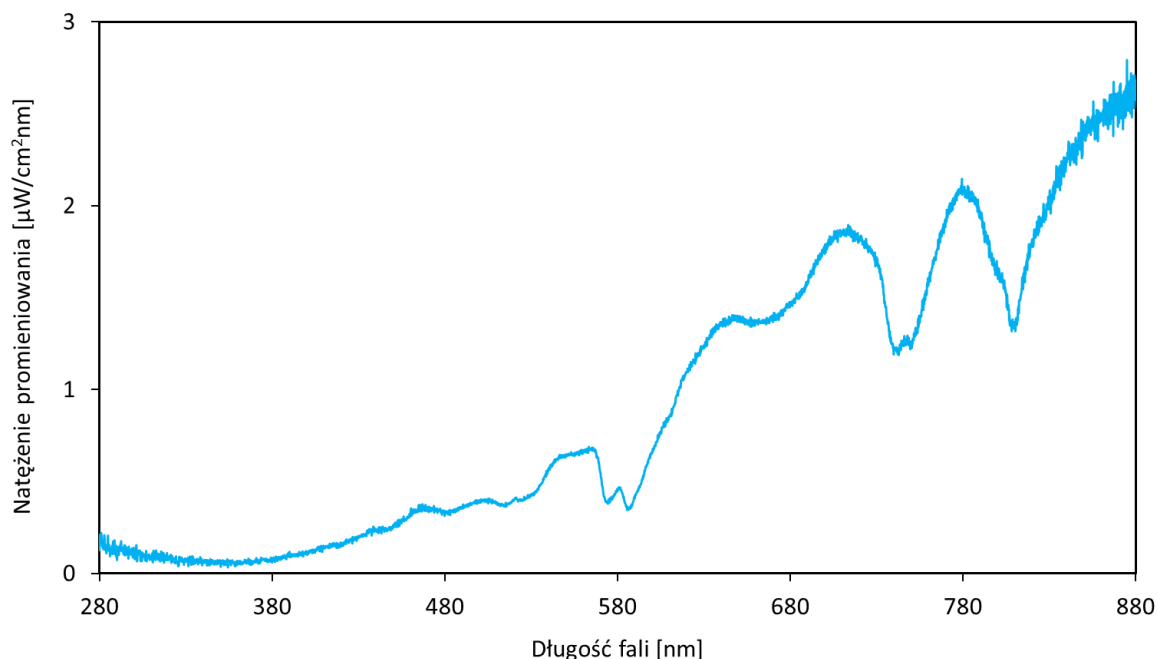
Fotokatalityczny rozkład ketoprofenu

Aktywność fotokatalityczną otrzymanych fotokatalizatorów zbadano w procesie rozkładu ketoprofenu. Zastosowano roztwór leku o stężeniu $1\text{ mg}/\text{dm}^3$ w wodzie ultraczystej. Stężenie

fotokatalizatora w zawiesinie reakcyjnej wynosiło 1 g/dm^3 , a objętość zawiesiny 600 cm^3 . Proces fotokatalizy prowadzono w odseparowanym od promieniowania z zewnątrz układzie badawczym (ryc. 2), składającym się ze zlewki z płaszczem chłodzącym umieszczonej na mieszadle magnetycznym oraz z żarówki o mocy 150 W (Daylight Basking Spot, Exo Terra) symulującej promieniowanie słoneczne o natężeniu wynoszącym około 2750 W/m^2 w zakresie fal o długości $300\text{--}2800 \text{ nm}$ oraz $0,5 \text{ W/m}^2$ w zakresie $280\text{--}400 \text{ nm}$. Na ryc. 3 przedstawiono rozkład widmowy zastosowanego promieniowania. Użyte źródło światła emitowało promieniowanie głównie w zakresie długości fal pasma widzialnego i podczerwieni, z niewielkim udziałem promieniowania ultrafioletowego. Temperaturę kontrolowano przy użyciu termometru rtęciowego i utrzymywano na poziomie $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Proces fotokatalizy poprzedzony był godziną adsorpcją w ciemności. Po tym etapie włączono lampę i przez 5 h prowadzono proces fotokatalizy, co godzinę pobierając próbki do badań. Próbki filtrowano przez nylonowy sączeł strzykawkowy o średnicy porów $0,2 \mu\text{m}$ w celu odseparowania fotokatalizatora. Stężenie ketoprofenu mierzono za pomocą wysokosprawnego chromatografu cieczonego (HPLC) LaChrom Elite (Hitachi, Japonia) wyposażonego w kolumnę Purospher® STAR RP-18 endcapped 250-4 i detektor UV-Vis. Faza nośna składała się w 60% z $20 \text{ mmol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 2,6$ korygowane za pomocą H_3PO_4) oraz w 40% z acetonitrylu. Prędkość przepływu eluentu wynosiła $1,0 \text{ cm}^3/\text{min}$. Kolumna była termostatowana w temperaturze 35°C .



Ryc. 2. Schemat układu badawczego

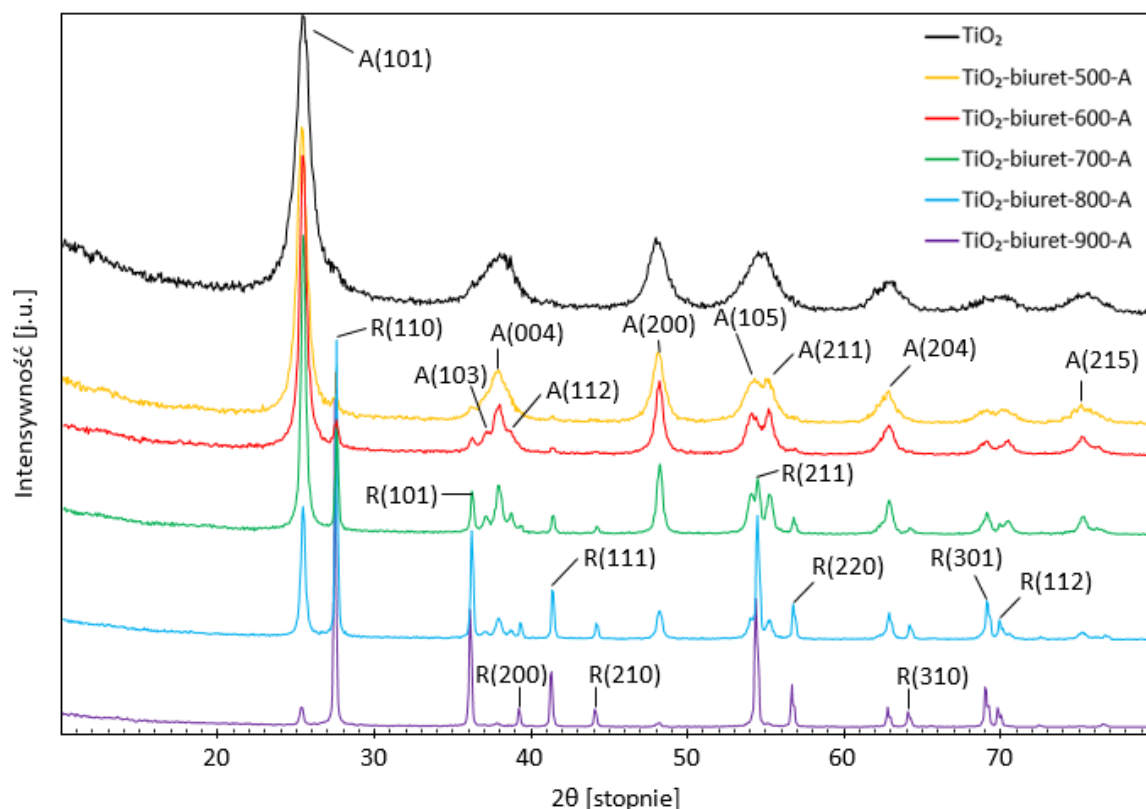


Ryc. 3. Rozkład widmowy promieniowania źródła światła

OMÓWIENIE I DISKUSJA WYNIKÓW

Badanie właściwości fotokatalizatorów metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Strukturę krystaliczną otrzymanych fotokatalizatorów scharakteryzowano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Na ryc. 4 przedstawiono dyfraktogramy XRD niemodyfikowanego TiO_2 oraz badanych fotokatalizatorów. Pomiary dowodzą, że temperatura prażenia ma istotny wpływ na skład fazowy TiO_2 . Niemodyfikowany TiO_2 jest głównie amorficzny, ponadto zawiera anataz i niewielką ilość rutyłu z procesu produkcyjnego, stąd na dyfraktogramach widać słaby refleks pochodzący od tej fazy. Jednak nie jest on wydzielony na tyle, żeby można było dokładnie określić jego szerokość lub pole powierzchni. Wraz ze wzrostem temperatury prażenia fotokatalizatorów stwierdzono spadek intensywności refleksów pochodzących od anatazu (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (215) i pojawianie się coraz większych refleksów pochodzących od rutyłu (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (310), (301), (112). Analiza wzajemnego stosunku (udziału) obu faz wykazała, że w fotokatalizatorach prażonych w temperaturach 500–700°C przeważa anataz (tab. 1). Zwiększenie temperatury prażenia do 800°C spowodowało znaczny wzrost zawartości rutyłu, a stosunek obu faz wynosił 59 : 41. Natomiast podwyższenie temperatury o kolejne 100°C doprowadziło do otrzymania fotokatalizatora o strukturze zawierającej tylko ok. 7% anatazu. Kolejną zaobserwowaną zmianą spowodowaną wzrostem temperatury prażenia poszczególnych fotokatalizatorów jest zwięźanie się refleksów, które świadczy o wzroście wielkości krystalitów, zarówno anatazu, jak i rutyłu. Najmniejsze krystality zaobserwowano w przypadku bazowego TiO_2 . Wielkość krystalitów anatazu wyznaczona dla fotokatalizatorów modyfikowanych biuretem zmieniała się w zakresie od 12 nm do 38 nm. Krystality rutyłu były większe niż anatazu, a w przypadku fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 800 i 900°C przekroczyły średnicę 100 nm.



Ryc. 4. Dyfraktogramy XRD niemodyfikowanego TiO_2 oraz badanych fotokatalizatorów

Tabela 1. Zestawienie wielkości kryształitów oraz udziału faz anatazu i rutylu w niemodyfikowanym TiO_2 oraz otrzymanych fotokatalizatorach

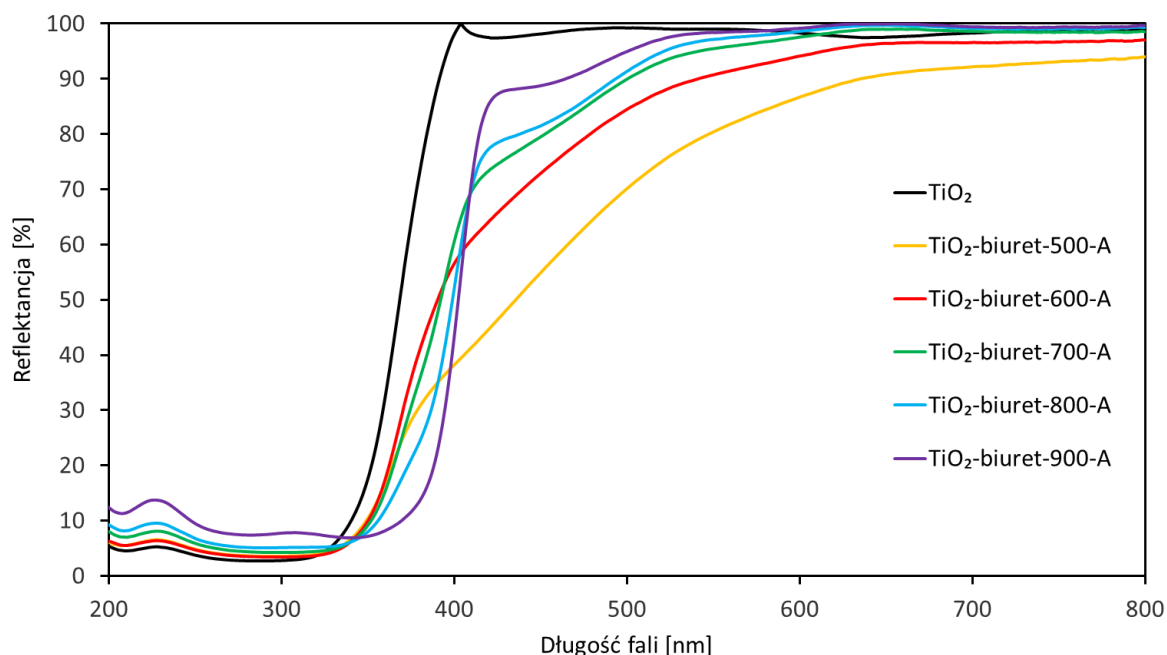
| Oznaczenie fotokatalizatora | Wielkość kryształitów anatazu [nm] | Wielkość kryształitów rutylu [nm] | Udział fazy anatazu [%] | Udział fazy rutylu [%] |
|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|------------------------|
| TiO_2 | 8 | – | –* | –* |
| TiO_2 -biuret-500-A | 12 | 21 | 96,7 | 3,3 |
| TiO_2 -biuret-600-A | 20 | 31 | 93,7 | 6,3 |
| TiO_2 -biuret-700-A | 29 | 62 | 79,6 | 20,4 |
| TiO_2 -biuret-800-A | 30 | >100 | 41,0 | 59,0 |
| TiO_2 -biuret-900-A | 38 | >100 | 7,1 | 92,9 |

*Oznaczenie udziału faz nie było możliwe ze względu na słabo wydzielony refleks pochodzący od fazy rutylu.

Badanie właściwości fotokatalizatorów metodą spektroskopii UV-Vis/DR

Na ryc. 5 przedstawiono widma rozproszonego odbicia niemodyfikowanego TiO_2 oraz sporządzonych fotokatalizatorów. Widma zostały zmierzone w zakresie długości fal 200–800 nm. Widmo UV-Vis/DR czystego TiO_2 wykazuje liniowy odcinek 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 [11, 12]. Widma wszystkich próbek poddanych prażeniu charakteryzowały się przesunięciem batochromowym w porównaniu z niemodyfikowanym TiO_2 . Ponadto przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku fal

odpowiadających promieniowaniu widzialnemu zwiększało się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury prażenia. Największe przesunięcie zaobserwowano dla fotokatalizatora prażonego w temperaturze 900°C . Natomiast fotokatalizatory prażone w temperaturach 500 i 600°C wykazują zauważalny spadek reflektancji w zakresie $400\text{--}500$ nm, spowodowany absorpcją światła, co może być związane z żółtawym kolorem tych materiałów. Fotokatalizatory prażone w temperaturach $700\text{--}900^\circ\text{C}$ miały znacznie mniej intensywnej barwę.



Ryc. 5. Widma UV-Vis/DR niemodyfikowanego TiO_2 oraz badanych fotokatalizatorów

Energia pasma wzbronionego otrzymanych fotokatalizatorów

Energię pasma wzbronionego (E_g) czystego oraz modyfikowanego TiO_2 wyznaczono poprzez ekstrapolację liniowej części wykresu Tauca (ryc. 6) przedstawiającego zależność funkcji Kubelki–Munka, określonej wzorem [13]:

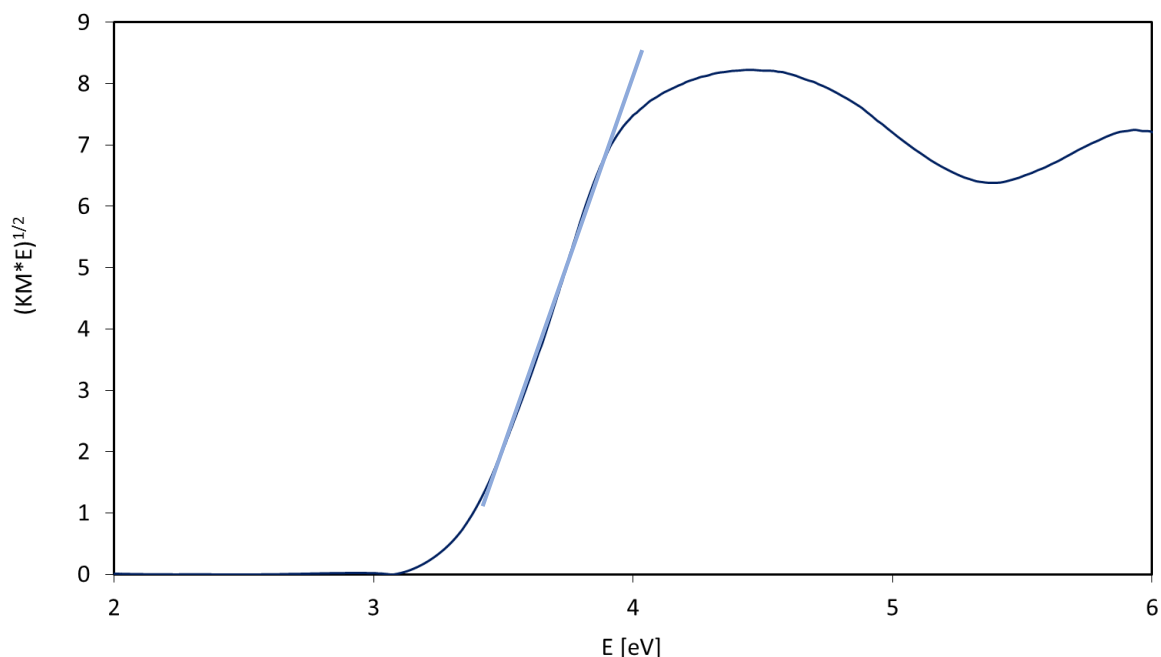
$$\text{KM} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

gdzie:

KM – funkcja Kubelki–Munka,
– reflektancja,

od energii fotonu (E) [14, 15]. Przecięcie z osią x wskazuje wartość energii pasma wzbronionego. Wyniki obliczeń energii pasma wzbronionego zostały przedstawione w tabeli 2. Dla niemodifikowanego TiO_2 wartość E_g wynosiła $3,3$ eV. Wzrost temperatury prażenia próbek zawierających biuret spowodował nieznaczne obniżenie energii pasma wzbronionego. Wartość E_g fotokatalizatorów modyfikowanych biuretem i prażonych w temperaturach $500\text{--}700^\circ\text{C}$ wynosiła $3,2$ eV. Zaobserwowane zwężenie pasma wzbronionego może mieć wpływ na poprawę aktywności fotokatalitycznej otrzymanych

materiałów w zakresie światła widzialnego [7, 16]. W przypadku fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 800 i 900°C na obniżenie wartości E_g wpływ miała duża zawartość fazy rutowej, odpowiednio 59% i 93%.



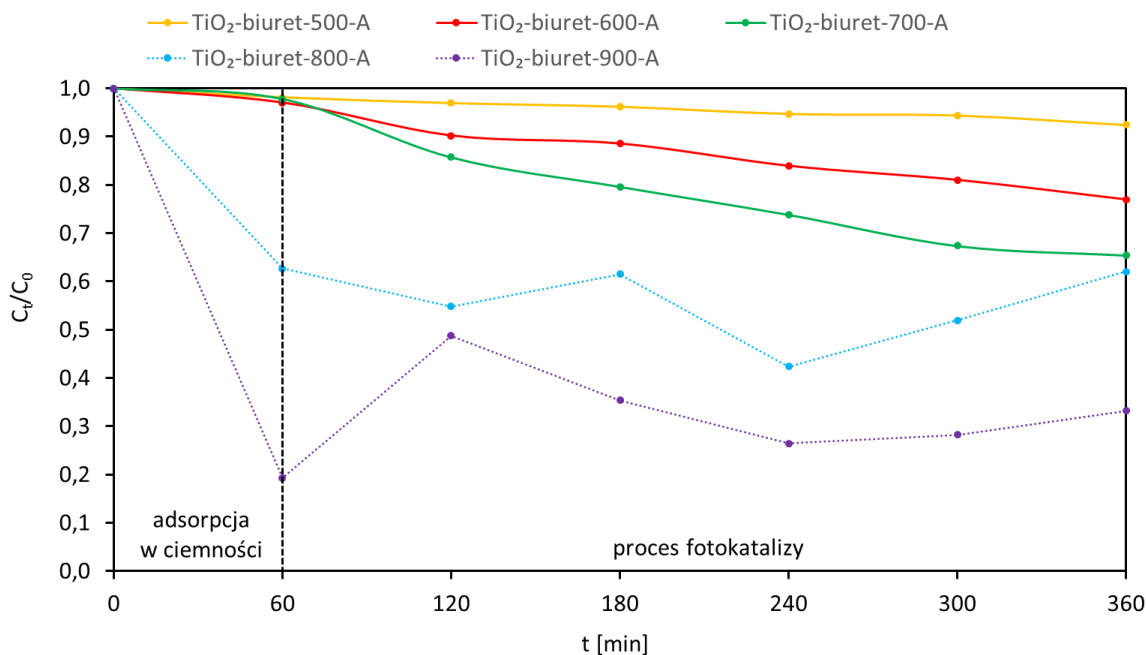
Ryc. 6. Wykres Tauca, gdzie KM – funkcja Kubelki–Munka, E – energia fotonu

Tabela 2. Energia pasma wzbronionego otrzymanych fotokatalizatorów

| Oznaczenie fotokatalizatora | Energia pasma wzbronionego, E_g (eV) |
|--------------------------------|--|
| TiO ₂ | 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 |

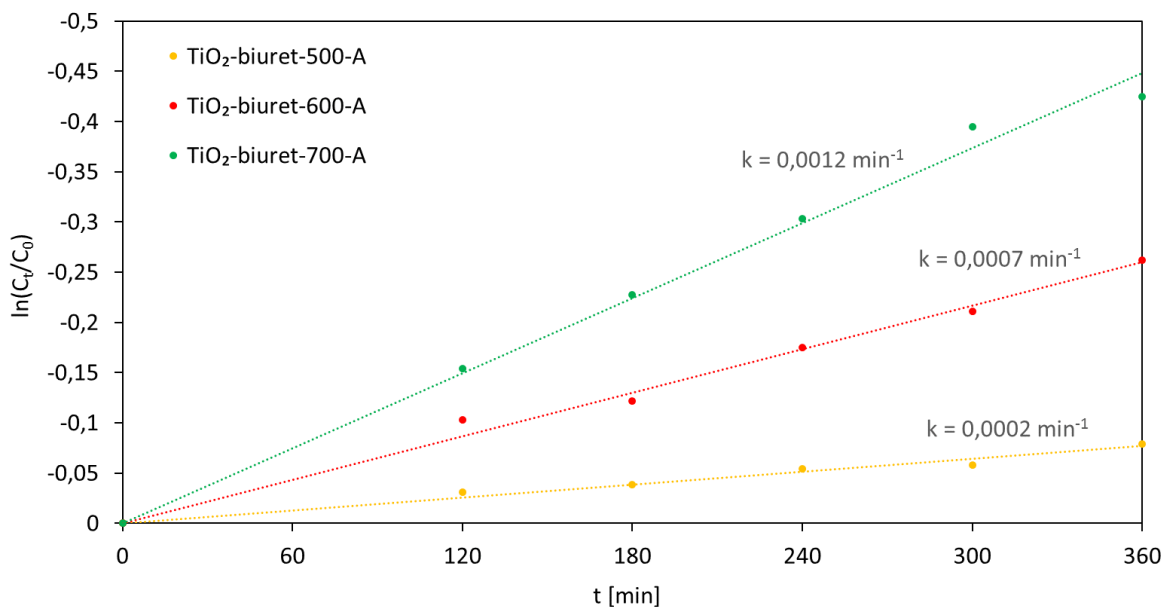
Fotokatalityczny rozkład ketoprofenu

Na podstawie rozkładu ketoprofenu w obecności symulowanego promieniowania słonecznego określono aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów. Dla próbek prażonych w temperaturach 500–700°C spadek stężenia leku w czasie ma charakter liniowy (ryc. 7). Fotokatalizatory prażone w temperaturach 800 i 900°C po godzinie adsorpcji w ciemności zaadsorbowały znaczną ilość ketoprofenu, jednak w czasie prowadzenia procesu fotokatalizy zdesorbowały część leku ponownie do zawiesiny reakcyjnej. To zjawisko fotodesorpcji może być spowodowane zmianami właściwości powierzchni tych fotokatalizatorów w obecności promieniowania [17].



Ryc. 7. Zmiana stężenia ketoprofenu w obecności otrzymanych fotokatalizatorów pod wpływem promieniowania symulującego światło słoneczne. Liniją przerywaną w przypadku próbek TiO_2 -biuret-800-A oraz TiO_2 -biuret-900-A dodano w celu ułatwienia śledzenia zmian stężenia leku w czasie

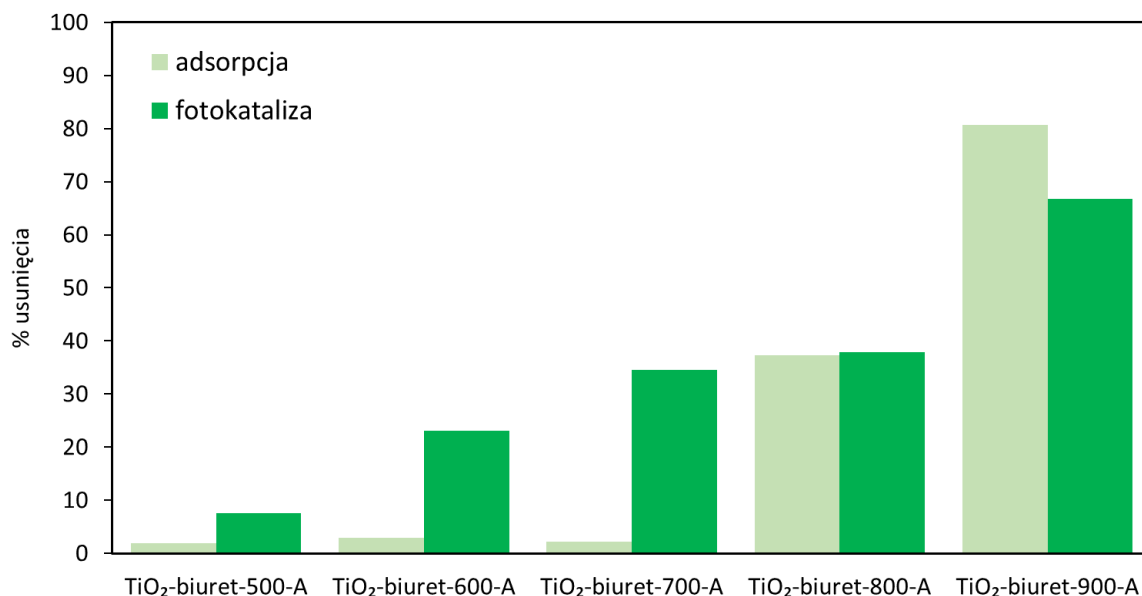
Na ryc. 8 przedstawione są obliczenia stałych szybkości reakcji dla fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 500–700°C. Zauważyć można, iż stałe szybkości reakcji pseudopierwszego rzędu zwiększały się wraz ze wzrostem temperatury prażenia próbek i wynosiły odpowiednio 0,0002, 0,0007 i 0,0012 min^{-1} dla fotokatalizatorów prażonych w temperaturach kolejno 500, 600 i 700°C.



Ryc. 8. Stałe szybkości reakcji rozkładu ketoprofenu dla fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 500–700°C

Na ryc. 9 widoczna jest zależność stopnia usunięcia ketoprofenu po 1 h adsorpcji w ciemności i 5 h prowadzenia procesu fotokatalizy w stosunku do stężenia początkowego

przy zastosowaniu różnych fotokatalizatorów. Wraz ze wzrostem temperatury prażenia od 500 do 700°C zwiększa się stopień degradacji leku. Fotokatalizatory prażone w tych temperaturach charakteryzują się niewielkim stopniem usunięcia ketoprofenu wskutek adsorpcji w ciemności. Natomiast wysoka adsorpcja w przypadku fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 800 i 900°C może być powiązana z ładunkiem ich powierzchni. Analiza potencjału zeta zawieszin otrzymanych materiałów w wodzie ultraczystej wykazała, że fotokatalizatory prażone w dwóch najwyższych temperaturach charakteryzowały się znacznie niższymi wartościami potencjału zeta powierzchni niż pozostałe materiały (tab. 3).



Ryc. 9. Stopień adsorpcji ketoprofenu po 1 h adsorpcji w ciemności i stopień usunięcia ketoprofenu po 5 h procesu fotokatalizy w obecności otrzymanych fotokatalizatorów pod wpływem promieniowania symulującego światło słoneczne

Tabela 3. Potencjał zeta otrzymanych fotokatalizatorów

| Oznaczenie fotokatalizatora | Potencjał zeta [mV] w naturalnym pH |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| TiO ₂ -biuret-500-A | -10,9 |
| TiO ₂ -biuret-600-A | -0,4 |
| TiO ₂ -biuret-700-A | 6,5 |
| TiO ₂ -biuret-800-A | -29,6 |
| TiO ₂ -biuret-900-A | -25,5 |

WNIOSKI

Przygotowano 5 fotokatalizatorów na bazie TiO₂ modyfikowanych biuretem i prażonych w temperaturach 500–900°C. Modyfikacja spowodowała obniżenie energii pasma wzbronionego o 3–10% w porównaniu z niedomieszkowanym TiO₂. Wraz ze wzrostem temperatury prażenia fotokatalizatorów stwierdzono zwiększenie udziału fazy rutyłowej i zwiększenie wielkości krystalitów. Dla fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 500–700°C wraz ze wzrostem temperatury prażenia zauważono zwiększenie stopnia degradacji ketoprofenu po 5 h procesu fotokatalizy w symulowanym świetle słonecznym. Stopień

usunięcia leku wynosił kolejno około 8%, 23% i 35%. W przypadku fotokatalizatorów prażonych w temperaturach 800 i 900°C główną rolę odgrywała adsorpcja, nie zauważono natomiast istotnego wpływu naświetlania na rozkład ketoprofenu.

PODZIĘKOWANIE

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

Autorki dziękują dr inż. Dominice Darownej za pomoc w pomiarach potencjału zeta oraz mgr inż. Marcinowi Sadłowskiemu za pomoc w pomiarach i interpretacji wyników XRD.

LITERATURA

- [1] Kanakaraju D., Glass B.D., Oelgemoller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manag.* 2018, 219, 189–207.
- [2] Turek A.M., Najbar J., Stasicka Z. *Glosariusz terminologii fotokatalizy i katalizy radiacyjnej*, Wydaw. UJ, 2015.
- [3] Braslavsky S.E., Braun A.M., Cassano A.E., Emeline A.V., Litter M.I., Palmisano L., Parmon V.N., Serpone N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* 2011, 83, 931–1014.
- [4] Miklos D.B., Remy C., Jekel M., Linden K.G., Drewes J.E., Hübner U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* 2018, 139, 118–131.
- [5] Ramandi S., Entezari M.H., Ghows N. Sono-synthesis of solar light responsive S–N–C–tri doped TiO_2 photo-catalyst under optimized conditions for degradation and mineralization of Diclofenac, *Ultrason. Chem.* 2017, 38, 234–245.
- [6] 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.* 2017, 346, 530–540.
- [7] Yang G., Jiang Z., Shi H., Xiao T., Yan Z. Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 5301–5309.
- [8] 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.* 2018, 44, 5273–5283.
- [9] Shao Y., Cao C., Chen S., He M., Fang J., Chen J., Li X., Li D. Investigation of nitrogen doped and carbon species decorated TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity by using chitosan. *Appl. Catal. B* 2015, 179, 344–351.
- [10] Hamadianian M., Karimzadeh S., Jabbari V., Villagrán D. Synthesis of cysteine, cobalt and copper-doped TiO_2 nanophotocatalysts with excellent visible-light-induced photocatalytic activity. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2016, 41, 168–176.
- [11] Kumar S., Verma N.K., Singla M.L. Size dependent reflective properties of TiO_2 nanoparticles and reflectors made thereof. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2012, 7, 607–619.
- [12] Purushothamreddy N., Dileep R.K., Veerappan G., Kovendhan M., Joseph D.P. Prickly pear fruit extract as photosensitizer for dye-sensitized solar cell. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020, 228, 117686.
- [13] Patel M., Chavda A., Mukhopadhyay I., Kim J., Ray A. Nanostructured SnS with inherent anisotropic optical properties for high photoactivity. *Nanoscale* 2016, 8, 2293–2303.

- [14] Sompalli N.K., Das A., De S.S., Mohan A.M., Deivasigamani P. Mesoporous monolith designs of mixed phased titania codoped $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ composites: A super responsive visible light photocatalysts for organic pollutant clean-up. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 504, 144350.
- [15] Thejaswini T.V., Prabhakaran D., Maheswari M.A., Synthesis of mesoporous worm-like ZrO_2 - TiO_2 monoliths and their photocatalytic applications towards organic dye degradation, *J. Photochem. Photobiol. A* 2017, 344, 212–222.
- [16] Ng S., Tneh S.S., Yam F.K., Hassan Z., Optical Properties and UV Sensing Response of Nitrogen-doped TiO_2 Thin Film by CVD, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018, 1083, 012025.
- [17] Xu C., Rangaiah G.P., Zhao X.S. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium dioxide: Experimental and modeling study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 14641–14649.

Wpływ warunków ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną alkoholowych wyciągów z liści czereśni zebranych po zakończeniu okresu wegetacji

Anna Pietrzyk^{1*}, Łukasz Kucharski², Sylwia Gajewska¹, Joanna Siemak¹,
Sylwia Płokita¹, Adam Klimowicz²

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

² Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

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. 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 brakiem odpowiedniej ilości przeciwutleniaczy. Nadmiar wolnych rodników sprzyja rozwojowi chorób cywilizacyjnych oraz przedwczesnemu procesowi starzenia się organizmu. 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. Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami trwała 15, 30 lub 60 min. 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 zmieścił się w granicach od 33,3 ± 1,12% RSA dla ekstraktu sporządzonego w stężonym izopropanolu (15 min) do 90,69 ± 0,52% 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 izopropanolu w ciągu 15 min – 11,96 ± 1,75% RSA, natomiast najwyższą wartość uzyskał ekstrakt w 40-procentowym (v/v) metanolu (30 min) – 99,29 ± 0,2% 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. Najslabsze 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 min w stężonym metanolu. Powyższe badania wskazują na możliwość rozważenia wykorzystania liści czereśni jako potencjalnego źródła substancji aktywnych o właściwościach antyoksydacyjnych w przemyśle kosmetycznym.

WPROWADZENIE

Nadmiar wolnych rodników sprzyja przedwczesnemu procesowi starzenia się organizmu oraz rozwojowi chorób cywilizacyjnych, takich jak: cukrzyca, schorzenia układu sercowo-naczyniowego, schorzenia neurodegeneracyjne czy nowotwory. Według oficjalnych danych

* Adres do korespondencji: Anna Pietrzyk, Pomorski Uniwersytet Medyczny, Wydział Nauk o Zdrowiu, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej, al. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, Polska, e-mail: aniapietrzyk97@gmail.com

statystycznych Światowej Organizacji Zdrowia z 2016 r. najczęstszą przyczyną zgonów na świecie była choroba niedokrwienna serca [1]. Występowanie w nadmiarze reaktywnych form tlenu (RFT) odgrywa ważną rolę w zwiększaniu podatności organizmu na choroby XXI w. Wolne rodniki to atomy lub cząsteczki, które mają na swoich zewnętrznych orbitalach atomowych jeden lub więcej niesparowanych elektronów. Sprawia to, że są one niestabilne, cechują się dużą reaktywnością, co może prowadzić do oddziaływania na różne składniki komórki, powodując stres oksydacyjny [2]. Wykazano, iż wolne rodniki w istotny sposób przyczyniają się do przyspieszenia procesów starzenia się skóry oraz rozwoju chorób [3]. Czynnikiem odpowiadającym za stres oksydacyjny są m.in. ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe, jonizujące, ultradźwięki, temperatura, niezdrowa dieta i tryb życia, używki czy metale ciężkie. Dlatego ważne jest, aby wybierać produkty bogate w antyoksydanty w celu zneutralizowania działania tych czynników. Przeciwutleniacze występują naturalnie w dużych ilościach w różnych częściach wielu gatunków roślin – w tym w liściach czereśni ptasiej.

Czereśnia ptasia (*Prunus avium* L.) należąca do rodziny różowatych (*Rosaceae*) zwana jest również wiśnią ptasią (*Cerasus avium* L. Moenc), wiśnią dziką czy trześnią. Jest drzewem naturalnie występującym na terenie Europy, Afryki Północnej, Azji Zachodniej i Kaukazu. Rośnie dziko na terenie całej Polski, od nizin po pogórze i niższe tereny górskie, głównie na południu kraju. Stanowi drugą co do ilości produkowanych owoców populację drzew owocowych w Polsce [4]. Drzewa czereśni osiągają wysokość 20–25 m. Owoce czereśni ptasiej są kulistymi, czerwonymi pestkowcami jednonasiennymi o słodkim smaku [5]. Liście są blaszkowate, pojedyncze, blaszka eliptyczna lub odwrotnie jajowata, zaokrąglona, długości od 7 do 12 cm i około dwa razy mniejszej szerokości, na brzegu regularnie piłkowana, z wierzchu zielona i gładka, od spodu nieco jaśniejsza.

Właściwości prozdrowotne czereśni wynikają z wysokiej zawartości składników biologicznie czynnych, takich jak: potas, jod, błonnik pokarmowy, witaminy z grupy B, A, E, C, karotenoidy czy polifenole, w tym głównie kwasy fenolowe (kwas neochlorogenowy oraz p-kumarynowy) oraz flawonoidy (myricetyna, luteolina, kempferol, cyjanidyny: cyjanidyno-3-O-glukozyd, cyjanidyno-3-O-rutynozyd, petunidyno-3-O-rutynozyd oraz peonidyno-3-O-rutynozyd oraz kwercetyna) [6, 7]. Owoce, a także liście i szypułki czereśni mają właściwości antyoksydacyjne, za które odpowiada duża zawartość polifenoli, takich jak kwasy fenolowe czy flawonoidy i antocyjany [8]. 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 uwagi na brak odpowiedniej ilości przeciwutleniaczy [9]. Polifenole to silne antyoksydanty, które mają zdolność do zmiatania wolnych rodników, hamowania enzymów prooksydacyjnych oraz chelatowania jonów metali, przez co chronią lipidy i białka przed oksydacją. Wykazują ponadto działanie przeciwnowotworowe, oddziałując na proces inicjacji, promocji i progresji, oraz działanie przeciwzapalne, zmniejszając poziom białka C-reaktywnego oraz tlenu azotu we krwi [6].

CEL BADAŃ

Celem badań była ocena potencjału antyoksydacyjnego wyciągów alkoholowych z liści czereśni *Prunus avium* L., zebranych po zakończeniu okresu wegetacji, oznaczonego dwiema metodami, DPPH oraz ABTS. Ekstrakty alkoholowe zostały przygotowane za pomocą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami, która zaliczana jest do tzw. zielonych technik.

MATERIAŁY I METODY

DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) oraz ABTS (2,2'-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian), będące syntetycznymi wolnymi rodnikami, pochodziły z firmy Sigma-Aldrich z USA. Nadsiarozan(VI) potasu, alkohol metylowy, propan-1-ol oraz propan-2-ol, o czystości cz.d.a., zostały dostarczone przez firmę Chempur zlokalizowaną w Piekarach Śląskich, natomiast alkohol etylowy (cz.d.a) przez firmę Linegal Chemicals z Warszawy.

Surowiec do badań stanowiły liście czereśni, zebrane po zakończeniu okresu wegetacji. Zbiór liści nastąpił w 2019 r. w okolicach miasta Szczecin. Do przygotowania ekstraktów alkoholowych użyto 0,5 g surowca na 10 cm³ wyciągu i zastosowano ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz. Surowiec ekstrahowano w trzech czasach: 15, 30 lub 60 min. Zastosowanymi ekstrahentami były: alkohol etylowy (40%, 70%, 96% (v/v)), alkohol metylowy (40%, 70%, 99,5% (v/v)), propan-1-ol (40%, 70%, 99,5% (v/v)) oraz propan-2-ol (40%, 70%, 99,7% (v/v)). Do oznaczenia aktywności antyoksydacyjnej liści czereśni wykorzystano dwie metody: ABTS i DPPH. Sposób postępowania był zgodny z metodyką opisaną przez Muzykiewicz i in. oraz Nowak i in. [10, 11].

Przygotowanie roztworu DPPH obejmowało odważenie za pomocą wagi analitycznej, syntetycznego, fioletowego rodnika DPPH w ilości 0,012 g oraz rozpuszczeniu go w 100 cm³ 96% (v/v) alkoholu etylowego z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Uzyskany roztwór rozcieńczono przy użyciu 70% (v/v) etanolu oraz doprowadzono do absorbancji w zakresie 1,00 ±0,02, przy długości fali 517 nm. Za pomocą pipety automatycznej pobrano do oddzielnych probówek 2500 µl roztworu roboczego oraz dodano 132 µl każdego z ekstraktów alkoholowych. Próbkę energicznie wstrząsnęto, a następnie inkubowano przez 10 min w temperaturze pokojowej

Do przygotowania odczynnika ABTS zastosowano 7-milimolowy roztwór ABTS w 2,45-milimolowym wodnym roztworze K₂S₂O₈ (nadsiarozan potasu). Otrzymany roztwór rozcieńczano metanolem o stężeniu 50% (v/v) do momentu uzyskania absorbancji wynoszącej 1,00 ±0,02. Ustawiona długość fali wynosiła 734 nm. Następnie pobrano 2500 µl roztworu ABTS i dodano 25 µl badanego ekstraktu. Uzyskany roztwór wymieszano i inkubowano przez 6 min. Oznaczenie absorbancji miało miejsce przy długości fali 734 nm. W przypadku metody DPPH oraz ABTS pomiar absorbancji przeprowadzono z wykorzystaniem spektrofotometru UV/VIS U-5100 firmy Hitachi, Japonia. Dodatkowo dla obu metod wyznaczono aktywność w postaci tzw. równoważnika troloksu (TEAC) wyrażonego w mg troloksu/g surowca, czyli stężenia roztworu troloksu o takiej samej absorbancji jak próbka badana [12].

Potencjał antyoksydacyjny (% RSA) obliczono, stosując poniższy wzór:

$$RSA [\%] = \left(1 - \frac{A_p}{A_o}\right) * 100\%$$

gdzie:

A_p – absorbancja próby badanej,

A_o – absorbancja próby kontrolnej.

Zamieszczony wzór wykorzystano przy obliczeniach każdej z przebadanych próbek. Sporządzono trzy próbki dla każdego wyciągu alkoholowego. Za pomocą programu MS Excel 2010 obliczono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe (SD).

WYNIKI

Wyniki zostały przedstawione jako % RSA, czyli procent zmiatania wolnych rodników oraz w mg troloksu/g surowca. Ekstrakty z liści czereśni zebranych po zakończeniu wegetacji charakteryzowały się wysokim, choć zróżnicowanym, potencjałem antyoksydacyjnym. Aktywność przeciwrodnikowa oznaczona metodą DPPH i ABTS była zróżnicowana w zależności zarówno od zastosowanego rozpuszczalnika, jak i czasu ekstrakcji surowca.

W badaniach metodą DPPH zdolność zmiatania wolnych rodników mieściła się w zakresie od 33,03 ±1,12% (1,05 ±0,04 mg troloksu/g surowca) dla wyciągu ekstrahowanego 15 min w 99-procentowym izopropanolu do 90,69 ±0,52% w 99-procentowym metanolu. Najwyższy potencjał zaobserwowano w przypadku ekstraktu sporządzonego w 99-procentowym metanolu, z wykorzystaniem ultradźwięków przez okres 60 min – 90,69 ±0,52% (3,32 ±0,02 mg troloksu/g surowca). Ekstrakt przyrządzony w tym samym rozpuszczalniku ekstrahowany przez 30 min oraz wyciąg przygotowany w 96-procentowym etanolu przez 60 min również wykazywał wysoką zdolność „zmiatania” wolnych rodników, która wynosiła odpowiednio 89,63 ±0,50% (3,29 ±0,02 mg troloksu/g surowca) oraz 89,17 ±1,43% (3,26 ±0,06 mg troloksu/g surowca). W przypadku zastosowania n-propanolu wyciągiem o największej aktywności przeciwrodnikowej okazał się wyciąg otrzymany po 15-minutowej ekstrakcji w 70-procentowym alkoholu, a jego % RSA wynosił 86,76 ±0,48, co odpowiada 3,17 ±0,02 mg troloksu/g surowca. Najlepszymi rozpuszczalnikami dla ekstraktów okazały się metanol, przy czym należy dodać, że aktywność antyoksydacyjna ekstraktów zmniejszyła się wraz z obniżeniem stężenia alkoholu, a także etanol, dla których % RSA w większości przypadków wynosi ponad 80%.

Dla metody ABTS aktywność antyoksydacyjna mieściła się w zakresie od 11,96 ±1,75% (3,28 ±0,3 mg troloksu/g surowca) do 99,29 ±0,20% (16,78 ±0,75 mg troloksu/g surowca). Najniższy wynik zaobserwowano w przypadku ekstraktu otrzymanego w 99-procentowym izopropanolu, z wykorzystaniem ultradźwięków przez 15 min, najwyższy zaś dla wyciągu sporządzonego w 40-procentowym metanolu po 30-minutowej ekstrakcji. Wysokie wartości wykazały również ekstrakty sporządzone w 40-procentowym metanolu podczas 60-minutowej ekstrakcji (% RSA – 98,77 ±1,35% oraz 18,07 ±0,25 mg troloksu/g surowca) oraz w 70-procentowym etanolu, kiedy ekstrakcja trwała 30 min (% RSA – 98,34 ±1,04% oraz 17,99 ±0,19 mg troloksu/g surowca). Wyciąg uzyskany po 15-minutowej ekstrakcji w 70-procentowym n-propanolu również wykazał bardzo wysoki potencjał przeciwutleniający, ponieważ wartość RSA wyniosła 97,12 ±2,87%, co odpowiada 17,80 ±0,45 mg troloksu/g surowca. Najlepszym rozpuszczalnikiem okazał się metanol. Powstałe podczas

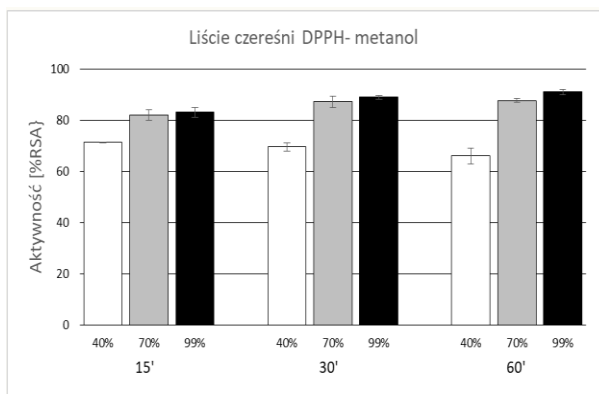
60-minutowej ekstrakcji wyciągi, z użyciem alkoholu o stężeniach: 40%, 70% oraz 99%, wykazały najwyższe wartości RSA, średnia przekraczała 90%.

Tabela 1. Średnie (\pm SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonych liści czereśni ekstrahowanych przez 15 min, oznaczone metodą DPPH i ABTS, wyrażone jako % RSA oraz średnie stężenie troloksu [mg troloksu/g surowca]

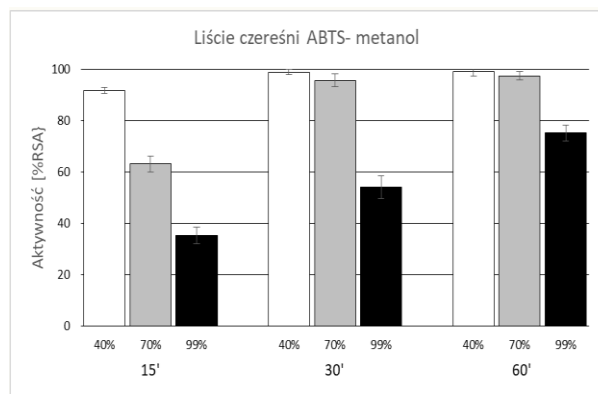
| Metoda ekstrakcji | Rozpuszczalnik | DPPH | | | | ABTS | | | |
|------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------|------|-------|------|-----------------------|------|
| | | % RSA | SD | mg troloksu/g surowca | SD | % RSA | SD | mg troloksu/g surowca | SD |
| Ultradźwięki 15 min | metanol 40% | 71,48 | 0,25 | 2,56 | 0,01 | 91,93 | 1,31 | 16,82 | 0,24 |
| | metanol 70% | 82,13 | 1,92 | 2,98 | 0,08 | 63,37 | 2,97 | 11,60 | 0,54 |
| | metanol 99% | 83,23 | 1,80 | 3,02 | 0,07 | 35,59 | 2,98 | 6,53 | 0,60 |
| | etanol 40% | 81,76 | 1,42 | 2,97 | 0,06 | 57,57 | 1,98 | 10,56 | 0,36 |
| | etanol 70% | 84,17 | 1,30 | 3,03 | 0,05 | 41,02 | 3,86 | 7,54 | 0,70 |
| | etanol 96% | 78,92 | 3,47 | 2,86 | 0,14 | 30,81 | 6,52 | 5,68 | 1,19 |
| | izopropanol 40% | 82,26 | 1,51 | 2,99 | 0,06 | 52,38 | 2,24 | 9,63 | 0,41 |
| | izopropanol 70% | 81,49 | 4,73 | 2,96 | 0,19 | 46,77 | 3,87 | 8,61 | 0,70 |
| | izopropanol 99% | 33,03 | 1,12 | 1,05 | 0,04 | 11,96 | 1,75 | 3,28 | 0,30 |
| | N-propanol 40% | 83,33 | 0,96 | 3,03 | 0,04 | 60,61 | 5,36 | 11,58 | 0,91 |
| | N-propanol 70% | 86,76 | 0,48 | 3,17 | 0,02 | 97,12 | 2,87 | 17,80 | 0,45 |
| | N-propanol 99% | 69,35 | 0,99 | 2,48 | 0,04 | 29,12 | 4,81 | 6,21 | 0,82 |

Tabela 2. Średnie (\pm SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonych liści czereśni ekstrahowanych przez 30 min, oznaczone metodą DPPH i ABTS, wyrażone jako % RSA oraz średnie stężenie troloksu [mg troloksu/g surowca]

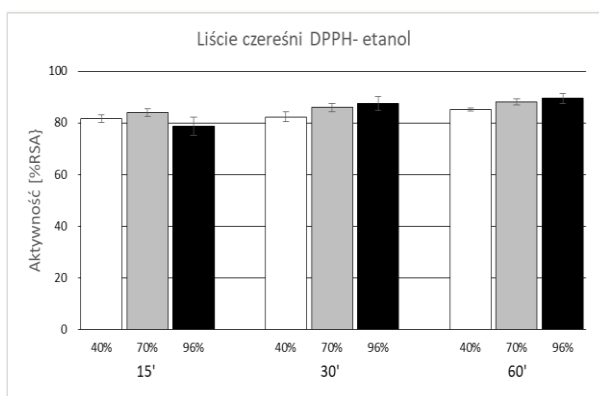
| Metoda ekstrakcji | Rozpuszczalnik | DPPH | | | | ABTS | | | |
|------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------|-------|-------|------|-----------------------|------|
| | | % RSA | SD | mg troloksu/g surowca | SD | % RSA | SD | mg troloksu/g surowca | SD |
| Ultradźwięki 30 min | metanol 40% | 70,24 | 0,68 | 2,53 | 0,03 | 99,29 | 0,20 | 18,16 | 0,04 |
| | metanol 70% | 87,93 | 1,22 | 3,22 | 0,05 | 96,08 | 1,88 | 17,58 | 0,34 |
| | metanol 99% | 89,63 | 0,50 | 3,29 | 0,02 | 54,63 | 3,62 | 10,05 | 0,66 |
| | etanol 40% | 83,13 | 0,89 | 3,03 | 0,03 | 91,68 | 4,12 | 16,78 | 0,75 |
| | etanol 70% | 86,71 | 0,53 | 3,17 | 0,02 | 98,34 | 1,04 | 17,99 | 0,19 |
| | etanol 96% | 88,38 | 1,75 | 3,24 | 0,07 | 72,89 | 5,59 | 13,37 | 1,01 |
| | izopropanol 40% | 79,01 | 0,69 | 2,85 | 0,03 | 89,95 | 5,93 | 16,79 | 0,47 |
| | izopropanol 70% | 88,65 | 0,66 | 3,23 | 0,03 | 49,24 | 6,01 | 8,86 | 1,12 |
| | izopropanol 99% | 58,98 | 1,07 | 2,05 | 0,04 | 19,68 | 4,37 | 3,37 | 0,81 |
| | N-propanol 40% | 51,88 | 0,26 | 1,76 | 0,01 | 14,79 | 1,66 | 2,54 | 0,31 |
| | N-propanol 70% | 88,45 | 0,75 | 3,23 | 0,03 | 72,85 | 5,33 | 13,27 | 0,99 |
| | N-propanol 99% | 84,62 | 0,11 | 3,07 | 0,004 | 90,69 | 3,25 | 16,57 | 0,60 |



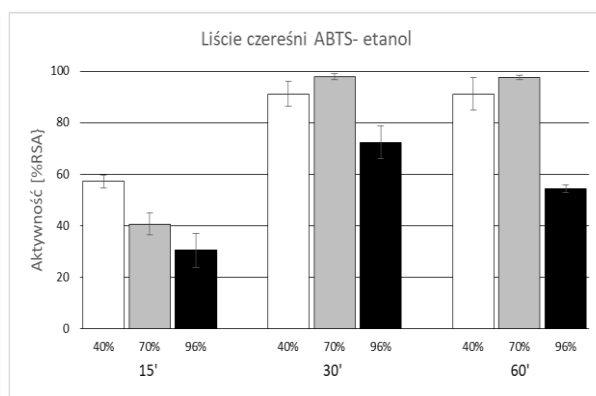
Ryc. 1. Wpływ stężenia metanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą DPPH



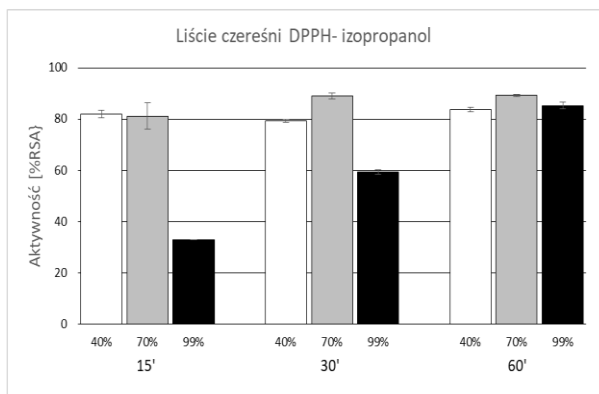
Ryc. 2. Wpływ stężenia metanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą ABTS



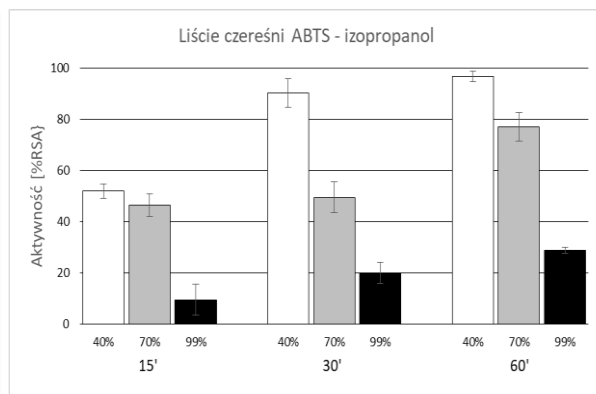
Ryc. 3. Wpływ stężenia etanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą DPPH



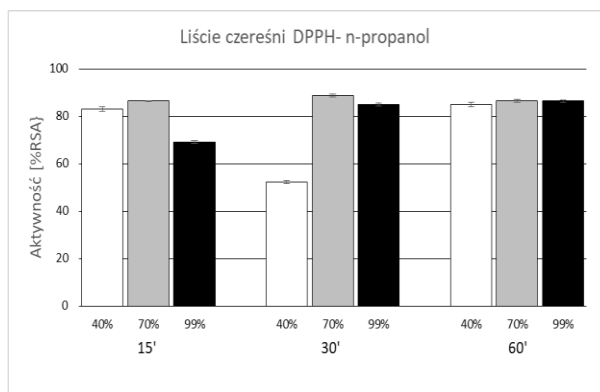
Ryc. 4. Wpływ stężenia etanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą ABTS



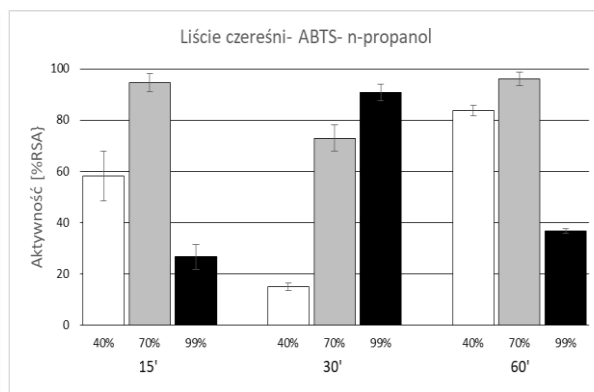
Ryc. 5. Wpływ stężenia izopropanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą DPPH



Ryc. 6. Wpływ stężenia izopropanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą ABTS



Ryc. 7. Wpływ stężenia n-propanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą DPPH



Ryc. 8. Wpływ stężenia n-propanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (% RSA) wyciągów z liści czereśni oznaczoną metodą ABTS

DYSKUSJA

Czereśnia ptasia jest bogatym źródłem wielu cennych substancji, takich jak witaminy z grupy B, A, E, C, karotenoidy czy polifenole, które są niezbędnymi składnikami zdrowej i zbilansowanej diety. Pośród czerwonych owoców to właśnie w czereśniach udokumentowano największą ilość polifenoli [13]. Dzięki ich dużej zawartości owoce te mają bardzo szeroki zakres prozdrowotnego działania. Udowodniono, że antocyjany obecne w czereśni chronią przed otyłością, która jest jedną z chorób cywilizacyjnych, dzięki redukowaniu stresu oksydacyjnego oraz zmniejszaniu ilości cholesterolu i triglicerydów w komórkach wątrobowych [14]. Składniki zawarte w czereśniach wykazują działanie antyoksydacyjne, przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, chroniące system nerwowy, hamujące α -glukozydazę [15–17]. Udowodniono, że codzienne spożywanie substancji fenolowych zapobiega zaburzeniom związanym ze stresem oksydacyjnym, takim jak nowotwory, osteoporoza, cukrzyca, miażdżyca, zaburzenia neurodegeneracyjne oraz choroby sercowo-naczyniowe [18–21].

Literatura wskazuje, że badaniom na obecność składników aktywnych, w tym o działaniu przeciwutleniającym, poddano wiele części czereśni, np. owoce, ogonki liściowe czy kora drzewa. Według Abediniego i in. kora drzew czereśni ptasiej zawiera bardzo dużą ilość flawonoidów, głównie pochodnych flawonów i flawonoli, takich jak dihydrowogonina, o silnym działaniu antyoksydacyjnym, przeciwzapalnym oraz przeciwdrobnoustrojowym, skopoletyna, (+)-epitaksyfolina, kemferol oraz naringenina [22].

Średnicka-Tober i in. po zbadaniu owoców wielu różnych odmian czereśni, takich jak Elton Heart, Regina czy Kordia, stwierdzili, że każdy z gatunków charakteryzował się zróżnicowaną, lecz wysoką zawartością witaminy C, karotenoidów, związków polifenolowych, kwasów fenolowych i flawonoidów. Największą aktywnością antyoksydacyjną wykazały się odmiany Sylvia i Black Late, odpowiednio $692,9 \pm 5,88$ mmol troloksu/100 g świeżego surowca oraz $632,3 \pm 6,12$ mmol troloksu/100 g świeżego surowca. Odmiana Elton Heart zawierała największą ilość kwercetyny oraz kemferolu. Wykazano również wysoką zawartość antocyjanów (cyjanidyno-3-O-rutynozyd, cyjanidyno-3-O-glukozyd), im ciemniejszy kolor skórki owocu, tym wyższa ich ilość, luteoliny i kwasu neochlorogenowego [23].

Prvulović i in. zbadali zawartość substancji fenolowych w suszonych ogonkach liściowych różnych odmian czereśni ptasiej oraz określili zdolność antyoksydacyjną ich ekstraktów z użyciem acetonu jako rozpuszczalnika. Całkowita ilość substancji polifenolowych, które mają działanie antyoksydacyjne oraz przeciwnowotworowe, mieściła się w zakresie 12,96–31,85 mg kwasu galusowego/g suchej masy surowca. Ogonki liści zawierały również duże ilości flawonoidów, które zmniejszają stres oksydacyjny w organizmie, oraz tanin wykazujących działanie przeciwutleniające i antybakteryjne [24].

Do rodziny różowatych należy duża część drzew i krzewów owocowych uprawianych w Polsce, w tym jabłoń, grusza, śliwa, malina czy jeżyny. Wiele z tych roślin zostało przebadanych na obecność składników o działaniu antyoksydacyjnym. Zielonka-Brzezicka i in. dokonali oceny i porównania aktywności ekstraktów sporządzonych z wielu części maliny i jeżyny, w tym suszonych liści, w latach 2015 i 2016. Wyciągi sporządzono w aparacie Soxhleta, ponadto zastosowano metodę ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami w łaźni ultradźwiękowej przez 30 min, jako rozpuszczalnik użyty został 70-procentowy (v/v) etanol. Powstałe ekstrakty przebadano z wykorzystaniem technik DPPH oraz FRAP w 2015 r. oraz DPPH i ABTS w 2016 r. Aktywność antyoksydacyjna ekstraktów z suszonych liści czereśni oznaczona w obecnym badaniu ($86,71 \pm 0,53\%$ RSA) okazała się wyższa w porównaniu z wyciągami z suszonych liści malin ($76,73 \pm 0,45\%$ RSA w 2015 r. i $80,50 \pm 6,33\%$ RSA w 2016 r.) oraz na podobnym poziomie w porównaniu z potencjałem przeciwrodnikowym ekstraktów z suszonych liści jeżyny ($87,28 \pm 0,48\%$ RSA w 2015 r. i $86,09 \pm 0,26\%$ RSA w 2016 r.) [25].

Muzykiewicz i in. [26] zbadali ekstrakty z jarzębu pospolitego, należącego do rodziny *Rosacea*, jako źródło składników o działaniu antyoksydacyjnym. Jako rozpuszczalniki zastosowano 70-procentowy (v/v) i 96-procentowy (v/v) etanol oraz stężony metanol. Wyciągi otrzymano w procesie ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami trwającej 15, 30 i 60 min. Uzyskane ekstrakty oceniano pod kątem aktywności przeciwutleniającej, korzystając z metod DPPH, FRAP i Folina-Ciocalteu'a. W przypadku użycia 96-procentowego etanolu jako rozpuszczalnika aktywność antyoksydacyjna ekstraktów z liści czereśni oznaczona w obecnym badaniu przewyższała aktywność wyciągów z liści jarzębu pospolitego o około 10%. Zdolność „zmiatania” wolnych rodników wyciągów liści czereśni ekstrahowanych w 70-procentowym etanolu była znacznie większa niż wyciągów z liści jarzębu pospolitego. W przypadku stężonego metanolu wyciągi liści czereśni uzyskane w prezentowanym badaniu, ekstrahowane przez 30 i 60 min, wykazały większą aktywność antyoksydacyjną, natomiast ekstrakty z czereśni otrzymane po 15-minutowej ekstrakcji wykazały nieznacznie mniejszą zdolność neutralizacji wolnych rodników od wyciągów z liści jarzębu pospolitego [26].

Jak wykazano w badaniach własnych, na aktywność antyoksydacyjną wpływają warunki ekstrakcji. Badano wpływ czasu (15, 30 i 60 min), rodzaj rozpuszczalnika (metanol, etanol, izopropanol oraz n-propanol) oraz jego stężenie (40%, 70% i 99%). Każdy z wymienionych czynników wywierał wpływ na otrzymane wyniki. Porównując aktywność antyoksydacyjną wyciągów w tym samym rozpuszczalniku, najmniej korzystne efekty dały ekstrakty otrzymane po 15-minutowej ekstrakcji, najlepsze natomiast po 60-minutowej. Najlepszymi

rozpuszczalnikami okazały się metanol i etanol, a stężeniem dającym wyciągi o największej mocy „zmiatania” wolnych rodników – 70%.

Nowak i in. badali wpływ rozpuszczalnika na właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z zielonej herbaty, które poddawane działaniu ultradźwięków przez 15, 30 i 60 min. Do otrzymania wyciągów zastosowano 70- (v/v) i 96-procentowy (v/v) etanol, 70- (v/v) i 99,5-procentowy (v/v) metanol oraz wodę. Badacze wykazali, że rodzaj rozpuszczalnika może mieć wpływ na właściwości antyoksydacyjne ekstraktów. Najwyższą aktywność miał wyciąg otrzymany po 30-minutowej ekstrakcji w stężonym metanolu ($92,02 \pm 0,96\%$ RSA). Ekstrakty sporządzone w stężonym etanolu cechowały się niższym potencjałem przeciwutleniającym w porównaniu z innymi rozpuszczalnikami (najniższa aktywność po 30-minutowej ekstrakcji $56,07 \pm 2,48\%$ RSA). Pozostałe ekstrakty wykazywały podobne, wysokie wyniki bez względu na zastosowany ekstrahent, jego stężenie oraz czas ekstrakcji [27].

WNIOSKI

Ekstrakty z liści czereśni zebranych po zakończeniu wegetacji w badanych rozpuszczalnikach charakteryzowały się wysokim, choć zróżnicowanym potencjałem antyoksydacyjnym zbadanym metodą DPPH oraz ABTS. Wyniki różniły się w zależności od użytego ekstrahenta czy czasu ekstrakcji. Najlepszymi rozpuszczalnikami okazały się metanol i etanol. Większość wyciągów wykazała najlepsze zdolności zmiatania rodników po 60-minutowej ekstrakcji w alkoholu o stężeniu 70%. Wyniki przedstawionych badań mają znaczenie praktyczne, wskazują bowiem na możliwość wykorzystania liści czereśni jako potencjalnego źródła substancji aktywnych o właściwościach antyoksydacyjnych, m.in. w przemyśle kosmetycznym.

W badaniach własnych stwierdzono różnice w otrzymywanych aktywnościach antyoksydacyjnych oznaczonych metodą DPPH i ABTS dla tych samych ekstraktów. Można tłumaczyć to tym, że liście czereśni zawierają wiele związków wykazujących właściwości przeciwutleniające, np. kwasy fenolowe i flawonoidy. DPPH rozpuszcza się jedynie w rozpuszczalnikach organicznych, dlatego oznaczanie antyoksydantów hydrofilowych przy pomocy DPPH może być utrudnione. W przypadku ABTS nie ma takiego ograniczenia, co pozwala na oznaczanie przeciwutleniaczy zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych, stąd mogą wynikać różnice w aktywnościach antyoksydacyjnych oznaczonych tymi metodami.

LITERATURA

- [1] <https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death> (dostęp: 6.04.2020).
- [2] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.* 2014, 15, 94–99.
- [3] Wölfle U., Bauer G., Meinke M.C. Reactive molecule species and antioxidative mechanisms in normal skin and skin aging. *Skin Pharmacol. Physiol.* 2018, 27, 316–332.
- [4] Baryła P., Kapłań M. The estimation of the growth and the branching of the six stocks under the cherry and the sweet cherry trees. *Acta Sci. Pol. Hortorum Cultus.* 2005, 4, 119–129.
- [5] Woźniak B. Leśne rośliny o jadalnych owocach – przegląd botaniczny. *Studia i Materiały CEPL.* 2014, 16, 105–118.

- [6] Dziadek K., Kukielka E., Kopeć A. Antioxidant activity of sweet cherry (*Prunus avium*) fruits, petioles and leaves infusions and extracts. *Chem. Environ. Biotechnol.* 2018, 21, 7–10.
- [7] Hallmann E., Rozpara E. The estimation of bioactive compounds content in organic and conventional sweet cherry (*Prunus avium* L.). *J. Res. Appl. Agric. Engin.* 2017, 62, 141–145.
- [8] 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.* 2012, 46, 388–392.
- [9] Kulbacka J., Saczko J., Chwiłkowska A. Stres oksydacyjny w procesach uszkodzenia komórek. *Pol. Merk. Lek.* 2009, 27, 44–47.
- [10] Muzykiewicz A., Nowak A., Zielonka-Brzezicka J., Florkowska K., Duchnik W., Klimowicz A. Comparison of antioxidant activity of extracts of hop leaves harvested in different years. *Herba Pol.* 2019, 65, 1–9.
- [11] Nowak A., Duchnik W., Zielonka-Brzezicka J., Muzykiewicz A., Florkowska K., Klimowicz A., Kucharski Ł., Wysocka D., Dziedzic A. The antioxidant activity of ethanolic and aqueous extracts of dandelion (*Taraxacum officinale* L.). *Pomeranian J. Life Sci.* 2019, 65, 83–88.
- [12] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Pol.* 2008, 54, 68–78.
- [13] McCune L.M., Kubota C., Stendell-Hollis N.R., Thomson C.A. Cherries and health: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2011, 51, 1–12.
- [14] Chu Q., Zhang S., Chen M., Han W., Jia R., Chen W., Zheng X. Cherry anthocyanins regulate NAFLD by promoting autophagy pathway. *Oxid. Med. Cell. Longev.* 2019, 4825949.
- [15] Bastos C., Barros L., Dueñas M., Calhella R.C., Queiroz M.J., Santos-Buelga C., Ferreira I.C. Chemical characterisation and bioactive properties of *Prunus avium* L.: the widely studied fruits and the unexplored stems. *Food Chem.* 2015, 173, 1045–1053.
- [16] Kelley D.S., Rasooly R., Jacob R.A., Kader A.A., Mackey B.E. Consumption of Bing sweet cherries lowers circulating concentrations of inflammation markers in healthy men and women. *J. Nutr.* 2006, 136, 981–986.
- [17] Kim D.O., Heo H.J., Kim Y.J., Yang H.S., Lee C.Y. Sweet and sour cherry phenolics and their protective effects on neuronal cells. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53, 9921–9927.
- [18] Manach C., Scalbert A., Morand C., Remesy C., Jimenez L. Bioavailability and bioefficacy of polyphenols in humans. *Am. J. Clin. Nutrition.* 2005, 81, S230–S242.
- [19] Koch W. Dietary polyphenols-important non-nutrients in the prevention of chronic noncommunicable diseases. A systematic review. *Nutrients.* 2019, 9, 1039.
- [20] Abdul Rahim R., Jayusman P.A., Muhammad N., Ahmad F., Mokhtar N., Naina Mohamed I., Mohamed N., Shuid A.N. Recent advances in nanoencapsulation systems using PLGA of bioactive phenolics for protection against chronic diseases. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2019, 6, E4962.
- [21] Nguerefack T.B., Fofie C.K., Nguerefack-Mbuyo E.P., Wuyt A.K. Multimodal α -glucosidase and α -amylase inhibition and antioxidant effect of the aqueous and methanol extracts from the trunk bark of *Ceiba pentandra*. *Biomed. Res. Int.* 2020, 3063674.
- [22] Abedini A., Colin M., Hubert J., Charpentier E., Angelis A, Bounasri H., Bertaux B., Kotland A., Reffuveille F., Nuzillard J.M., Renault J.H., Gangloff S.C. Abundant extractable metabolites from temperate tree tarks: The specific antimicrobial activity of *Prunus avium* extracts. *Antibiotics (Basel).* 2020, 9, E111.
- [23] Średnicka-Tober D., Ponder A., Hallmann E., Głowacka A., Rozpara E. The profile and content of polyphenols and carotenoids in local and commercial sweet cherry fruits (*Prunus avium* L.) and their antioxidant activity in vitro. *Antioxidants.* 2019, 8, 534.
- [24] Prvulović D., Popović M., Malenčić D., Ljuboljević M., Ognjanov V. Phenolic compounds in sweet cherry (*Prunus Avium* L.) petioles and their antioxidant properties. *Res. J. Agric. Sci.* 43 (2011), 198–202.
- [25] Zielonka-Brzezicka J., Nowak A., Zielińska M., Klimowicz A. Porównanie właściwości przeciwutleniających wybranych części maliny właściwej (*Rubus idaeus*) i jeżyny europejskiej (*Rubus fruticosus*). *Pomeranian J. Life Sci.* 2016, 62, 52–59.

- [26] Muzykiewicz A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A., Florkowska K. Jarząb pospolity (*Sorbus aucuparia* L.) jako źródło składników o potencjalnym działaniu antyoksydacyjnym – porównanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów z liści, kwiatów i owoców. *Probl. Hig. Epidemiol.* 2017, 98, 125–132.
- [27] Nowak A., Maciejewska A., Duchnik W., Florkowska K., Klimowicz A. Wpływ rozpuszczalnika na właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z zielonej herbaty (*Camellia sinensis* L.). *Probl. Hig. Epidemiol.* 2018, 99, 245–251.

Protonowe cieczy jonowe zawierające aniony z podstawnikiem alkilowym

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

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Analiza szeregów homologicznych cieczy jonowych pod względem właściwości fizykochemicznych umożliwia wybór związku o właściwościach optymalnych dla konkretnego zastosowania, a ponadto ułatwia projektowanie cieczy jonowych o analogicznych strukturach. Znaczna większość doniesień opisujących szeregi homologiczne cieczy jonowych dotyczy substancji zawierających podstawnik alkilowy w strukturze kationu, natomiast na temat związków z podstawnikiem w anionie nie ma w literaturze wiele informacji. Dlatego też w toku niniejszych badań otrzymano 2 szeregi homologiczne protonowych cieczy jonowych z anionem karboksylanowym o zróżnicowanej liczbie atomów węgla: od 1 do 18. Zastosowanie metody protonacji w metanolu pozwoliło na uzyskanie założonych produktów z wysokimi wydajnościami. Zbadano rozpuszczalność otrzymanych cieczy jonowych w czterech rozpuszczalnikach, a także gęstość, współczynnik refrakcji oraz aktywność powierzchniową. Wykonane badania pozwoliły określić związek pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi a liczbą atomów węgla w anionie karboksylanowym cieczy jonowej.

WPROWADZENIE

Popularność cieczy jonowych – substancji organicznych składających się wyłącznie z jonów, które ulegają topnieniu w temperaturze nieprzekraczającej temperatury wrzenia wody – od lat 90. XX w. stabilnie wzrasta zarówno w środowiskach naukowych, jak i w zastosowaniach przemysłowych. Liczbę możliwych kombinacji jonów, w wyniku których mogą powstać cieczy jonowe, oszacowano na 1 trylion [1]. Tak znaczna różnorodność struktur chemicznych umożliwia zaprojektowanie i syntezę cieczy jonowej o optymalnych właściwościach dla danego zastosowania, jednak w praktyce przeanalizowanie tylu kombinacji nie jest możliwe. Aby ułatwić projektowanie struktur nowych cieczy jonowych do konkretnych zastosowań, konieczne jest opracowywanie modeli opisujących wpływ określonych elementów struktury chemicznej na właściwości zsyntezowanych cieczy jonowych. Względnie dobrze poznany jest wpływ długości podstawnika alkilowego obecnego w kationie cieczy jonowej na właściwości fizykochemiczne [2] oraz biologiczne [3, 4] badanej substancji, jako że zmiana długości łańcucha alkilowego w strukturze kationu wywiera określony wpływ na siłę i naturę oddziaływań pomiędzy jonami.

Scharakteryzowano dotychczas wiele modeli zależności różnorodnych właściwości cieczy jonowych od długości podstawnika alkilowego w kationie. Przykładowo, zależność gęstości od długości łańcucha często ma charakter funkcji logarytmicznej [5–7], co wskazuje na to, że wydłużanie łańcucha alkilowego ma największy wpływ na tę właściwość w przypadku najkrótszych podstawników. Analogiczną zależność można w wielu przypadkach zaobserwować dla współczynnika załamania światła cieczy jonowych [5, 6]. Również wpływ na aktywność powierzchniową roztworów wodnych cieczy jonowych jest zależny od długości podstawnika alkilowego w kationie [5, 7]

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

Pomimo znacznej liczby doniesień na temat wpływu długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej na jej właściwości niewiele publikacji naukowych opisuje wpływ podstawników w anionie. Istnieją doniesienia na temat karboksylanów zawierających zróżnicowaną długość łańcucha w cząsteczce, lecz doniesienia te dotyczą jedynie relatywnie krótkich podstawników alkilowych [8, 9].

Właściwości fizykochemiczne kwasów karboksylowych znacząco zmieniają się w szeregu homologicznym. W miarę wydłużania łańcucha alkilowego przyłączonego do grupy karboksylowej maleje gęstość substancji, jak również moc kwasu, natomiast wzrastają temperatury przemian fazowych (topnienia i wrzenia). Wraz ze wzrostem długości łańcucha obniża się również rozpuszczalność w wodzie – związki zawierające więcej niż 8 atomów węgla w anionie są w niej relatywnie trudno rozpuszczalne. Ponadto wyłącznie kwasy karboksylowe zawierające do 9 atomów węgla są cieczami w temperaturze pokojowej – związki o dłuższych łańcuchach są w warunkach normalnych ciałami stałymi. Należy również zaznaczyć, że sole wyższych kwasów karboksylowych charakteryzują się aktywnością powierzchniową w roztworach wodnych, a skala tej aktywności również jest zależna od długości łańcucha alkilowego [10].

Brak doniesień dotyczących właściwości cieczy jonowych w szeregu homologicznym, w którym zmianie ulega długość podstawnika w anionie cieczy jonowej, warunkuje zasadność syntezy i charakterystyki takich substancji. Analiza porównawcza mająca na celu określenie, czy charakterystyka zależności właściwości związku od długości podstawnika w anionie ma taki sam charakter jak w przypadku wpływu łańcucha alkilowego w kationie, może mieć znaczący wpływ na ułatwienie projektowania znacznie szerszego spektrum cieczy jonowych.

W celu sprawdzenia wpływu długości nierozgałęzionego łańcucha alkilowego w anionie zaproponowano syntezę nowych cieczy jonowych opartych na szeregu homologicznych kwasów karboksylowych. Jako przeciwjony syntezowanych związków wybrano protonowe kationy pochodzące od trzeciorzędowych amin cyklicznych: 1-metylo-4-piperydonu, zawierającego w pierścieniu ugrupowanie ketonowe, oraz 1-metylo-4-piperydynolu, który zawiera przyłączone do pierścienia ugrupowanie hydroksylowe w pozycji *para*. Wyboru tego dokonano, gdyż w dostępnej literaturze nie występują informacje dotyczące żadnego ze związków o założonej strukturze (są to związki nowe), brakuje także charakterystyki właściwości fizykochemicznych protonowych cieczy jonowych z wyżej wymienionymi kationami i anionami karboksylanowymi. Obecność w kationie dodatkowej grupy będącej donorem wiązania wodorowego (hydroksylowa) jest kolejnym parametrem, który może mieć istotny wpływ na właściwości otrzymanych związków.

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Użyte materiały

1-metylo-4-piperydon (czystość 98%), 1-metylo-4-piperydynol (czystość $\geq 98\%$) oraz kwasy karboksylowe: kwas mrówkowy (czystość $\geq 98\%$), kwas octowy (czystość $\geq 99\%$), kwas propionowy (czystość $\geq 99,5\%$), kwas masłowy (czystość $\geq 99\%$), kwas walerianowy (czystość $\geq 99\%$), kwas heksanowy (czystość $\geq 99\%$), kwas heptanowy (czystość $\geq 99\%$), kwas oktanowy (czystość $\geq 98\%$), kwas nonanowy (czystość $\geq 97\%$), kwas dekanowy (czystość

≥99,5%), kwas laurynowy (czystość ≥98%), kwas mirystynowy (czystość ≥99%), kwas palmitynowy (czystość ≥99%), kwas stearynowy (czystość ≥98,5%) zakupiono od Sigma-Aldrich. Toluen, metanol i octan etylu zostały dostarczone przez POCh SA. Woda demineralizowana (przewodnictwo mniejsze od 0,1 μS) została wytworzona w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Otrzymywanie protonowych cieczy jonowych

Do wyposażonej w mieszadło magnetyczne kolby wprowadzono 0,02-molowy roztwór odpowiedniej aminy heterocyklicznej (1-metylo-4-piperydonu lub 1-metylo-4-piperydynolu) w 30 cm³ metanolu. Następnie do układu dodano naważkę 0,02 mol odpowiedniego kwasu karboksylowego, intensywnie mieszając układ. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej (20°C) w czasie 20 min. Z zawierającej produkt klarownej mieszaniny poreakcyjnej odparowano metanol z użyciem rotacyjnej wyparki próżniowej. Po odparowaniu rozpuszczalnika suszono pozostałość w temperaturze 45°C. Wydajność reakcji chemicznej wyznaczono, porównując rzeczywistą masę otrzymanej cieczy jonowej (z dokładnością ±1 mg) z masą teoretyczną wynikającą z obliczeń stechiometrycznych, a wynik przedstawiono w procentach z zaokrągleniem do liczb całkowitych. Wszystkie uzyskane protonowe cieczy jonowe przechowywano w szczelnym eksykatorze nad środkiem suszącym (P₂O₅).

Analiza magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR i ¹³C NMR) zarejestrowano z użyciem spektrometru Mercury 300 (Varian Inc.) o częstotliwości równej 300 MHz (dla widm protonowych) i 75 MHz (dla widm węglowych) lub spektrometru VNMR-S 400 MHz (Varian Inc.) o częstotliwościach odpowiednio 400 i 100 MHz. W roli wzorca wewnętrznego użyto tetrametylosilanu (TMS), a rozpuszczalnikiem, w którym przeprowadzano analizy, był deuterowany dimetylosulfotlenek (DMSO-*d*₆). Badania wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Opisy widm dla wszystkich otrzymanych związków chemicznych:

Mrówczan 1-metylo-4-piperydoniowy (A1): ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 2,29 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,63 (m, 4 H), 7,56 (br. s, 1 H), 9,74 (s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 40,5, 44,8, 54,7, 168,5, 207,9, 209,1.

Octan 1-metylo-4-piperydoniowy (A2): ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 2,18 (s, 3 H), 2,29 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,63 (m, 4 H), 7,56 (br. s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 22,7, 40,5, 44,8, 54,7, 174,2, 207,9, 209,1.

Propionian 1-metylo-4-piperydoniowy (A3): ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,02 (t, *J* = 5,76 Hz, 3 H), 2,32 (q, *J* = 4,78 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,35 (m, 4 H), 2,63 (m, 4 H), 7,52 (br. s, 1 H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 10,6, 31,5, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Maślan 1-metylo-4-piperydoniowy (A4): ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,88 (t, *J* = 6,44 Hz, 3 H), 1,82 (m, 2 H), 2,19 (t, *J* = 7,24 Hz, 2 H), 2,28 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H),

2,61 (m, 4 H), 7,51 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,6, 18,9, 37,4, 40,5, 44,8, 54,7, 174,6, 207,9, 209,1.

Walerian 1-metylo-4-piperydoniowy (A5): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,87 (t, J = 6,61 Hz, 3 H), 1,31 (m, 2 H), 1,49 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,33 Hz, 2 H), 2,30 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,64 (m, 4 H), 7,58 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,3, 28,1, 36,3, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Heksanian 1-metylo-4-piperydoniowy (A6): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 6,65 Hz, 3 H), 1,30 (m, 4 H), 1,48 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,33 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,35 (m, 4 H), 2,61 (m, 4 H), 7,57 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,8, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Heptanian 1-metylo-4-piperydoniowy (A7): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,68 Hz, 3 H), 1,28 (m, 6 H), 1,49 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,37 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,63 (m, 4 H), 7,56 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Oktanian 1-metylo-4-piperydoniowy (A8): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,70 Hz, 3 H), 1,27 (m, 8 H), 1,48 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,35 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,35 (m, 4 H), 2,64 (m, 4 H), 7,54 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Nonanian 1-metylo-4-piperydoniowy (A9): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,73 Hz, 3 H), 1,26 (m, 10 H), 1,48 (m, 2 H), 2,16 (t, J = 7,31 Hz, 2 H), 2,30 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,64 (m, 4 H), 7,60 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Dekanian 1-metylo-4-piperydoniowy (A10): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,70 Hz, 3 H), 1,26 (m, 12 H), 1,49 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,35 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,63 (m, 4 H), 7,56 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Laurynian 1-metylo-4-piperydoniowy (A12): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,71 Hz, 3 H), 1,26 (m, 16 H), 1,50 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,36 Hz, 2 H), 2,28 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,62 (m, 4 H), 7,59 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Mirystynian 1-metylo-4-piperydoniowy (A14): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,70 Hz, 3 H), 1,26 (m, 20 H), 1,49 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,38 Hz, 2 H), 2,30 (s, 3 H), 2,35 (m, 4 H), 2,63 (m, 4 H), 7,51 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Palmitynian 1-metylo-4-piperydoniowy (A16): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,75 Hz, 3 H), 1,26 (m, 24 H), 1,48 (m, 2 H), 2,17 (t, J = 7,27 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,35 (m, 4 H), 2,65 (m, 4 H), 7,60 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Stearynian 1-metylo-4-piperydoniowy (A18): ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,68 Hz, 3 H), 1,26 (m, 28 H), 1,50 (m, 2 H), 2,16 (t, J = 7,41 Hz, 2 H), 2,29 (s, 3 H), 2,34 (m, 4 H), 2,64 (m, 4 H), 7,61 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 24,7, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 34,0, 40,5, 44,8, 54,7, 174,7, 207,9, 209,1.

Mrówczan 1-metylo-4-piperydynoliowy (B1): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,49 (m, 2 H), 1,74 (m, 2 H), 2,14 (m, 2 H), 2,22 (s, 3 H), 2,70 (m, 2 H), 3,49 (qt, J = 4,29 Hz,

1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,63 (br. s, 1 H), 9,84 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 168,4.

Octan 1-metylo-4-piperydynoliowy (B2): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,50 (m, 2 H), 1,74 (m, 2 H), 2,14 (m, 2 H), 2,18 (s, 3 H), 2,23 (s, 3 H), 2,70 (m, 2 H), 3,49 (qt, $J = 4,28$ Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,65 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 22,8, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 172,1.

Propionian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B3): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 1,04 (t, $J = 5,42$ Hz, 3 H), 1,48 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,22 (s, 3 H), 2,32 (q, $J = 6,28$ Hz, 2 H), 2,70 (m, 2 H), 3,49 (qt, $J = 4,35$ Hz, 1 H), 3,59 (br. s, 1 H), 6,64 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 10,4, 31,2, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 174,8.

Maślan 1-metylo-4-piperydynoliowy (B4): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,94 (t, $J = 6,23$ Hz, 3 H), 1,48 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 1,79 (qt, $J = 3,24$ Hz, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,22 (s, 3 H), 2,26 (t, $J = 6,57$ Hz, 2 H), 2,71 (m, 2 H), 3,49 (qt, $J = 4,27$ Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,68 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,6, 19,4, 32,4, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Walerian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B5): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,92 (t, $J = 6,44$ Hz, 3 H), 1,31 (m, 2 H), 1,48 (m, 2 H), 1,55 (qt, $J = 5,21$ Hz, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,22 (s, 3 H), 2,26 (t, $J = 6,81$ Hz, 2 H), 2,71 (m, 2 H), 3,49 (qt, $J = 4,29$ Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,68 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,7, 20,9, 25,6, 32,6, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Heksanian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B6): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,87 (t, $J = 6,77$ Hz, 3 H), 1,30 (m, 4 H), 1,47 (m, 2 H), 1,54 (qt, $J = 5,42$ Hz, 2 H), 1,73 (m, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,23 (s, 3 H), 2,26 (t, $J = 7,12$ Hz, 2 H), 2,71 (m, 2 H), 3,49 (qt, $J = 4,32$ Hz, 1 H), 3,57 (br. s, 1 H), 6,64 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,8, 21,5, 24,1, 29,8, 32,8, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Heptanian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B7): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,88 (t, $J = 6,81$ Hz, 3 H), 1,29 (m, 6 H), 1,48 (m, 2 H), 1,52 (m, 2 H), 1,73 (m, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,23 (s, 3 H), 2,28 (t, $J = 7,24$ Hz, 2 H), 2,71 (m, 2 H), 3,50 (qt, $J = 4,29$ Hz, 1 H), 3,60 (br. s, 1 H), 6,61 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 21,6, 24,4, 29,6, 29,8, 32,9, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Oktanian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B8): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,87 (t, $J = 6,85$ Hz, 3 H), 1,27 (m, 8 H), 1,47 (m, 2 H), 1,48 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,21 (s, 3 H), 2,23 (t, $J = 7,28$ Hz, 2 H), 2,71 (m, 2 H), 3,50 (qt, $J = 4,25$ Hz, 1 H), 3,60 (br. s, 1 H), 6,61 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,1, 24,8, 28,7, 29,1, 31,5, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Nonanian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B9): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,87 (t, $J = 6,85$ Hz, 3 H), 1,26 (m, 10 H), 1,42 (m, 2 H), 1,47 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,15 (m, 2 H), 2,21 (s, 3 H), 2,16 (t, $J = 7,33$ Hz, 2 H), 2,71 (m, 2 H), 3,51 (qt, $J = 4,27$ Hz, 1 H), 3,60 (br. s, 1 H), 6,61 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,1, 24,9, 28,7, 28,8, 29,0, 31,6, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Dekanian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B10): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, $J = 6,87$ Hz, 3 H), 1,25 (m, 12 H), 1,43 (qt, $J = 3,56$ Hz, 2 H), 1,47 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,13 (t, $J = 7,44$ Hz, 2 H), 2,16 (m, 2 H), 2,21 (s, 3 H), 2,70 (m, 2 H), 3,49 (qt, $J = 4,29$ Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,62 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 25,0, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Laurynian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B12): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,88 Hz, 3 H), 1,26 (m, 16 H), 1,42 (m, 2 H), 1,47 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,14 (t, J = 7,44 Hz, 2 H), 2,16 (m, 2 H), 2,21 (s, 3 H), 2,70 (m, 2 H), 3,49 (qt, J = 4,28 Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,62 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 25,0, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Mirystynian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B14): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,88 Hz, 3 H), 1,27 (m, 20 H), 1,41 (m, 2 H), 1,47 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,11 (t, J = 7,48 Hz, 2 H), 2,16 (m, 2 H), 2,23 (s, 3 H), 2,70 (m, 2 H), 3,49 (qt, J = 4,32 Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,66 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 25,0, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Palmitynian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B16): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,88 Hz, 3 H), 1,26 (m, 24 H), 1,41 (qt, J = 3,56 Hz, 2 H), 1,47 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,11 (t, J = 7,47 Hz, 2 H), 2,16 (m, 2 H), 2,23 (s, 3 H), 2,69 (m, 2 H), 3,49 (qt, J = 4,30 Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,61 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 25,0, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Stearynian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B18): ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,88 Hz, 3 H), 1,26 (m, 28 H), 1,41 (m, 2 H), 1,46 (m, 2 H), 1,72 (m, 2 H), 2,12 (t, J = 7,48 Hz, 2 H), 2,16 (m, 2 H), 2,23 (s, 3 H), 2,69 (m, 2 H), 3,50 (qt, J = 4,32 Hz, 1 H), 3,58 (br. s, 1 H), 6,65 (br. s, 1 H). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9, 22,2, 25,0, 28,7, 28,8, 28,9, 29,0, 31,4, 33,5, 34,6, 45,0, 52,4, 65,1, 175,3.

Oznaczenie zakresu temperatury topnienia

Dla substancji stałych w temperaturze 20°C wyznaczono zakres temperatury topnienia przy pomocy aparatu MP90 Melting Point System (Mettler Toledo). Ogrzewanie umieszczonych w kapilarach próbek rozpoczęto od temperatury 20°C, a szybkość ogrzewania komórki pomiarowej wynosiła 3,0°C na minutę. Wartość początkowa zakresu temperatury topnienia oznacza temperaturę, przy której w komórce pomiarowej obserwowane były pierwsze oznaki topnienia substancji, natomiast wartość końcowa oznaczała temperaturę, przy której cała próbka uległa stopieniu.

Oznaczenie rozpuszczalności

Oznaczenie rozpuszczalności uzyskanych protonowych cieczy jonowych z anionem karboksylanowym wykonano według zmodyfikowanej metody zaproponowanej przez A.I. Vogla [11]. Badano objętość danego rozpuszczalnika, w jakiej naważka 0,1 g ($\pm 10^{-3}$ g) danego związku ulegała pełnemu rozpuszczeniu. Oznaczenie przeprowadzono dla wszystkich uzyskanych produktów w 4 popularnych rozpuszczalnikach o szerokim spektrum polarności. Rozpuszczalniki uszeregowano w zależności od wartości wskaźnika polarności wg Snydera: woda (9,0), metanol (6,6), octan etylu (4,3) i toluen (2,3). Należy zaznaczyć, że woda i metanol są rozpuszczalnikami protonowymi, natomiast octan etylu i toluen – aprotonowymi. W trakcie wykonywania oznaczeń zachowywano stałą temperaturę układu pomiarowego równą 25°C. W zależności od zaobserwowanego zachowania cieczy jonowej w danym rozpuszczalniku, wynik przyporządkowywano do 1 z 3 określeń. Gdy związek ulegał pełnemu rozpuszczeniu w objętości 1 cm³ rozpuszczalnika, określano go jako „łatwo

rozpuszczalny”. W przypadku rozpuszczenia próbki w objętości 3 cm³ uznawano, że związek charakteryzuje się średnią rozpuszczalnością. Jeśli natomiast dana naważka nie ulegała rozpuszczeniu w 3 cm³ rozpuszczalnika, uznawano, że protonowa ciecz jonowa jest trudno rozpuszczalna w danym układzie.

Oznaczenie gęstości

Gęstość protonowych cieczy jonowych ciekłych w temperaturze pokojowej wyznaczono za pomocą gęstościomierza DDM2911 (Rudolph Research Analytical). Pomiar wykonywany był metodą oscylacyjną. Dokładność pojedynczego pomiaru gęstości wynosiła $2 \cdot 10^{-5}$ g/cm³, a dla każdego związku pomiar był automatycznie wykonywany pięciokrotnie, po czym wyznaczana była wartość średnia. Pomiary wykonywano w temperaturze 20°C. Po każdym oznaczeniu komórka pomiarowa aparatu była przemywana wodą i acetonem i osuszana powietrzem.

Oznaczenie współczynnika załamania światła

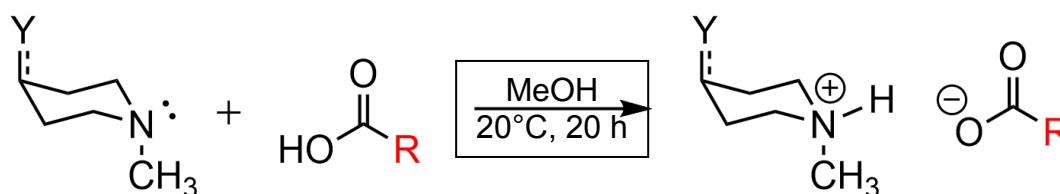
Współczynnik refrakcji protonowych cieczy jonowych ciekłych w temperaturze pokojowej określono z użyciem refraktometru J357 (Rudolph Research Analytical). Dokładność pomiaru wykonywanego przez aparat jest równa $5 \cdot 10^{-5}$ według informacji producenta. Oznaczenia przeprowadzono w stałej temperaturze równej 20°C. Dla każdego związku pomiar wykonywano pięciokrotnie, a z uzyskanych rezultatów wyznaczano średnią arytmetyczną.

Oznaczenie aktywności powierzchniowej

Napięcia powierzchniowe wodnych roztworów cieczy jonowych badano za pomocą analizatora kształtu kropli DSA 100E Analyzer (Krüss). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 25°C. Napięcie powierzchniowe przeprowadzono z wykorzystaniem metody wiszącej kropli: kroplę roztworu wodnego protonowej cieczy jonowej o określonym stężeniu wytwarzano na końcu igły strzykawki, po czym cyfrowy obraz tejże kropli był analizowany na podstawie równania Younga-Laplace’a. Metodą dwukrotnych rozcieńczeń przygotowano szereg roztworów o zróżnicowanym stężeniu związku aktywnego powierzchniowo, a na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono izotermę napięcia powierzchniowego dla każdego z układów. Z przebiegu izotermę napięcia powierzchniowego metodą regresji liniowej wyznaczono wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC), wartość napięcia powierzchniowego w CMC (γ_{CMC}) oraz różnicę pomiędzy napięciem powierzchniowym czystej wody w temperaturze 25°C a γ_{CMC} (Π_{CMC}). Zbadano również zwilżalność powierzchni hydrofobowej w temperaturze 25°C, wykorzystując metodę siedzącej kropli. W celu rejestracji wyników osadzano symetryczną kroplę roztworu wodnego protonowej cieczy jonowej w stężeniu równym CMC na powierzchni hydrofobowej. W roli modelowej powierzchni hydrofobowej użyto parafiny.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Do otrzymania protonowych cieczy jonowych z anionami karboksylowymi wybrano jednoetapową metodę bezpośredniej protonacji. Substratami w procesie były heterocykliczne aminy trzeciorzędowe: 1-metylo-4-piperydon zawierający grupę ketonową w pozycji *para* do atomu azotu lub 1-metylo-4-piperydynol zawierający podstawnik hydroksylowy, a także szereg homologiczny prostolańcuchowych kwasów karboksylowych zawierających od 1 do 18 atomów węgla w cząsteczce. Jako rozpuszczalnik użyto metanol, w którym dostatecznie dobrze rozpuszczały się substraty oraz produkty. Po upływie 20 min i zakończeniu procesu roztwór był całkowicie klarowny. Metoda bezpośredniej protonacji w rozpuszczalniku jest procesem korzystnym energetycznie i czasowo, gdyż bez konieczności podgrzewania układu i w krótkim czasie (20 min) uzyskuje się gotowy roztwór zawierający surowy produkt. Równanie reakcji protonacji aminy z wytworzeniem cieczy jonowej przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Protonowanie aminy heterocyklicznej kwasami karboksylowymi; Y oznacza atom tlenu O (1-metylo-4-piperydon) lub grupę OH (1-metylo-4-piperydynol), R oznacza atom wodoru H, grupę CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃, C₇H₁₅, C₈H₁₇, C₉H₁₉, C₁₁H₂₃, C₁₃H₂₇, C₁₅H₃₁ lub C₁₇H₃₅

Wyniki syntezy zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie otrzymanych cieczy jonowych

| Oznaczenie związku ^a | R | Wydajność [%] | Temp. topnienia [°C] | Oznaczenie związku ^a | R | Wydajność [%] | Temp. topnienia [°C] |
|---------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|----------------------|
| A1 | H | 96 | <20 ^b | B1 | H | 97 | <20 ^b |
| A2 | CH ₃ | 98 | <20 | B2 | CH ₃ | 98 | <20 |
| A3 | C ₂ H ₅ | 98 | <20 | B3 | C ₂ H ₅ | 97 | <20 |
| A4 | C ₃ H ₇ | 98 | <20 | B4 | C ₃ H ₇ | 98 | <20 |
| A5 | C ₄ H ₉ | 97 | <20 | B5 | C ₄ H ₉ | 99 | <20 |
| A6 | C ₅ H ₁₁ | 99 | <20 | B6 | C ₅ H ₁₁ | 98 | <20 |
| A7 | C ₆ H ₁₃ | 98 | <20 | B7 | C ₆ H ₁₃ | 99 | <20 |
| A8 | C ₇ H ₁₅ | 98 | <20 | B8 | C ₇ H ₁₅ | 97 | <20 |
| A9 | C ₈ H ₁₇ | 97 | <20 | B9 | C ₈ H ₁₇ | 97 | <20 |
| A10 | C ₉ H ₁₉ | 99 | <20 | B10 | C ₉ H ₁₉ | 98 | 37–40 |
| A12 | C ₁₁ H ₂₃ | 99 | <20 | B12 | C ₁₁ H ₂₃ | 98 | 49–51 |
| A14 | C ₁₃ H ₂₇ | 99 | <20 | B14 | C ₁₃ H ₂₇ | 99 | 57–59 |
| A16 | C ₁₅ H ₃₁ | 98 | 37–39 | B16 | C ₁₅ H ₃₁ | 98 | 64–66 |
| A18 | C ₁₇ H ₃₅ | 98 | 45–48 | B18 | C ₁₇ H ₃₅ | 98 | 70–72 |

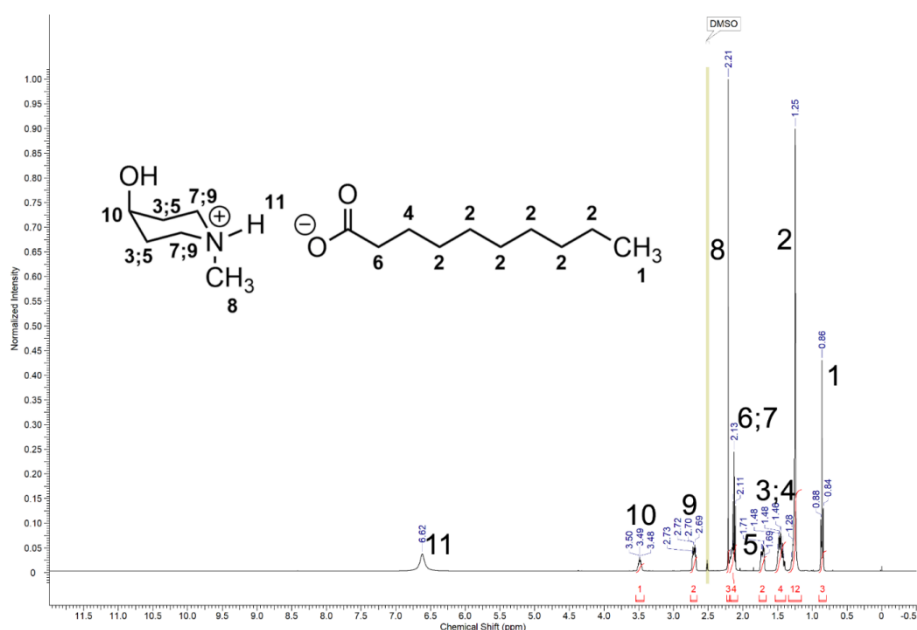
^a W oznaczeniu związku A oznacza kation 1-metylo-4-piperydoniowy, B – kation 1-metylo-4-piperydynoliowy, liczba od 1 do 18 w oznaczeniu związku (poprzedzona literą) oznacza ilość atomów węgla w anionie danej cieczy jonowej. ^b Ciecz w postaci mazistej.

Żadna z uzyskanych 28 protonowych cieczy jonowych nie została dotychczas scharakteryzowana w literaturze naukowej, są to zatem nowe związki chemiczne. Spośród uzyskanych substancji wszystkie charakteryzowały się temperaturą topnienia nieprzekraczającą 100°C, można było je zatem zaliczyć do cieczy jonowych. Należy również zauważyć, że 21 z otrzymanych produktów występowało w stanie ciekłym już

w temperaturze pokojowej – były to niskotemperaturowe ciecze jonowe (ang. *room-temperature ionic liquids*, RTILs). W szeregu z kationem 1-metylo-4-piperidoniowym były to związki zawierające od 1 do 14 atomów węgla w strukturze anionu (A1–A14), natomiast w szeregu homologicznym z kationem 1-metylo-4-piperidynoliowym były to substancje zawierające od 1 do 9 atomów węgla (B1–B9). Analiza wydajności reakcji wskazuje, że masa uzyskanego produktu we wszystkich przypadkach była równa lub wyższa niż 96% wartości masy teoretycznej. Wartości te potwierdzają wysoką wydajność wybranego procesu. Wielkość ta nie wykazywała zauważalnej korelacji z typem ugrupowania obecnego w kationie (ketonowe bądź hydroksylowe) ani z liczbą atomów węgla w anionie protonowej cieczy jonowej.

Temperatura topnienia związków stałych o najdłuższych podstawnikach alkiowych w 20°C wzrasta wraz ze zwiększeniem długości łańcucha alkiowego, co jest zjawiskiem typowym w szeregach homologicznych związków organicznych z podstawnikiem alkiowym, np. alkanów, alkilobenzenów, 1-halogenoalkanów, kwasów karboksylowych lub alkoholi [12]. W przypadku cieczy jonowych A16 i A18 wielkości te są o około 25–27°C mniejsze niż w przypadku ich odpowiedników zawierających grupę hydroksylową w kationie (B16, B18). Zjawisko to wskazuje na występowanie oddziaływań kationu z grupą ketonową na aniony cieczy jonowych, w wyniku czego najprawdopodobniej ograniczeniu ulega siła oddziaływań van der Waalsa, a energia sieci krystalicznej maleje.

Struktury uzyskanych związków zostały potwierdzone na drodze analizy widm protonowego (^1H NMR) oraz węglowego (^{13}C NMR) magnetycznego rezonansu jądrowego. Na widmach zaobserwowano sygnały pochodzące od atomów wodoru i węgla występujących zarówno w kationie, jak i anionie protonowych cieczy jonowych. Ponadto występowanie na widmach protonowych szerokiego pasma przy przesunięciu chemicznym około 6–8 ppm wskazuje na występowanie azotu w strukturze kationu w formie sprotonowanej. Protonację kationu potwierdza również brak sygnału w zakresie od 10 do 12 ppm, mogącego pochodzić od grupy karboksylowej w kwasie. Na ryc. 2 przedstawiono przykładowe widmo protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego uzyskane dla dekanianu 1-metylo-4-piperidynoliowego (B10).



Ryc. 2. Widmo ^1H NMR dekanianu 1-metylo-4-piperidynoliowego (B10)

Wyniki testów rozpuszczalności otrzymanych protonowych cieczy jonowych zestawiono w tabeli 2. Rezultaty oznaczeń wskazują na występowanie zależności powinowactwa do wody, octanu etylu i toluenu od długości podstawnika alkilowego w anionie, jednak dla każdego z analizowanych rozpuszczalników charakterystyka tejże zależności jest odmienna. Spośród cieczy jonowych z kationem 1-metylopiperydoniowym w wodzie najlepiej rozpuszczają się związki zawierające do 10 atomów węgla w anionie (A1–A10).

Obecność kationu 1-metylo-4-piperydynoliowego umożliwia tworzenie większej liczby wiązań wodorowych, co umożliwia rozpuszczanie związków zawierających dłuższy łańcuch alkilowy – w wodzie dobrze rozpuszcza się nawet mirystynian 1-metylo-4-piperydynoliowy (B14). Dalsze wydłużanie łańcucha powoduje obniżenie powinowactwa do wody na tyle duże, że rozpuszczalność cieczy jonowych A12, A14, A16, A18, B16 i B18 znacząco się zmniejsza.

Tabela 2. Rozpuszczalność protonowych cieczy jonowych

| Symbol związku | Woda | Metanol | Octan etylu | Toluen | Symbol związku | Woda | Metanol | Octan etylu | Toluen |
|----------------|--------------------------------|---------|-------------|--------|----------------|--------------------------------|---------|-------------|--------|
| | wskaźnik polarności wg Snydera | | | | | wskaźnik polarności wg Snydera | | | |
| | 9,0 | 6,6 | 4,3 | 2,3 | | 9,0 | 6,6 | 4,3 | 2,3 |
| A1 | + ^a | + | - | - | B1 | + | + | - | - |
| A2 | + | + | - | - | B2 | + | + | ± | - |
| A3 | + | + | ± | - | B3 | + | + | + | ± |
| A4 | + | + | + | ± | B4 | + | + | + | ± |
| A5 | + | + | + | ± | B5 | + | + | + | ± |
| A6 | + | + | + | + | B6 | + | + | + | + |
| A7 | + | + | + | + | B7 | + | + | + | + |
| A8 | + | + | + | + | B8 | + | + | + | + |
| A9 | + | + | + | + | B9 | + | + | + | + |
| A10 | + | + | + | + | B10 | + | + | + | + |
| A12 | ± | + | + | + | B12 | + | + | + | + |
| A14 | - | + | + | + | B14 | + | + | ± | + |
| A16 | - | + | - | + | B16 | ± | + | - | + |
| A18 | - | + | - | + | B18 | - | + | - | + |

+ – związek dobrze rozpuszczalny, ± – związek średnio rozpuszczalny, „-” – związek trudno rozpuszczalny.

Dla toluenu zależność rozpuszczalności cieczy jonowych od długości podstawnika alkilowego jest odwrotna – nie rozpuszczają się w nim dobrze związki z obydwu szeregów zawierające w anionie mniej niż 6 atomów węgla. Wyniki badań rozpuszczalności cieczy jonowych w octanie etylu wskazują, że związki zawierające od 3–4 do 12–14 atomów węgla w łańcuchu alkilowym wykazują dobrą rozpuszczalność, słabo natomiast rozpuszczają się substancje zawierające w anionach podstawniki dłuższe lub krótsze. Metanol okazał się uniwersalnym rozpuszczalnikiem dla wszystkich zsyntezowanych cieczy jonowych – każdy związek wykazywał w tym alkoholu rozpuszczalność dobrą.

W kolejnych badaniach oznaczono podstawowe właściwości fizykochemiczne protonowych cieczy jonowych – gęstość oraz współczynnik refrakcji w temperaturze 20°C.

Wyznaczenie tych wielkości według przyjętych metod było możliwe wyłącznie dla substancji charakteryzujących się ciekłym stanem skupienia w temperaturze pomiaru i wystarczająco niską lepkością. Nie przeprowadzono zatem badań dla cieczy jonowych A1 i B1, które pomimo ciekłego stanu skupienia w temperaturze 20°C charakteryzowały się postacią mazistą, a także substancji stałych w temperaturze 20°C: A16, A18, B10, B12, B14, B16 i B18. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Przeprowadzone oznaczenia wykazały, że gęstość badanych substancji obniża się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w strukturze anionu. Analogiczne zjawisko zaobserwowano w szeregach homologicznych cieczy jonowych, które zawierały podstawnik alkilowy w strukturze kationu [5, 6]. Wartości gęstości dla zbadanych substancji mieściły się w zakresie od 0,9382 (A14) do 1,0904 g/cm⁻³ (A2), były zatem relatywnie zbliżone do gęstości wody.

Tabela 3. Gęstość i współczynnik refrakcji niskotemperaturowych cieczy jonowych w 20°C

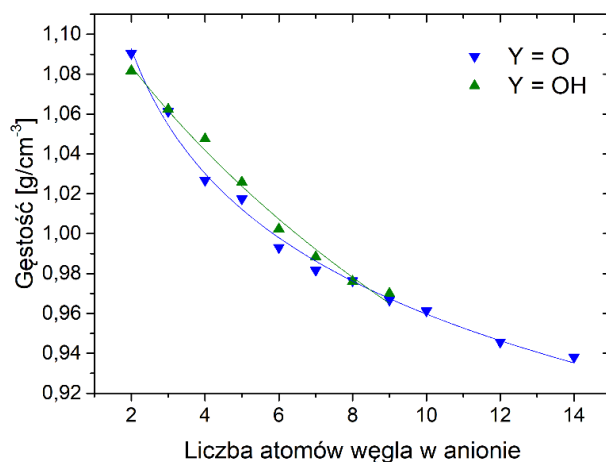
| Liczba atomów węgla w podstawniku alkilowym | Gęstość [g/cm ⁻³] | Współczynnik refrakcji | kation | |
|--|----------------------------------|---------------------------|--------|----------------|
| | | | A | B |
| | | | 2 | 1,0904 |
| 3 | 1,0613 | 1,0624 | 1,4601 | 1,4689 |
| 4 | 1,0268 | 1,0476 | 1,4584 | 1,4676 |
| 5 | 1,0175 | 1,0258 | 1,4562 | 1,4649 |
| 6 | 0,9931 | 1,0024 | 1,4557 | 1,4619 |
| 7 | 0,9818 | 0,9884 | 1,4560 | 1,4598 |
| 8 | 0,9764 | 0,9761 | 1,4572 | 1,4614 |
| 9 | 0,9667 | 0,9700 | 1,4566 | 1,4616 |
| 10 | 0,9613 | - ^a | 1,4581 | - ^a |
| 12 | 0,9456 | - ^a | 1,4582 | - ^a |
| 14 | 0,9382 | - ^a | 1,4591 | - ^a |

^a Substancja stała w temperaturze 20°C.

Należy również zauważyć, że różnice gęstości pomiędzy kolejnymi elementami szeregu homologicznego były największe dla substancji zawierających najkrótsze podstawniki alkilowe. Różnica gęstości pomiędzy A2 i A3 wynosiła 0,0291 g/cm⁻³, natomiast pomiędzy B2 i B3 – 0,0193 g/cm⁻³; dla porównania, gęstości związków A12 i A14 różnią się o 0,0074 g/cm⁻³. Na ryc. 3 przedstawiono zależność gęstości od liczby atomów węgla w anionie w obydwu szeregach homologicznych, a także rezultat aproksymacji tychże zależności do funkcji logarytmicznej o równaniu $y = a + b \cdot \ln(x + c)$. Wartości współczynników korelacji R² w obydwu przypadkach wynosiły około 0,99.

Rezultaty oznaczenia współczynnika refrakcji badanych substancji wskazują na występowanie odmiennego typu zależności pomiędzy wielkością parametru a liczbą atomów węgla w strukturze anionu. Parametr ten przyjmuje wartości od 1,4557 (A6) do 1,4732 (B2). Na początku szeregu homologicznego dla związków zawierających którykolwiek kation obserwuje się wyraźny spadek współczynnika załamania światła, co najprawdopodobniej związane jest ze zwiększeniem średnich odległości pomiędzy jonami w wyniku wpływu dłuższych podstawników alkilowych. Współczynnik refrakcji przyjmuje wartość minimalną dla cieczy jonowej zawierającej 6 (1,4557 dla substancji z kationem 1-metylo-4-piperidoniowym) lub 7 (1,4598 dla cieczy jonowych z kationem 1-metylo-4-piperidynoliowym) atomów węgla w anionie karboksylanowym, a wraz z dalszym wzrostem łańcucha alkilowego nieznacznie

wzrasta: do 1,4591 (A14) i 1,4616 (B9). Zjawisko wzrostu współczynnika refrakcji w wyniku wydłużania podstawnika może być związane ze zwiększeniem siły oddziaływań van der Waalsa pomiędzy długimi łańcuchami alkilowymi i ponownym zbliżeniem się do siebie jonów.



Ryc. 3. Zależność gęstości od liczby atomów węgla w anionie protonowej cieczy jonowej

Należy również zauważyć, że choć obecność grupy karbonylowej lub hydroksylowej w kationie nie wpływa znacząco na gęstość cieczy jonowych, ma wyraźny wpływ na wielkość współczynnika refrakcji. Jako że ugrupowania hydroksylowe są donorami wiązań wodorowych, średnia odległość pomiędzy jonami w związkach zawierających kation 1-metylo-4-piperydynoliowy może być mniejsza niż w przypadku substancji z kationem 1-metylo-4-piperydoniowym, co przekłada się na wzrost wartości współczynnika załamania światła.

Przeprowadzono również oznaczenie aktywności powierzchniowej roztworów wodnych wybranych protonowych cieczy jonowych. Wykonanie tych badań było zasadne dla substancji charakteryzujących się wystarczającą amfifilowością (długość podstawnika w anionie większa niż 7), a także dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Wartości charakterystyczne wynikające z analizy izoterm napięcia powierzchniowego roztworów wodnych 6 związków zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Aktywność powierzchniowa protonowych cieczy jonowych

| Symbol związku | CMC [mmol/dm ⁻³] | γ_{CMC} [mN/m] | Π_{CMC} [mN/m] | CA [°] |
|----------------|------------------------------|-----------------------|--------------------|--------|
| A8 | 78,31 | 22,1 | 50,0 | 19,0 |
| A10 | 8,50 | 22,0 | 50,1 | 11,2 |
| B8 | 121,51 | 27,9 | 44,2 | 46,4 |
| B10 | 34,71 | 26,8 | 45,3 | 41,9 |
| B12 | 7,56 | 23,1 | 49,0 | 31,1 |
| B14 | 3,90 | 20,9 | 51,2 | 19,6 |

Rezultaty badań aktywności powierzchniowej potwierdzają, że rodzaj kationu ma znaczący wpływ na wszystkie zbadane parametry powierzchniowe. Ciecze jonowe A8 i A10 charakteryzowały się niższymi wartościami CMC oraz napięcia powierzchniowego w stężeniu równym CMC niż ich odpowiedniki zawierające w kationie grupę hydroksylową

(B8 i B10). Zjawisko to może wynikać z wyższej hydrofobowości kationu 1-metylo-4-piperidynowego. Wprowadzenie anionu laurynianowego w związku B12 pozwala osiągnąć aktywność powierzchniową porównywalną do tej, którą charakteryzuje się substancja A10. Właściwości powierzchniowe syntezowanych cieczy jonowych z anionem karboksylanowym są zatem tym lepsze, im dłuższy jest podstawnik alkilowy w strukturze anionu. Należy również zaznaczyć, że zastosowanie otrzymanych związków w roli surfaktantów pozwala na obniżenie napięcia powierzchniowego wody do 20,9 mN/m, co jest wartością bardzo niską, niemożliwą do osiągnięcia dla wodnych roztworów większości znanych surfaktantów kationowych [6, 13–15].

Dodatek otrzymanych protonowych cieczy jonowych ma również wpływ na zwilżalność parafiny przez roztwory wodne tychże związków. W przypadku substancji zawierających kation 1-metylo-4-piperidynowy (B8–B14) wartości kąta zwilżania na parafinie wynoszą od 19,6 do 46,4° i wyraźnie maleją w miarę wydłużania podstawnika w anionie. Zastosowanie kationu 1-metylo-4-piperidynowego pozwala na uzyskanie jeszcze większej zwilżalności parafiny – wyznaczony kąt zwilżania dla roztworu A8 miał wartość 19,0°, natomiast dla A10 – 11,2°. Niższa hydrofobowość związków nieposiadających grupy hydroksylowej w kationie umożliwia znaczną zmianę właściwości roztworów wodnych.

WNIOSKI

W toku niniejszych badań otrzymano 28 protonowych cieczy jonowych, które zsyntezowano według znanej metody protonowania amin kwasami w rozpuszczalniku organicznym. Zastosowanie tej metody pozwoliło na uzyskanie wysokich wydajności reakcji sięgających 99%. Większość związków charakteryzowała się ciekłym stanem skupienia w temperaturze pokojowej. Analiza widm ^1H i ^{13}C NMR potwierdziła struktury otrzymanych związków, jak również fakt, że użyta w syntezach amina uległa protonacji.

Oznaczenie rozpuszczalności umożliwiło scharakteryzowanie powinowactwa badanych substancji do rozpuszczalników o zróżnicowanej polarności. Większość badanych cieczy jonowych rozpuszczała się w wodzie, włączając związki pochodzące od kwasów charakteryzujących się niskim powinowactwem do tego rozpuszczalnika. Łatwość rozpuszczania się cieczy jonowych w wodzie, octanie etylu i toluenie zależała głównie od długości podstawnika w anionie, a rodzaj kationu miał nieznaczny wpływ na powinowactwo do tych układów.

Gęstość badanych protonowych cieczy jonowych wykazuje zależność logarytmiczną od długości podstawnika alkilowego w strukturze anionu. Podobna właściwość charakteryzuje szeregi homologiczne cieczy jonowych zawierających podstawniki alkilowe w kationie [5, 6]. Można zatem stwierdzić, że rodzaj jonu, do którego przyłączony jest alkil, nie ma wpływu na charakterystykę gęstości cieczy jonowych w szeregu homologicznym.

Związki zawierające w anionie więcej niż 7 atomów węgla charakteryzowały się aktywnością powierzchniową, przy czym dla zbadanych związków właściwości powierzchniowe były tym lepsze, im dłuższy był podstawnik alkilowy w anionie. Obecność grupy ketonowej w kationie cieczy jonowych znacząco zwiększała hydrofobowość cieczy jonowej, dlatego też układy te charakteryzowały się lepszą aktywnością powierzchniową i niższym kątem zwilżania na parafinie niż ich odpowiedniki z kationem 1-metylo-4-piperidynowym.

PODZIĘKOWANIA

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

LITERATURA

- [1] Holbrey J.D., Seddon K. R. *Ionic Liquids. Clean Products and Processes* 1999, 1, 223–236.
- [2] Montalbán M.G., Collado-González M., Díaz-Bañós F.G., Villora G. Predicting density and refractive index of ionic liquids in progress and developments. W: Handy S. (ed.). *Ionic liquids*. InTech, 2017.
- [3] Pernak J., Sobaszekiewicz K., Mirska I. Anti-microbial activities of ionic liquids. *Green Chem.* 2003, 5, 52–56.
- [4] 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.* 2019, 276, 431–440.
- [5] Stachowiak W., Rzemieniecki T., Klejdysz T., Pernak J., Niemczak M. “Sweet” ionic liquids comprising the acesulfame anion – synthesis, physicochemical properties and antifeedant activity towards stored product insects. *New J. Chem.* 2020, 44, 7017–7028.
- [6] Niemczak M., Rzemieniecki T., Biedziak A., Marcinkowska K., Pernak J. Synthesis and structure-property relationships in herbicidal ionic liquids and their double salts. *ChemPlusChem* 2018, 83, 529–541.
- [7] Rzemieniecki T., Gwiazdowska D., Rybak K., Materna K., Juś K., Pernak J. Synthesis, properties, and antimicrobial activity of 1-alkyl-4-hydroxy-1-methylpiperidinium ionic liquids with mandelate anion. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 15053–15063.
- [8] Zhao B., Greiner L., Leitner W. Cellulose solubilities in carboxylate-based ionic liquids. *RSC Adv.* 2012, 2, 2476–2479.
- [9] 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* 2020, 25, 1691–1702.
- [10] Patai S. *Carboxylic acids and esters*. Wiley & Sons, 1969.
- [11] Vogel A.I., Furniss B.S. *Vogel’s textbook of practical organic chemistry*. Longman, 1984.
- [12] Yalkowsky S.H., Alantary D. Estimation of melting points of organics. *J. Pharm. Sci.* 2018, 107, 1211–1227.
- [13] Kumar S., Panigrahi P., Saw R.K., Mandal A. Interfacial interaction of cationic surfactants and its effect on wettability alteration of oil-wet carbonate rock. *Energ. Fuel.* 2016, 30, 2846–2857.
- [14] Phan C.M., Yusa S.-I., Honda T., Sharker K.K., Hyde A.E., Nguyen C.V. Micelle and surface tension of double-chain cationic surfactants. *ACS Omega* 2018, 3, 10907–10911.
- [15] Pisárčik M., Devínsky F. Surface tension study of cationic gemini surfactants binding to DNA. *Open Chem.* 2014, 12, 577–585.

Wpływ dodatku cukrów na właściwości materiałów węglowych do adsorpcji CO₂

Piotr Staciwa*

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

W dobie wzrastającej emisji CO₂ coraz bardziej pożądanym jest opracowanie efektywnego sposobu zmniejszenia stężenia tego gazu cieplarnianego w atmosferze. Obiecującą możliwością okazuje się zastosowanie mikroporowatych materiałów węglowych jako stałych adsorbentów. W pracy otrzymano i scharakteryzowano modyfikowane materiały węglowe na bazie żywicy rezorcynolowo-formaldehidowej. Modyfikację matrycy węglowej przeprowadzono za pomocą cukrów: glukozy, fruktozy, sorbitolu oraz skrobi. Aktywację chemiczną przeprowadzono za pomocą jednowodnego szczawianu potasu. Otrzymane materiały węglowe odznaczają się bardzo wysoką wartością adsorpcji CO₂, nawet 6,78 mmol/g w temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 1 bar.

WPROWADZENIE

W wyniku postępującego z roku na rok rozwoju przemysłu i transportu na świecie rośnie zapotrzebowanie na coraz większe dostawy energii. Szacuje się, że prawie 80% światowej emisji CO₂, głównego gazu cieplarnianego, jest spowodowane działalnością urbanistyczną człowieka [1]. Roczna emisja CO₂ wynikająca ze spalania paliw kopalnych na rok 2017 wynosiła ponad 37 mld ton [2]. Coraz więcej energii pozyskuje się z odnawialnych źródeł, jednakże głównym sposobem pozyskiwania energii jest spalanie paliw kopalnych. Minie wiele czasu, zanim produkcja energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych będzie miała znaczący udział na rynku. Według Międzynarodowej Agencji Energetycznej produkcja CO₂ do 2030 r. będzie się stale zwiększała (ryc. 1) [3].

Bezpośrednią konsekwencją emisji gazów cieplarnianych jest postępujący efekt cieplarniany. Padające promieniowanie słoneczne jest odbijane przez kulę ziemską w kierunku atmosfery. Część odbijanego promieniowania jest absorbowana przez znajdujące się w atmosferze gazy cieplarniane [4]. Efekt cieplarniany nie jest niepożądanym zjawiskiem. Bez niego naturalnie średnia temperatura powierzchni Ziemi byłaby niższa o około 30°C. Jednakże od czasu epoki przedindustrialnej emitowanie przez człowieka dużych ilości gazów cieplarnianych spowodowało podniesienie średniej temperatury na świecie o 1°C [5].

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



Ryc. 1. Wykres przedstawiający zmianę światowej produkcji CO₂ w latach 1850–2030 [3]

Ze względu na wzrastające zagrożenie katastrofy ekologicznej trwają prace nad sposobem pozwalającym na zredukowanie ilości emitowanego do atmosfery CO₂. W ostatnich latach zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania środowiska naukowego tematem emisji CO₂ [6]. Obecnie na skalę przemysłową stosuje się absorpcję CO₂ w ciekłych aminach, jest to jednak proces nieprzyjazny dla środowiska, który wymaga znacznych nakładów energii. Ponadto stosowanie ciekłych amin powoduje korozję aparatury [7]. Alternatywną metodą pozwalającą na ograniczenie emisji gazów cieplarnianych jest adsorpcja na porowatych ciałach stałych. Metoda ta dopiero się rozwija, jednak liczne badania wskazują, iż ma ona znaczny potencjał i w przyszłości może odegrać kluczową rolę w procesie ograniczania emisji gazów cieplarnianych. Adsorpcja fizyczna polega na oddziaływaniach sił van der Waalsa między zaadsorbowaną cząsteczką gazu a powierzchnią adsorbentu [8].

Dobry adsorbent CO₂ musi spełniać następujące warunki: rozwinięta powierzchnia właściwa, znaczna porowatość, nietoksyczność, możliwość regeneracji. W roli adsorbentów stałych wykorzystywano wiele materiałów, mianowicie: zeolity [9], krzemionkę [10], związki metaloorganiczne [11], polimery [12, 13] oraz materiały węglowe. Te ostatnie przykuwają szczególną uwagę ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą i mikroporowatość, odporność chemiczną i termiczną, możliwość regeneracji oraz niski koszt wytwarzania. Dodatkową zaletą materiałów węglowych jest możliwość przeprowadzenia aktywacji zarówno chemicznej, jak i fizycznej w celu zwiększenia powierzchni właściwej końcowego produktu. Aktywacja chemiczna polega na karbonizacji materiału węglowego w obecności kwasów, mocnych zasad lub soli [14]. Natomiast aktywacja fizyczna polega na poddaniu materiału działaniu wysokich temperatur w atmosferze gazów utleniających [15].

W 2015 r. rynek węgla aktywnego wyceniono na 4,74 mld USD. Szacuje się iż do 2021 r. jego wartość wzrośnie do 8,12 mld USD [16]. Materiały węglowe w postaci węgla aktywnego są stosowane w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym, petrochemicznym czy samochodowym [17].

Popularnym prekursorem do otrzymywania węgla aktywnego jest biomasa [18–20]. Główną zaletą biomasy jest jej dostępność i niska cena, jednakże w surowcach tych jest dużo zanieczyszczeń. W zależności od stosowanego źródła węgla uzyskuje się materiał o różnych właściwościach. Istnieje także problem z uzyskaniem powtarzalnego produktu.

Sfery węglowe są jednym z najbardziej obiecujących materiałów węglowych charakteryzujących się jednocześnie wysoką monodispersyjnością oraz bardzo dobrymi właściwościami adsorpcyjnymi. Wyróżnia się wiele metod produkcji sfer węglowych, zależnie od stanu skupienia prekursora węgla. Metody te dzielą się na wysoko- i niskotemperaturowe.

Do metod wysokotemperaturowych zaliczyć można:

1. Wyładowanie łukowe – generowana między elektrodami plazma o wysokiej temperaturze powoduje sublimację anody, która stanowi prekursor węglowy. Produkt węglowy przenosi się w kierunku katody, gdzie krystalizuje w postaci sfer węglowych. Proces może być prowadzony zarówno w atmosferze gazu, jak i cieczy [21, 22].
2. Ablację laserową – produkcja sfer węglowych polega na odparowaniu stałego źródła węgla za pomocą wiązki lasera i kondensacji produktu na ściankach reaktora. Proces ten prowadzony jest w atmosferze gazu obojętnego i katalizatora metalicznego [23].
3. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej – metoda polega na wprowadzeniu do reaktora gazowego źródła węgla. W wyniku termicznego rozkładu źródło węgla ulega rozkładowi, a stały produkt węglowy osiada na ściankach reaktora. W celu dostosowania właściwości produktu często proces prowadzi się pod obniżonym ciśnieniem i w obecności gazów obojętnych [24].

Metody niskotemperaturowe są znacznie mniej energochłonne i polegają na obróbce termicznej roztworów prekursorów węgla. Wyróżnić tutaj można metodę hydrotermalną i sonifikację. Metoda hydrotermalna polega na poddaniu roztworu prekursora węgla obróbce ciśnieniowej. Proces zwykle jest prowadzony w autoklawie [25]. Zastosowanie reaktora mikrofalowego pozwala na skrócenie czasu reakcji [26]. Sonifikacja natomiast polega na poddaniu mieszaniny reakcyjnej działaniu ultradźwięków. W powstających pęcherzykach następuje lokalny wzrost ciśnienia i temperatury [27]. Liczne publikacje dowodzą, iż żywice są bardzo dobrym prekursorem do otrzymania wydajnych adsorbentów węglowych za pomocą metody hydrotermalnej [28–30]. Zastosowanie żywic pozwala na otrzymanie materiału jednolitego w bardzo małej skali. Mikroporowate sfery węglowe można otrzymywać sposobami wysoko- oraz niskotemperaturowymi. Dodatkowo dzięki stopniowej polikondensacji możliwe jest wbudowanie odpowiedniego modyfikatora w matrycę węglową.

W obecnej pracy zastosowano dwa rodzaje źródła węgla: żywicę rezorcynolowo-formaldehydową oraz cukry, które są podstawowymi składnikami biomasy. Podjęto próbę połączenia dwóch rodzajów prekursorów, co umożliwi uzyskanie jednolitego produktu o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów. Zastosowane zostały cukry proste, a mianowicie: glukoza, fruktoza i sorbitol, a także cukier złożony, skrobia.

MATERIAŁY I METODY

W pracy przeprowadzono modyfikację matrycy węglowej na bazie żywicy rezorcynolowo-formaldehdowej za pomocą dodatkowego źródła węgla, jakim były cukry. Syntezę przeprowadzono za pomocą zmodyfikowanej metody Stöbera.

Do przygotowanej mieszanki 60 ml wody destylowanej i 24 ml etanolu dodano 0,6 g rezorcyny oraz odpowiednią ilość modyfikatora, tak aby stosunek atomów węgla z rezorcyny do atomów węgla z cukru wynosił 1 : 1. Następnie wprowadzono do układu aktywator w takiej ilości, aby stosunek atomów potasu z szczawianu potasu do atomów węgla z rezorcyny wynosił 7 : 1. Po rozpuszczeniu modyfikatora wprowadzono do układu 0,9 ml formaldehydu, a następnie mieszano układ na mieszadle magnetycznym przez 24 h. Po tym czasie układ został wprowadzony do teflonowego naczynia i przeprowadzono reakcję na reaktorze mikrofalowym w ciągu 15 min. Otrzymany produkt został wysuszony w 80°C w ciągu 48 h i skarbonizowany w 700°C w atmosferze argonu z następującym narostem temperatury: 1°C/min do 350°C i 2 h w tej temperaturze, następnie 1°C/min do 700°C i 2 h w tej temperaturze. Produkt został przemyty wodą destylowaną i wysuszony.

W celu określenia morfologii otrzymanych próbek wykonano zdjęcia SEM (Ultra-High Resolution Field Emission Scanning Electron Microscope Hitachi SU8020). Charakterystyki powierzchni właściwej dokonano za pomocą analizy BET poprzez niskotemperaturową adsorpcję fizyczną azotu w temperaturze -196°C. Badanie adsorpcji CO₂ przeprowadzono w warunkach ciśnienia 1 bar i temperatury 0°C. Rozkład objętości porów wyznaczono z izotermi adsorpcji CO₂ w temperaturze 0°C za pomocą teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT).

WYNIKI I DISKUSJA

W tabeli 1 przedstawiono zestawienie właściwości fizykochemicznych badanych materiałów. Próbka referencyjna, niemodyfikowana cukrami, wykazała najniższe wartości zarówno powierzchni właściwej (645 m²/g), jak i zaadsorbowanego CO₂ (5,15 mmol/g). Modyfikacja cukrami spowodowała, że we wszystkich otrzymanych materiałach wartości powierzchni właściwej i adsorpcji CO₂ były wyższe. Próbki modyfikowane zarówno fruktozą, jak i glukozą wykazywały bardzo zbliżone wartości powierzchni właściwej, jednakże zdolność adsorpcyjna próbki modyfikowanej glukozą była znacznie wyższa. Najniższymi wartościami zarówno powierzchni właściwej, jak i adsorpcji charakteryzowała się próbka modyfikowana skrobią. Warto zauważyć, iż dla próbek modyfikowanych glukozą i fruktozą niemal dwukrotne zwiększenie powierzchni właściwej nie spowodowało analogicznego podniesienia wartości zaadsorbowanego CO₂. Największą wartość całkowitej objętości porów wykazała próbka modyfikowana fruktozą, nie wykazywała ona jednak największych zdolności adsorpcyjnych. W procesie efektywnej adsorpcji dużą rolę odgrywa nie tyle całkowita objętość porów, ile rodzaj i rozmiar porów, jakie ma próbka.

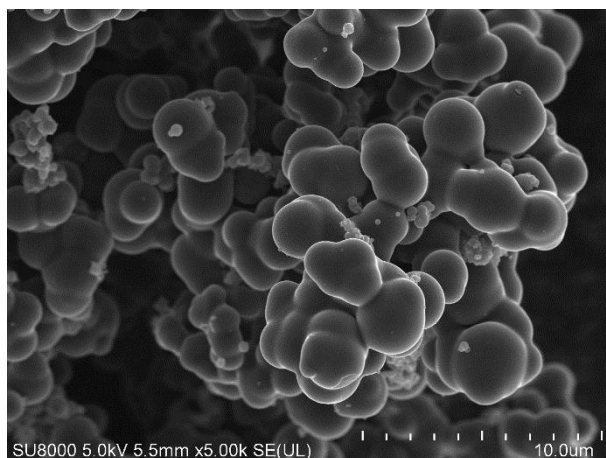
Morfologię otrzymanych próbek zbadano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Próbka niemodyfikowana cukrami, widoczna na ryc. 2, wykazywała duży rozrzut średnicy sfer węglowych. Jak widać na ryc. 3, zastosowanie glukozy pozwoliło na ujednolicenie średnicy otrzymanych sfer. Dla próbek modyfikowanych fruktozą oraz

sorbitolem otrzymane zostały sferyczne kształty o najmniejszej średnicy i niewielkim rozrzucie średnicy. Dodatkowo w próbce modyfikowanej sorbitolem (ryc. 5) zaobserwowano struktury grafitowe, co może świadczyć o niedostatecznym wbudowaniu się cząsteczek sorbitolu w matrycę węglową.

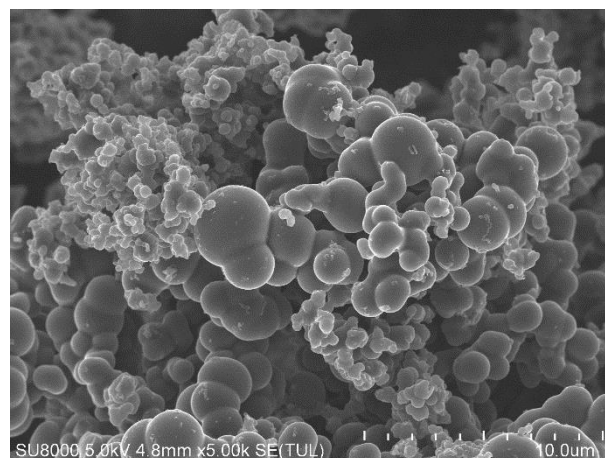
Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych materiałów

| Próbka | S _{BET} [m ² /g] | Całkowita objętość porów [cm ³ /g] | Adsorpcja CO ₂ w 0°C [mmol/g] |
|---------------|--------------------------------------|---|--|
| 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 | 0,48 | 5,60 |

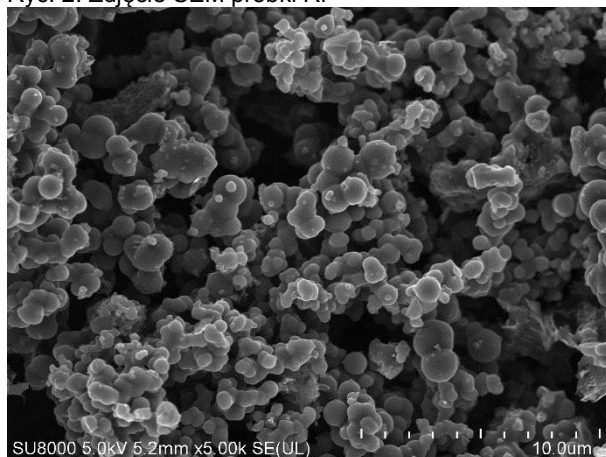
Na ryc. 6 przedstawiono morfologię próbki modyfikowanej skrobią. Wskutek polimerowej budowy skrobi swobodna polikondensacja została utrudniona. Niemniej jednak otrzymany został również bardzo porowaty materiał mający liczne makropory.



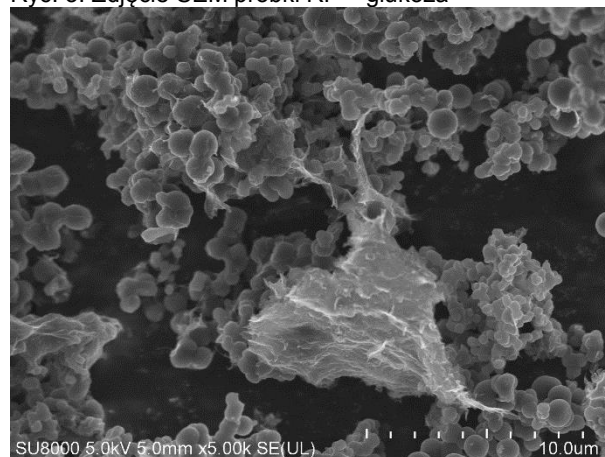
Ryc. 2. Zdjęcie SEM próbki RF



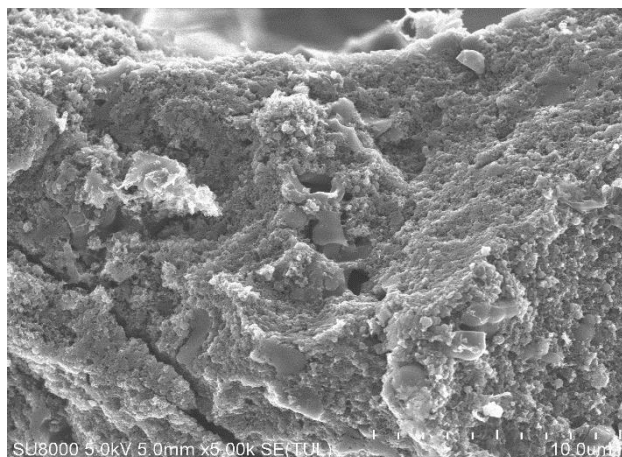
Ryc. 3. Zdjęcie SEM próbki RF + glukoza



Ryc. 4. Zdjęcie SEM próbki RF + fruktoza

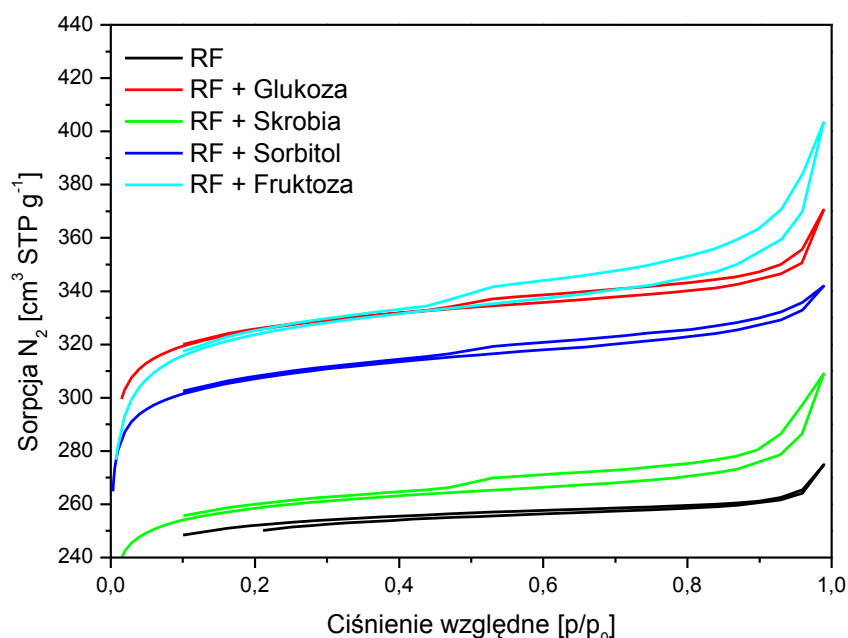


Ryc. 5. Zdjęcie SEM próbki RF+ sorbitol



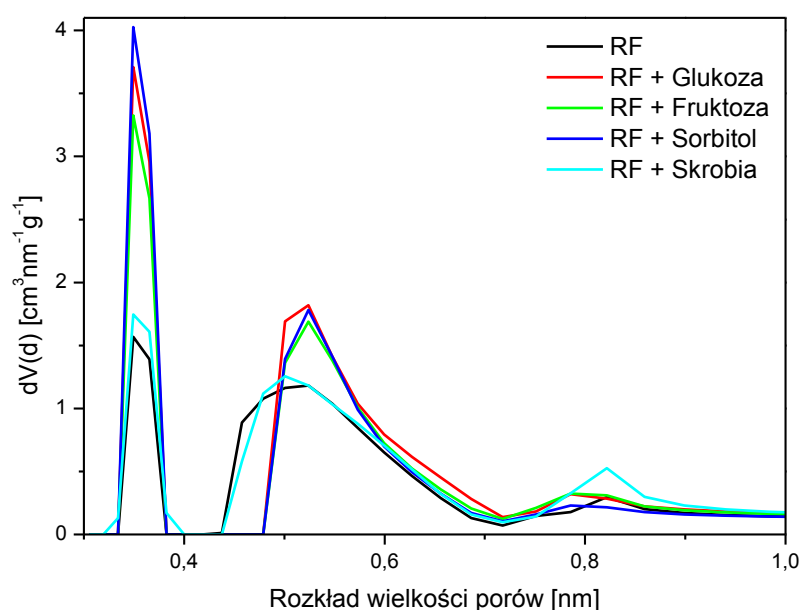
Ryc. 6. Zdjęcie SEM próbki RF + skrobia

Na ryc. 7 pokazano izotermy adsorpcji azotu w temperaturze -196°C . Wszystkie izotermy są izotermami I typu, charakterystycznymi dla materiału mikroporowatego [31]. Dla próbek modyfikowanych cukrami ostatnie punkty adsorpcji występują w dość wysokich wartościach, co świadczy o obecności mezoporów w materiałach. Jedynie próbka niemodyfikowana cukrami, RF, wykazuje minimalną pętlę histerezy. Pętle histerezy obecne w izotermach pozostałych próbek rozpoczynają się od wartości ciśnienia względnego 0,4. Przebieg pętli histerezy wskazuje na typ H4. Występowanie tego typu pętli świadczy o obecności porów szczelinowych w materiale [32]. W procesie adsorpcji CO_2 pory tego typu są szczególnie preferowane. Pory typu szczelinowego wykazują znacznie większy potencjał sił van der Waalsa, co przekłada się na większą gęstość adsorpcji [33].



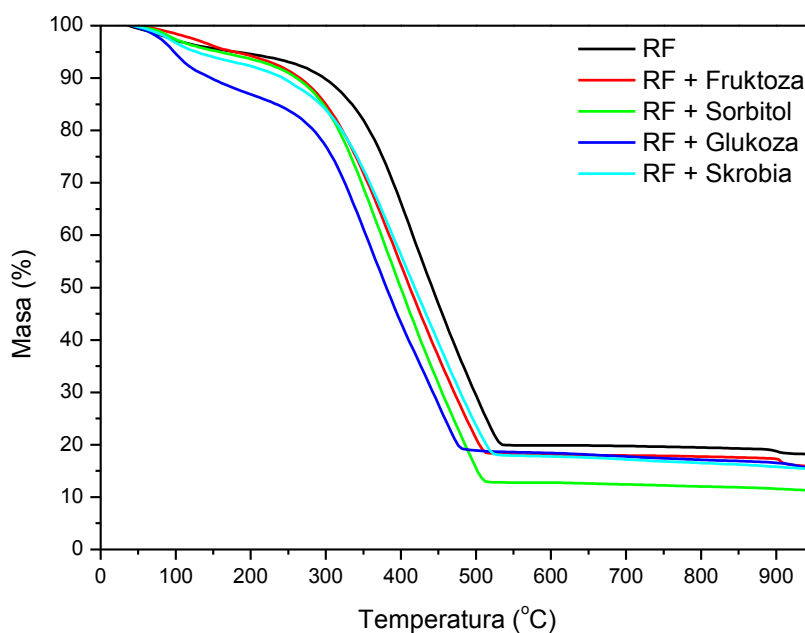
Ryc. 7. Izotermy adsorpcji azotu otrzymanych próbek

Na ryc. 8 przedstawiono rozkłady wielkości porów dla badanych próbek. Liczne publikacje dowodzą, iż na efektywną adsorpcję CO₂ wpływ ma przede wszystkim obecność mikroporów, o wielkości poniżej 2 nm [34–36]. Warto zauważyć, iż istnieje wyraźna analogia między rozkładem wielkości porów dla danej próbki a wartością zaadsorbowanego CO₂. Próbki charakteryzujące się dużym udziałem mikroporów o rozmiarze 0,3 oraz 0,5 nm wykazywały również wysoką adsorpcję CO₂, nawet 6,78 mmol/g dla próbki modyfikowanej glukozą. Natomiast próbka niemodyfikowana oraz modyfikowana skrobią odznaczały się znacznie niższym udziałem mikroporów o tych rozmiarach, co przełożyło się na niższą wartość zaadsorbowanego CO₂ (odpowiednio 5,15 i 5,60 mmol/g). Na tej podstawie można stwierdzić, że na efektywną adsorpcję CO₂ w warunkach ciśnienia 1 bar i temperatury 0°C decydujący wpływ ma obecność porów o wielkości 0,3 i 0,5 nm.



Ryc. 8. Wykres porowatości otrzymanych materiałów

W celu określenia stabilności termicznej próbek poddano je analizie termogravimetrycznej (ryc. 9). Wyróżnić można trzy etapy rozkładu termicznego. Początkowy ubytek masy, do 150°C, następuje w wyniku odparowania wilgoci. W przedziale temperatur 150–300°C prawdopodobnie następuje rozkład grup funkcyjnych na powierzchni materiału węglowego. Ostatnim etapem jest rozkład matrycy węglowej w przedziale temperatur 300–550°C, gdzie obserwowany jest najwyższy ubytek masy. Największą stabilnością termiczną oraz najwyższym stopniem grafityzacji charakteryzuje się próbka niemodyfikowana cukrami. Modyfikacja cukrami powoduje, że rozkład szkieletu węglowego rozpoczyna się wcześniej, co może również świadczyć o obecności większej ilości grup funkcyjnych na powierzchni modyfikowanych materiałów. Próbka z dodatkiem glukozy charakteryzuje się najmniejszą trwałością termiczną.



Ryc. 9. Wykres przedstawiający stabilność termiczną badanych próbek

PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano i scharakteryzowano mikroporowate materiały węglowe o bardzo dobrych właściwościach adsorpcyjnych w stosunku do CO_2 . Prekursorem węgla była zarówno żywica rezorcynolowo-formaldehydowa, jak i odpowiedni cukier. Aktywację chemiczną przeprowadzono jednowodnym szczawianem potasu. Wykazano, iż zastosowanie dodatkowego źródła węgla w postaci odpowiedniego cukru skutkowało znacznym zwiększeniem powierzchni właściwej w stosunku do próbki niemodyfikowanej. W wyniku modyfikacji cukrami otrzymano materiały o znacznie większym udziale mikroporów. Pętle histerezy izoterm adsorpcji materiałów świadczą, iż materiał ma znaczny udział porów typu szczelinowego, w których ze względu na większy potencjał sił van der Waalsa adsorpcja CO_2 przebiega znacznie efektywniej. Próbkę modyfikowaną cukrami wykazywały obniżoną wytrzymałość termiczną, co prawdopodobnie świadczy o zwiększeniu ilości grup funkcyjnych na powierzchni tych materiałów.

PODZIĘKOWANIE

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

LITERATURA

- [1] Heede R. Tracing anthropogenic carbon dioxide and methane emissions to fossil fuel and cement producers, 1854–2010. *Clim. Change*. 2014, 122, 229–241.
- [2] Muntean M., Guizzardi D., Schaaf E., Crippa M., Solazzo E., Olivier J.G., Vignati E. Fossil CO₂ emissions of all world countries. Joint Reseach Centre, 2018.
- [3] Agbulut U, Ergun A. The history of greenhouse gas emissions and relation with the nuclear energy policy for Turkey. *Int. J. Amb. Ener.* 2019, 1–9.
- [4] Latake P.T., Pawar P. The greenhouse effect and its impacts on environment. *Int. J. Innov. Res. Creat. Technol.* 2015, 1, 333–337.
- [5] Hawkins E., Ortega P., Suckling E., Schurer A., Hegerl G., Jones P., Joshi M., Osborn T. J., Masson-Delmotte V., Mignot J., Thorne P., Van Oldenborgh G.J. Estimating changes in global temperature since the preindustrial period. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 2017, 98, 1841–1856.
- [6] Abeydeera L.H., Mesthrige J.W., Samarasinghalage T.I. Global research on carbon emissions: A scientometric review. *Sustain.* 2019, 11, 1–25.
- [7] Veawab A., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Corrosion behavior of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 38, 3917–3924.
- [8] Paderewski M. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. *Inż. Chem.* 1999, 308.
- [9] Hauchhum L., Mahanta P. Carbon dioxide adsorption on zeolites and activated carbon by pressure swing adsorption in a fixed bed. *Int. J. Energy Environ. Eng.* 2014, 5, 349–356.
- [10] Lu C., Bai H., Su F., Chen W., Hwang J.F., Lee H.H. Adsorption of carbon dioxide from gas streams via mesoporous spherical-silica particles. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 2010, 60, 489–496.
- [11] Li J. R., Ma Y., McCarthy M.C., Sculley J., Yu J., Jeong H.K., Balbuena P.B., Zhou H.C., Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 1791–1823.
- [12] Czepirski L., Szczurowski J., Bałys M., Ciesińska W., Makomaski G., Zieliński J., Pore structure of activated carbons from waste polymers. *Inż. Ochr. Środ.* 2013, 16, 353–359.
- [13] 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. Manag.* 2016, 181, 522–535.
- [14] Musa M.S., Sanagi M.M., Nur H., Wan Ibrahim W.A. Understanding pore formation and structural deformation in carbon spheres during KOH activation. *Sains Malaysiana.* 2015, 44, 613–618.
- [15] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Activated carbon spheres for CO₂ adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 1849–1855.
- [16] <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/activated-carbon.asp> (dostęp: 14.05.2020).
- [17] Tadda M.A., Ahsan A., Shitu A., ElSergany M., Arunkumar T., Jose B., Razzaque M.A., Nik Daud N.N. A review on activated carbon: Process, application and prospects. *J. Adv. Civ. Eng. Pract. Res.* 2016, 2, 7–13.
- [18] Szymańska A., Skoczek A., Przepiórski J. Activated carbons from common nettle as potential adsorbents for CO₂ capture. *Pol. J. Chem. Ing.* 2019, 21, 59–66
- [19] Li Y., Xu R., Wang B., Wei J., Wang L., Shen M., Yang J. Enhanced N-doped porous carbon derived from KOH-activated waste wool: A promising material for selective adsorption of CO₂/CH₄ and CH₄/N₂. *Nanomaterials.* 2019, 9, 266.
- [20] Fiuza-Jr R.A., Andrade R.C., Andrade H.M. CO₂ capture on KOH-activated carbons derived from yellow mombin fruit stones. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016, 4, 4229–4236.

- [21] Sano N., Wang H., Chhowalla M., Alexandrou I. Synthesis of carbon 'onions' in water. *Nature*. 2001, 414, 506–507.
- [22] Qiao W.M., Song Y., Lim S.Y., Hong S.H., Yoon S.H., Mochida I., Imaoka T. Carbon nanospheres produced in an arc-discharge process. *Carbon N.Y.* 2006, 44, 187–190.
- [23] Bystrzejewski M., Lange H., Huczko A., Baranowski P., Hübers H.W., Gemming T., Pichler T., Büchner B., Rummeli M.H. One-step catalyst-free generation of carbon nanospheres via laser-induced pyrolysis of anthracene. *J. Solid State Chem.* 2008, 181, 2796–2803.
- [24] Serp P., Feurer R., Kalck P., Kihn Y., Faria J.L., Figueiredo J.L. A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres. *Carbon N.Y.* 2001, 39, 621–626.
- [25] Wang Q., Li H., Chen L., Huang X. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon N.Y.* 2001, 39, 2211–2214.
- [26] Sibera D., Narkiewicz U., Kapica J., Serafin J., Michalkiewicz B., Wróbel R.J., Morawski A.W. Preparation and characterisation of carbon spheres for carbon dioxide capture. *J. Porous Mater.* 2018, 0, 1–9.
- [27] Pol V.G., Shrestha L.K., Ariga K. Tunable, functional carbon spheres derived from rapid synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014, 6, 10649–10655.
- [28] Staciwa P., Narkiewicz U., Sibera D., Moszyński D.R., Wróbel R.J., Cormia R.D. Carbon spheres as CO₂ sorbents. *Appl. Sci.* 2019, 9, 3349–3369.
- [29] Choma J., Kloske M., Dziura A., Stachurska K., Jaroniec M. Preparation and studies of adsorption properties of microporous carbon spheres. *Eng. Prot. Environ.* 2016, 19, 169–182.
- [30] Ludwinowicz J., Jaroniec M. Potassium salt-assisted synthesis of highly microporous carbon spheres for CO₂ adsorption. *Carbon N.Y.* 2015, 82, 297–303.
- [31] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.
- [32] Stafford K, Sing W. Reporting physisorption data for gas. Solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1982, 2201–2218.
- [33] Chen L., Watanabe T., Kanoh H., Hata K., Ohba T. Cooperative CO₂ adsorption promotes high CO₂ adsorption density over wide optimal nanopore range. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2018, 36, 625–639.
- [34] Presser V., McDonough J., Yeon S. H., Gogotsi Y. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3059–3066.
- [35] Yin G., Liu Z., Liu Q., Wu W. The role of different properties of activated carbon in CO₂ adsorption. *Chem. Eng. J.* 2013, 230, 133–140.
- [36] Hu X., Radosz M., Cychosz K.A., Thommes M. CO₂-filling capacity and selectivity of carbon nanopores: Synthesis, texture, and pore-size distribution from quenched-solid density functional theory (QSDFT). *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 7068–7074.

Badanie procesu sorpcji w polimerach biodegradowalnych

Dominika Szotta*, Elwira K. Wróblewska

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

W pracy przedstawiono wyniki badań procesu sorpcji dimetylosulfotlenku (DMSO) i jego 70-procentowego wodnego roztworu w polimerach biodegradowalnych. Do badań wybrano polilaktyd (PLA) oraz poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4-butylenu) – PBAT. Pomiarów prowadzono w temperaturze 40°C w czasie 10 dni, a postęp procesu kontrolowano w stałych odstępach czasowych – co 24 h. Na podstawie uzyskanych metodą grawimetryczną wyników określono przyrost masy oraz wyznaczono parametr spęcznienia S_r i molowy wychwył rozpuszczalnika Q_t . Na tej podstawie wykreślono krzywe sorpcji dla każdego z polimerów i opisano jej charakter.

WPROWADZENIE

Współcześnie wiele uwagi poświęca się badaniom nad polimerami przyjaznymi środowisku, które ulegają naturalnej, wywołanej przez aktywność biologiczną degradacji. Właściwość ta jest ściśle powiązana ze składem chemicznym oraz budową wewnętrzną tworzywa i nie zależy od źródła jego pochodzenia – czynnika, na podstawie którego prowadzi się m.in. ich klasyfikację. Wyróżnia się polimery otrzymywane: z biomasy (polisacharydy, białka, polipeptydy, polinukleotydy, np. skrobia), przy pomocy mikroorganizmów, w tym genetycznie modyfikowanych bakterii (np. ksantan, polihydroksymaślan – PHB, celuloza bakteryjna), przez konwencjonalną syntezę biopochodnych monomerów (np. polilaktyd – PLA) lub z produktów petrochemicznych (np. PBAT) [1–4].

Biodegradowalność i biokompatybilność tych tworzyw to dwie bardzo specyficzne cechy dające wielu produktom dodatkową wartość, a tym samym optymalizujące je dla różnych obszarów zastosowań. Właśnie dzięki takim specyficznym właściwościom tworzywa te znalazły zastosowanie w medycynie. Wykorzystuje się je przede wszystkim w chirurgii, ortopedii, inżynierii tkankowej oraz w projektowaniu leków o kontrolowanym systemie dostarczania (ang. *drug delivery systems*, DDS). Ostatnia z wymienionych dyscyplin polega na wykorzystaniu biopolimerów jako nośnika substancji aktywnej, który pozwala na jej uwalnianie w różnych okresach czasu. Metoda pozwala na przedłużone podawanie w sposób kontrolowany wielu środków medycznych, jak np.: środki antykoncepcyjne, szczepionki i miejscowe środki znieczulające [5–7].

Zastosowanie polimerów biodegradowalnych zależy nie tylko od ich różnorodnych właściwości, ale też od ściśle powiązanych procesów fizykochemicznych. Szeroko prowadzone są badania dotyczące charakterystyki transportu układów makromolekularnych

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

pod kątem ich zastosowania m.in. w procesach separacji membranowej, konstrukcji zbiorników na rozpuszczalniki, perwaporatorów i systemów o kontrolowanym uwalnianiu. Transport masy substancji przez strukturę tworzywa odbywa się w 3 etapach: sorpcji, dyfuzji, a następnie resorpcji [8, 9]. Procesy te zależą od kilku czynników, takich jak: struktura polimeru, gęstość sieciowania, stopień krystaliczności, charakter i wielkość cząsteczek penetrujących oraz temperatura prowadzenia procesu. Transport masy przez niejednorodną matrycę polimerową jest ściśle zależny od ułożenia łańcuchów polimerowych. Ponadto polimery stosunkowo łatwo ulegają pęcznieniu spowodowanemu przez absorpcję rozpuszczalnika. Próbką pozostaje w stanie spęcznionym, nawet po całkowitym odparowaniu rozpuszczalnika. Resorpcja spęcznionego, a następnie wysuszonego polimeru jest znacznie szybsza – pozostaje widoczna różnica pomiędzy spęcznionym a oryginalnym polimerem, co oznacza, że przenikający rozpuszczalnik w sposób istotny zmienia mikrostrukturę tworzywa [10]. Badania nad biodegradowalnymi materiałami polimerowymi są niezmiernie istotne dla ludzi, gospodarki oraz środowiska. Praca nad tymi tworzywami oraz badanie ich w różnych warunkach pozwala na coraz lepsze poznawanie właściwości tych tworzyw, co przekłada się na ich odpowiednie zastosowanie, czy też ich modyfikacje. Z punktu widzenia zastosowań medycznych zachowanie się polimerów pod wpływem różnych czynników środowiskowych jest istotnym problemem zarówno ze względu na ich wytrzymałość i stabilność chemiczną, jak i wspomnianą biokompatybilność i kontrolowany rozkład biologiczny z wytworzeniem bezpiecznych, a przede wszystkim niezagrażających życiu i zdrowiu produktów. Wśród czynników tych wymienić można temperaturę, wilgotność, pH, obecność rozpuszczalników [11].

Celem przeprowadzonych badań była ocena oraz porównanie procesu sorpcji DMSO oraz jego 70-procentowego roztworu w dwóch polimerach biodegradowalnych – szeroko już stosowanego PLA oraz znajdującego coraz większe zainteresowanie PBAT. Ponadto warto podkreślić, iż w badanym przypadku istotną rolę odgrywa stosowany w badaniach rozpuszczalnik – DMSO, wykazujący aktywność farmakologiczną, również w postaci wodnego 70-procentowego roztworu.

SORPCJA

Proces sorpcji polega na pochłanianiu danej substancji (gazów, par cieczy oraz ciał rozpuszczonych w cieczach) nazywanej sorbatem przez ciała porowate zwane sorbentem. Sorpcja jest wspólną nazwą dla zjawisk adsorpcji i absorpcji. Adsorpcja to wszystkie zjawiska fizyczne i chemiczne, w których cząsteczki jednej substancji przyłączają się do powierzchni drugiej. Można podzielić ją na adsorpcję fizyczną, uwzględniającą przyciąganie cząsteczek do powierzchni przez siły van der Waalsa, tworzących warstwę homo- lub heterogeniczną (proces odwracalny), oraz adsorpcję chemiczną (chemisorpcję), która uwzględnia wiązania chemiczne, najczęściej kowalencyjne, tworzące jednowarstwowe pokrycie pomiędzy adsorbentem a powierzchnią adsorbentu (proces nieodwracalny). Z kolei absorpcja sprowadza się do pochłaniania absorbentu w całej objętości absorbentu [10, 12–15].

Zależność ilościową zatrzymania bądź uwolnienia sorbatu na sorbencie, w stałej temperaturze, określa się izotermą sorpcji. Stężenie wchłoniętych w matrycy składników

opisuje się jako funkcję ciśnienia cząstkowego, lotności lub aktywności w płynnej mieszaninie, w zależności od właściwości przetwarzanej fazy płynnej. Funkcja ta najczęściej wyrażona jest jako stężenie sorbatu pozostałego na sorbencie q od stężenia C pozostałego w roztworze sorbatu, odnoszącego się do pewnych warunków eksperymentalnych – najczęściej temperatury [16, 17]:

$$q = f(C) \quad (1)$$

Celem niniejszej pracy jest ocena procesu sorpcji rozpuszczalników w wybranych polimerach biodegradowalnych w zależności od czasu trwania procesu oraz rodzaju użytego rozpuszczalnika. Uzyskane wyniki posłużą do wyliczenia parametru spęcznienia i ilościowej interpretacji tego zjawiska. Ponadto dla pomiarów z wykorzystaniem DMSO możliwe będzie także określenie molowego wychwytu rozpuszczalnika Q_t , określającego absorpcję rozpuszczalnika przez tworzywo. Wyniki przedstawione w niniejszej publikacji są częścią prowadzonych badań, mających na celu wskazanie możliwości nowych zastosowań wybranych polimerów biodegradowalnych oraz ocenę wpływu różnorodnych czynników na ich właściwości. Otrzymane tym sposobem dane mogą dostarczyć nowych informacji nie tylko na temat charakteru procesu sorpcji oraz różnorodnych oddziaływań pomiędzy polimerem a rozpuszczalnikiem. Dzięki tej wiedzy możliwa staje się dalsza modyfikacja niektórych właściwości polimeru i ich optymalizacja do wymagań, jakie stawiają różne medyczne aplikacje.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Tworzywa

Do badań wykorzystano dwa polimery biodegradowalne w postaci granulatu – polilaktyd (PLA) produkowany przez NatureWorks® pod nazwą handlową PLA Polymer 4042D oraz poli(adypinian 1,4-butylenu-co-tereftalan 1,4-butylenu) – PBAT z firmy BASF pod nazwą handlową Ecoflex®. Handlową formę PLA tworzy mieszanina racemiczna o stosunku enancjomeru L : D od 24,1 do 30 : 1 oraz stosunku sprężystości od 2,5 : 1 do 3 : 1.

Ze względu na szeroki wachlarz właściwości PLA ma on wiele zastosowań. Jednym z zasadniczych jego przeznaczeń jest wykorzystanie go m.in. do produkcji materiałów opakowaniowych, elementów wykorzystywanych w druku 3D, włókien i tkanin nietkanych oraz produktów higieny kobiecej. Drugim istotnym aspektem zastosowań tego poliestru jest wykorzystanie go w medycynie i farmacji (implanty, stenty, skafoldy, nanowłókna, mikro- i nanocząstki, proleki, hydrożele, filmy). Właściwości polilaktydu w dużej mierze są uzależnione od zawartości poszczególnych monomerów (kwasów D- i L-mlekowego), temperatury obróbki i masy cząsteczkowej. Występuje on jako polimerowa helisa, a ze względu na stereo mikrostrukturę jego czyste formy (L-laktyd oraz D-laktyd) są półkryształiczne. Zdolność do krystalizacji tych tworzyw maleje wraz ze stereoregularnością łańcucha, dlatego krystalizacja poniżej optycznej czystości wynoszącej 43% nie jest już możliwa [18–19].

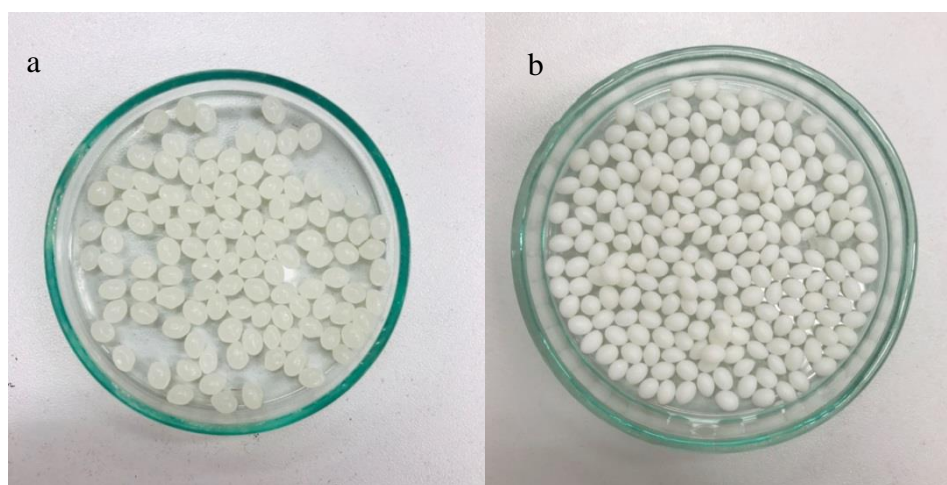
PBAT jest elastomerem stosowanym m.in. w materiałach opakowaniowych, produktach higienicznych, dziedzinach biomedycznych i kompostowaniu przemysłowym. Zbudowany jest z 3 monomerów – 1,4-butanodiolu, kwasu adypinowego oraz kwasu tereftalowego, usytuowanych statystycznie w łańcuchu. Ecoflex[®] został sklasyfikowany jako polimer bezładny i nieregularny, co oznacza, iż poszczególne monomery połączone są ze sobą w sposób przypadkowy, co skutkuje brakiem regularności w strukturze łańcucha. PBAT stanowi zatem połączenie dobrej biodegradowalności charakterystycznej dla poliestrów alifatycznych z dobrymi właściwościami mechanicznymi poliestrów aromatycznych.

Elastyczność i wytrzymałość tego polimeru sprawiają, że idealnie nadaje się do mieszania z innymi biopolimerami, dzięki temu istnieje możliwość modyfikowania lub poprawienia właściwości istniejących polimerów biodegradowalnych. Jedną z najbardziej popularnych mieszanek tego polimeru jest połączenie go z PLA – Ecovio[®]. Temat zastosowania PBAT w wyrobach medycznych jest bardzo rzadko podejmowany i tylko niektóre artykuły podają możliwość użycia go w wybranych aplikacjach medycznych. Wykorzystanie go w tej dziedzinie staje się możliwe głównie dzięki dodatkowi nanowypełniaczy, które zwiększają wytrzymałość mechaniczną, bioaktywność i resorbowalność. Niemniej jednak tak powstałe nanokompozyty stanowią dopiero punkt wyjścia do dalszych badań w tym kierunku [20–22].

W procesie biodegradacji polimery biodegradowalne ulegają rozpadowi do prostych związków, które nie są szkodliwe dla środowiska. Natomiast dzięki takim właściwościom jak biokompatybilność wprowadzają nowe możliwości w medycynie oraz pokrewnych dziedzinach.

Tabela 2. Wybrane właściwości fizyczne PLA i PBAT

| Właściwość | PLA | PBAT |
|-----------------------------|----------|----------|
| Forma | granulat | granulat |
| Gęstość [g/ml] | 1,24 | 0,8–1,4 |
| Temperatura topnienia [°C] | 210 ±8 | 100– 120 |
| Temperatura zapłonu [°C] | >390 | >280 |
| Temperatura zeszklenia [°C] | ok. 60 | -22 |



Ryc. 2. Granulat PLA (a) i PBAT (b)

ROZPUSZCZALNIK

Rozpuszczalnik wykorzystywany w badaniu sorpcji powinien być dobrany tak, aby oddziaływać z tworzywem, powodując jego pęcznienie, a jednocześnie jego temperatura wrzenia nie może przekraczać temperatury prowadzenia procesu. Bazując na wcześniej przeprowadzonych badaniach [11], jako rozpuszczalnik wybrano dimetylosulfotlenek (DMSO, Merck, KGaA) oraz jego 70-procentowy wodny roztwór. DMSO charakteryzuje się nie tylko dobrymi właściwościami chemicznymi, ale też i aktywnością farmakologiczną, obejmującą działanie przeciwbólne i przeciwzapalne. Ze względu na zdolność przenikania do błon biologicznych DMSO stosowany jest jako nośnik do miejscowego stosowania farmaceutyków [23, 24].

PRZEBIEG DOŚWIADCZENIA

Doświadczenie przeprowadzono dla 2 układów spęczniających – DMSO oraz jego 70-procentowego wodnego roztworu. Badania przeprowadzono w 3 seriach pomiarowych dla każdego z tworzyw, a w skład każdej serii wchodziło 8 próbek. Na wadze analitycznej (XA 60/200/X Radwag) z dokładnością do 0,01 mg odważono granulaty (ok. 0.2 g) każdego z tworzyw (jedna próbka) i umieszczono w szklanych fiolkach z zamknięciem. Za pomocą pipety automatycznej każdy z przygotowanych rozpuszczalników przeniesiono w objętości 5 ml do oddzielnych fiolek. Dalej próbki z rozpuszczalnikami i granulatem termostatowano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $40^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ przez 15 min. Po tym czasie granulaty umieszczono w rozpuszczalniku i pozostawiono w suszarce na okres trwania badania – do 10 dni. Próbki wyjmowano w stałych odstępach czasowych – co 24 h. Po upływie określonego czasu granulki wyjmowano z roztworu, osuszano na bibule filtracyjnej, a następnie ponownie ważono.

WYNIKI

Wartość procentowej zmiany masy próbek w czasie wyznaczono z zależności (2). Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych obliczono parametr spęcznienia, korzystając z poniższego wzoru:

$$Sr = \frac{W - W_0}{W_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

Sr – parametr spęcznienia

W – masa próbki po spęcznieniu [g],

W_0 – początkowa masa próbki [g].

Bazując na otrzymanych wynikach, dla pomiarów z wykorzystaniem DMSO wyliczono molową objętość zaabsorbowanego rozpuszczalnika. Wartość tę wyliczono ze wzoru:

$$Q_t(\%) = \frac{m_r}{M_{DMSO} \cdot W_0} \quad (3)$$

gdzie:

Q_t (%) – molowy (%) wychwył rozpuszczalnika,

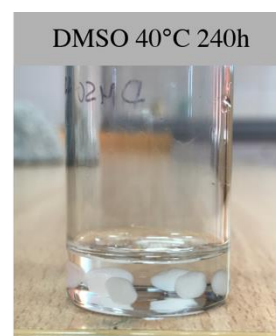
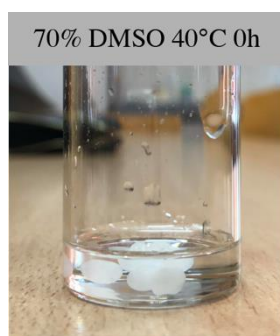
m_r – masa rozpuszczalnika zaabsorbowanego przez próbkę w danym czasie [g],

M_{DMSO} – masa molowa DMSO [g/mol],

W_0 – początkowa masa próbki [g].

POLILAKTYD

Na ryc. 2 i 3 przedstawiono fotografie granulatu PLA przed rozpoczęciem doświadczenia i po jego zakończeniu.



Ryc. 2. Granulat PLA w 70-proc. roztworze DMSO

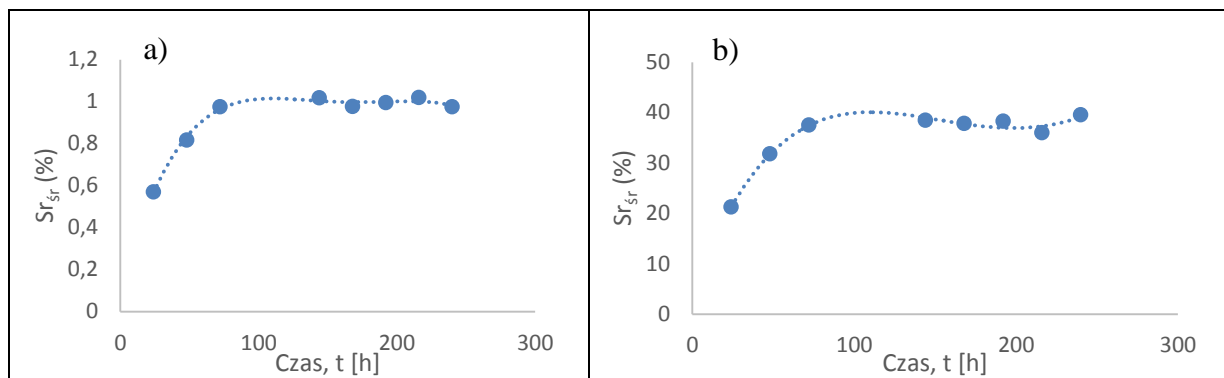
Ryc. 3. Granulat PLA w roztworze DMSO

W tabeli 2 przedstawiono średnie wartości parametrów spęcznienia w 2 układach spęczniających, uzyskane na podstawie 3 wykonanych serii pomiarowych.

Tabela 2. Zestawienie średnich parametrów spęcznienia polilaktynu oraz ich odchyłeń standardowych dla 2 układów spęczniających

| Nr próbki | Czas (t), h | 70-procentowy roztwór DMSO | | DMSO | |
|-----------|-----------------|----------------------------|--------------|---------------|--------------|
| | | Sr_{sr} (%) | σ (%) | Sr_{sr} (%) | σ (%) |
| 1 | 24 | 0,5698 | 0,0136 | 21,2363 | 2,4502 |
| 2 | 48 | 0,8162 | 0,0200 | 31,8138 | 3,4740 |
| 3 | 72 | 0,9742 | 0,0185 | 37,5042 | 4,3031 |
| 4 | 144 | 1,0174 | 0,0769 | 38,5016 | 5,3827 |
| 5 | 168 | 0,9769 | 0,0503 | 37,8096 | 4,2153 |
| 6 | 192 | 0,9951 | 0,0419 | 38,2914 | 4,2014 |
| 7 | 216 | 1,0195 | 0,0280 | 36,0226 | 4,6076 |
| 8 | 240 | 0,9740 | 0,0268 | 39,5537 | 5,9403 |

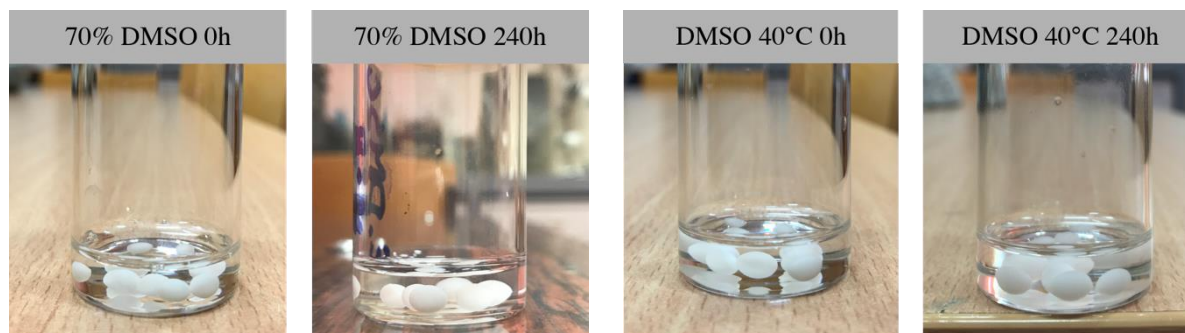
Na podstawie wykonanych obliczeń, których wyniki zestawiono w tabeli 2, wykreślono krzywe sorpcji dla PLA w obydwu układach spęczniających (ryc. 4), przedstawiające zależność średnich wartości parametrów spęcznienia od czasu; Sr_{sr} (%) = $f(t)$. W ciągu pierwszych 3 dni prowadzenia badania zaobserwowano wyraźny wzrost wartości parametru spęcznienia, następnie jego względną stabilizację w przedziałach 0,97–1,02 (70% DMSO) i 37,5–39,5 (DMSO).



Ryc. 3. Wykres zależności parametru spęcznienia od czasu dla układu: a) PLA-70%DMSO, b) PLA-DMSO

POLI(ADYPINIAN 1,4-BUTYLENU-CO-TEREFTALAN 1,4-BUTYLENU)

Na ryc. 5 i 6 przedstawiono fotografie granulatu PBAT przed rozpoczęciem doświadczenia i po jego zakończeniu.



Ryc. 5. Granulat PBAT w 70-procentowym roztworze DMSO Ryc. 6. Granulat PBAT w DMSO 40°C

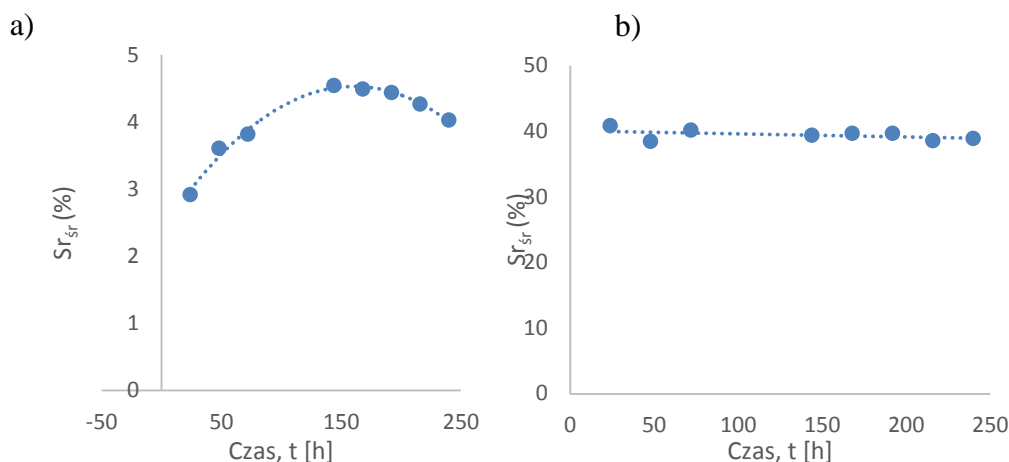
W tabeli 3 przedstawiono średnie wartości parametrów spęcznienia w 2 układach spęczniających, uzyskane na podstawie 3 wykonanych serii pomiarowych.

Tabela 3. Zestawienie średnich parametrów spęcznienia PBAT oraz ich odchyłeń standardowych dla 2 układów spęczniających

| Nr próbki | Czas (t), h | 70-procentowy roztwór DMSO | | DMSO | |
|-----------|-----------------|----------------------------|--------------|---------------|--------------|
| | | Sr_{sr} (%) | σ (%) | Sr_{sr} (%) | σ (%) |
| 1 | 24 | 2,9175 | 0,0645 | 40,7951 | 1,7803 |
| 2 | 48 | 3,6082 | 0,3684 | 38,4154 | 4,8892 |
| 3 | 72 | 3,8153 | 0,3795 | 40,1153 | 1,5868 |
| 4 | 144 | 4,5413 | 0,0322 | 39,3566 | 0,8783 |
| 5 | 168 | 4,4859 | 0,0093 | 39,6472 | 0,8017 |
| 6 | 192 | 4,4370 | 0,0546 | 39,6592 | 0,6587 |
| 7 | 216 | 4,2649 | 0,1581 | 38,5330 | 2,4319 |
| 8 | 240 | 4,0258 | 0,2670 | 38,8580 | 0,9432 |

Na podstawie wykonanych obliczeń wykreślono krzywe sorpcji dla PBAT w obydwu układach spęczniających (ryc. 7), przedstawiające zależność średnich wartości parametrów spęcznienia od czasu; $Sr_{sr} = f(t)$. W przypadku 70-procentowego wodnego roztworu DMSO w ciągu pierwszych czterech dni zaobserwowano wzrost parametru spęcznienia, po czym

względnej stabilizacji na poziomie od 4,4–4,55. W końcowym etapie S_r zaczął się wyraźnie zmniejszać od 4,5 do 3,7, co może świadczyć o rozpoczynającej się degradacji tworzywa na skutek działania rozpuszczalnika. W przypadku DMSO przez cały czas prowadzenia badania parametry spęcznienia przyjmowały względnie stałą wartość, mieszczącą się w przedziale 38,09–41,7.

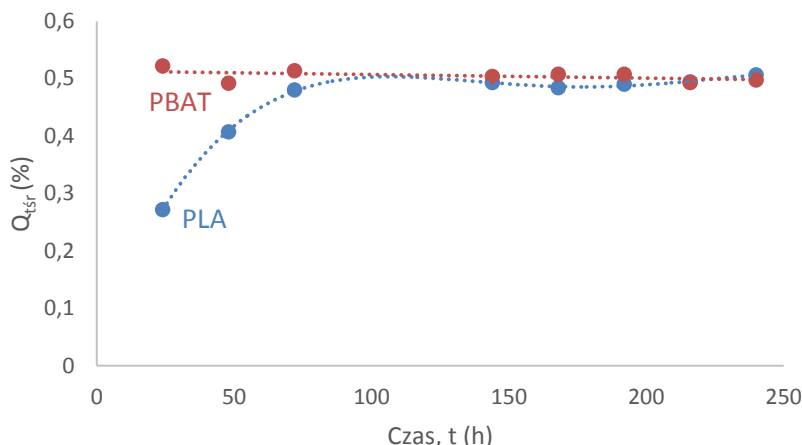


Ryc. 7. Wykres zależności parametru spęcznienia od czasu dla układu: a) PBAT-70%DMSO i b) PBAT-DMSO

Dodatkowo dla czystego rozpuszczalnika możliwe było wyznaczenie molowego (%) wychwytu rozpuszczalnika Q_b , zgodnie ze wzorem (3). Z wyników uzyskanych ze wszystkich 3 serii pomiarowych, obliczono średnie wartości Q_{tSr} oraz ich odchylenia standardowe, które zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Zestawienie średnich wartości Q_{tSr} dla każdego z tworzyw i ich odchylenia standardowe

| Nr próbki | Czas (t), h | PLA | | PBAT | |
|-----------|-------------|---------------|--------------|---------------|--------------|
| | | Q_{tSr} (%) | σ (%) | Q_{tSr} (%) | σ (%) |
| 1 | 24 | 0,27181 | 0,0314 | 0,52214 | 0,0228 |
| 2 | 48 | 0,40719 | 0,0445 | 0,49169 | 0,0626 |
| 3 | 72 | 0,48002 | 0,0551 | 0,51344 | 0,0203 |
| 4 | 144 | 0,49279 | 0,0689 | 0,50373 | 0,0112 |
| 5 | 168 | 0,48393 | 0,0540 | 0,50745 | 0,0103 |
| 6 | 192 | 0,49010 | 0,0538 | 0,50760 | 0,0084 |
| 7 | 216 | 0,49440 | 0,0590 | 0,49319 | 0,0311 |
| 8 | 240 | 0,50626 | 0,0760 | 0,49735 | 0,0121 |

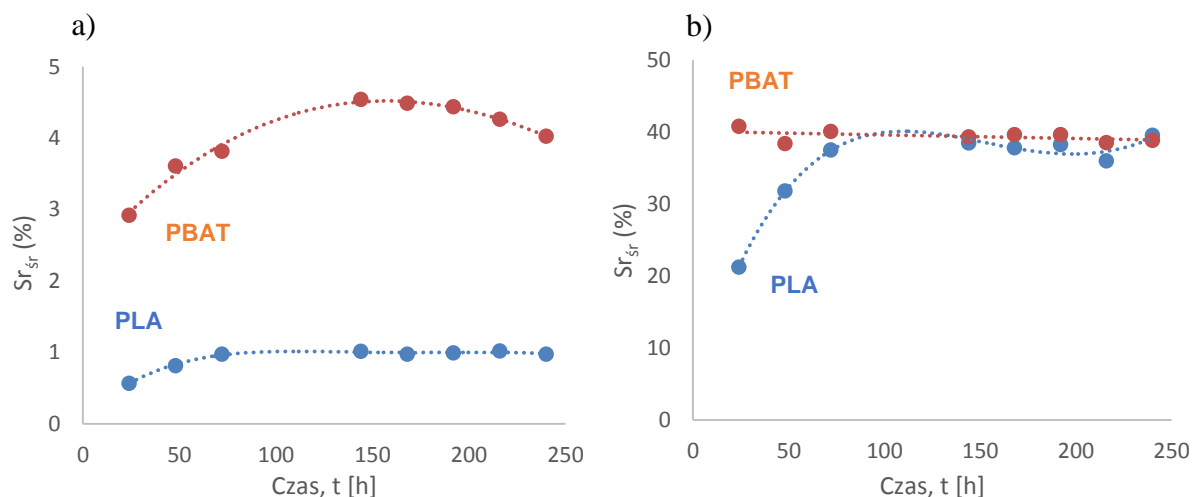


Ryc. 8. Zależność molowego (%) wychwytu rozpuszczalnika od czasu dla PLA i PBAT

Jak widać, zauważalne różnice występują przede wszystkim w okresie pierwszych 3 dni prowadzenia doświadczenia. Wartości Q_t dla polilaktydu mają w tym czasie charakter rosnący, po czym ulegają względnej stabilizacji (od 0,48 do 0,51), kiedy dla PBAT przyjmują stosunkowo stałe wartości już od początku (od 0,49 do 0,52). Rozbieżności te wynikają przede wszystkim z odmiennej budowy tych tworzyw – ich struktury, gęstości sieciowania oraz rozłożenia łańcuchów polimerowych, ale też z indywidualnych oddziaływań pomiędzy polimerem a rozpuszczalnikiem. Warto jednak zauważyć, iż wartości Q_t wyznaczone dla polilaktydu nie różnią się znacząco od tych wyznaczonych dla tworzywa Ecoflex[®] w całym czasie prowadzonego doświadczenia, co świadczy o bardzo zbliżonej objętości zaabsorbowanego rozpuszczalnika przez obydwa polimery.

DYSKUSJA

Na ryc. 9 porównano wyznaczone krzywe sorpcji PLA i PBAT. W obydwu przypadkach zaobserwowano wyraźne pęcznienie tworzywa w wyniku oddziaływania polimeru z rozpuszczalnikiem. W pierwszym etapie procesu następuje adsorpcja rozpuszczalnika na powierzchni, a następnie jego penetracja w głąb granulek polimeru (dyfuzja). W 70-procentowym wodnym roztworze DMSO wartości parametrów spęcznienia każdego z tworzyw w okresie pierwszych 3 dni ulegają stopniowemu wzrostowi, po czym następuje względna stabilizacji. Przy czym wartości wyznaczonych parametrów spęcznienia S_r Ecoflexu[®] są ponad 4-krotnie większe od tych wyznaczonych w polilaktydzie. Dla PBAT w ostatnich 2 dniach prowadzenia badań wartości S_r ulegają spadkowi, co może świadczyć o degradacji polimeru.



Ryc. 9. Wykres zależności parametru spęcznienia PLA i PBAT od czasu w: a) 70-procentowym wodnym oztworze DMSO i b) DMSO

Zarówno w przypadku PLA, jak i PBAT parametry spęcznienia są zdecydowanie większe w przypadku DMSO. Wyznaczone dla PLA – w DMSO wartości Sr rosną w ciągu pierwszych 3 dni, a następnie ulegają względnej stabilizacji. Przy czym są one blisko 40-krotnie większe w porównaniu z wartościami wyznaczonymi dla polilaktydu w 70-procentowym wodnym roztworze DMSO. Zupełnie inny przebieg ma krzywa sorpcji PBAT, która od początku przyjmuje stałe wartości w granicach ok. 40. Należy zauważyć, iż wartości wyznaczonych parametrów spęcznienia, opisujących procentowy przyrost masy badanej próbki w stosunku do jej masy początkowej, w obszarze względnej stabilizacji dla PLA i PBAT są do siebie bardzo zbliżone. W przypadku różnicy stopnia pęcznienia danego polimeru w obydwu rozpuszczalnikach można stwierdzić, iż wynikają one z ich odmiennych właściwości fizykochemicznych. Układ binarny DMSO–woda charakteryzuje obecność wiązań wodorowych oraz oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami. W wyniku silnych korelacji międzycząsteczkowych właściwości fizykochemiczne takiej mieszaniny różnią się od właściwości, jakie mają poszczególne składniki. Parametr sorpcji wyznaczony dla DMSO osiąga dużo wyższe wartości, co sugeruje, że jego właściwości fizykochemiczne sprzyjają szybszej dyfuzji, co skutkuje o wiele większym spęcznieniem tworzywa.

WNIOSKI

Na skutek działania rozpuszczalników każde z tworzyw ulegało wyraźnemu spęcznieniu. Zjawisko pęcznienia polimerów jest wynikiem zachodzenia procesów sorpcji oraz dyfuzji, które ściśle zależą od ich budowy wewnętrznej (gęstości, ułożenia łańcuchów), ale też i szybkości penetracji przez rozpuszczalnik. Występowanie makrocząsteczek w określonych fazach uporządkowania – amorficznej, podlegającej dynamicznym zmianom indukowanym temperaturą lub rodzajem rozpuszczalnika oraz krystalicznej, o różnym stopniu i zróżnicowaniu, wiąże się ściśle z właściwościami takimi jak np. łatwość przenikania penetrantów. Proces ten przebiega w tworzywach sztucznych w sposób złożony. Wynika to m.in. z obecności specyficznych oddziaływań typu tworzywo–penetrant (rozpuszczalnik), czy też z obecności wspomnianych faz krystalicznych. Penetracja rozpuszczalnika przez wnętrze

polimerów powoduje nieodwracalne zmiany w ich wewnętrznej mikrostrukturze, przez co nawet po osuszeniu pozostają w spęcznionej formie. Większe pęcznienie Ecoflexu[®] w obydwu układach oznacza, że jego wewnętrzna mikrostruktura w kontakcie z rozpuszczalnikami jest o wiele bardziej podatna na sorpcję, co może wynikać z jego budowy chemicznej. PBAT jako bezładny i nieregularny kopolimer nie ma regularnej struktury, a poszczególne monomery połączone są ze sobą w sposób przypadkowy. W związku z tym nie może on ulegać krystalizacji w znacznym stopniu, co może ułatwiać wnikanie penetranta do jego wnętrza. W przypadku PLA jego częściowa krystaliczność może być odpowiedzialna za wyraźnie mniejszą chłonność. W przypadku badania sorpcji 70-procentowego roztworu DMSO dla PBAT zaobserwowano ubytek w masie tworzywa pod koniec badania, co może świadczyć o degradacji tworzywa bądź też wymywaniu krótszych łańcuchów z matrycy polimeru. Krzywe sorpcji dla PLA w obydwu układach rozpuszczalników oraz krzywa PBAT w 70-procentowym wodnym roztworze DMSO są do siebie stosunkowo podobne, co może świadczyć o podobnym charakterze sorpcji.

LITERATURA

- [1] Sin L.T., Rahmat A.R., Rahman W.A. *Polylactic acid – a practical guide for the processing, manufacturing and applications of PLA*. Elsevier, 2012.
- [2] Ullmann's polymers and plastics – products and processes. John Wiley & Sons, 2016, 1232–1242.
- [3] Jones R.G., Kahovec J., Stepto R., Wilks E.S., Hess M., Kitayama T., Metanomski W.V. *Compendium of polymer terminology and nomenclature*. RSC Publishing, 2008.
- [4] Wróblewska-Krepsztul J., Rydzkowski T., Borowski G., Szczypiński M., Klepka T., Thakur V.K. Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment. *Int. J. Polym. Anal. Ch.* 2018, 23, 383–395.
- [5] Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – a comprehensive review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2016, 107, 367–392.
- [6] Ikada Y., Hideto T. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 117–132.
- [7] Prajapati S.K., Jain A., Jain A., Jain S. Biodegradable polymers and constructs: A novel approach in drug delivery. *Eur. Polym. J.* 2019, 120, 1–16.
- [8] 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, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 25380–25390.
- [9] Vesely D. Diffusion of liquids in polymers, *International Materials Reviews*. 2008, 53, 299–315.
- [10] Osswald T.A., Georg M. *Sorption, materials science of polymers for engineers*. Hanser Publishers, 2012.
- [11] Wróblewska E.K., Juskiewicz W., Lv M., Sawicka M.J., *Badania procesu degradacji polilaktydu, Ogólnopolska Konferencja Naukowa Biotechnologia – problemy i wyzwania*, Szczecin, 2018, 163–165.
- [12] Rabek J.F. *Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie*. Wydaw. Nauk. PWN, 2013.
- [13] Jaroszyk F. *Biofizyka. Podręcznik dla studentów*. PZWL, 2013.
- [14] Atkins P.W., de Paula J. *Chemia Fizyczna*. Wydaw. Nauk. PWN, 2019.
- [15] Schaschke C. *Dictionary of chemical engineering*. Oxford University Press, 2014.
- [16] Lutze P., Górak A. *Reactive and membrane – assisted separations*. Wiley VCH, 2016.
- [17] Kabay N., Bryjak M., Hilal N. *Boron separation processes*. Elsevier, 2015.

- [18] Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresour. Technol.* 2010, 101, 8493–8501.
- [19] Ruśkowski P., Gadomska-Gajadur A. Polilaktyd w zastosowaniach medycznych. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle.* 2017, 2, 32–35.
- [20] Siegenthaler K.O., Künkel A., Skuoin G., Yamamoto M. *Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, performance-enabling plastics, synthetic biodegradable polymers.* Springer, 2011.
- [21] Kikku F., Rasyida A., Yang M.C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 2013, 80-81, 291–298
- [22] Cardoso E.C., Parra D.F., Scagliusi S.R., Sales R.M., Caviquioli F., Lugão A.B. Study of bio-based foams prepared from PBAT/PLA reinforced with bio-calcium carbonate and compatibilized with gamma radiation. W: Almayah B.A. (ed.). *Use of gamma radiation techniques in peaceful applications.* IntechOpen, 2019.
- [23] Banik D. Kundu N., Kuchlyan J., Roy A., Banerjee C., Ghosh S., Sarkar N. Picosecond solvation dynamics – A potential viewer of DMSO – water binary mixtures. *J. Chem. Phys.* 2015, 142, 054505.
- [24] Catalan J., Diaz C., Garcia-Blanco F. Characterization of binary solvent mixtures of DMSO with water and other compounds. *J. Org. Chem.* 2001, 66, 5846–5852.

Otrzymywanie i charakterystyka węgla aktywnych z liści jemioli popolitej

Alicja Szymańska*

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

Przedstawiono sposób otrzymywania węgla aktywnych z liści jemioli popolitej (*Viscum album* L. ssp. *album*) poprzez aktywację chemiczną wodorotlenkiem potasu. Struktura porów i charakterystyka powierzchni badanych materiałów została określona na podstawie izoterm adsorpcji i desorpcji azotu mierzonych w -196°C . Skład pierwiastkowy oraz fazowy materiałów został określony za pomocą metod dyfrakcyjnych (XRF, XRD), a morfologia z wykorzystaniem techniki mikroskopowej (SEM).

WPROWADZENIE

Obecnie coraz większą uwagę zwraca się na ekologię i ochronę środowiska w przemyśle chemicznym, czyli tzw. zieloną chemię. Dużą wagę przykładają się do tego, aby procesy chemiczne były bezpieczne zarówno dla człowieka, jak i środowiska naturalnego. W 1998 r. Anastas opisał zakres i istotę zielonej chemii, które zawarł w kilkunastu punktach. Jednym z najistotniejszych punktów jest stosowanie odnawialnych surowców, unikanie stosowania toksycznych związków chemicznych oraz eliminacja bądź znaczne ograniczenie wytwarzania odpadów. Naprzeciw tym założeniom wychodzi idea waloryzacji odpadowej biomasy – zarówno tej pochodzącej z gospodarstw domowych czy pielęgnacji terenów zielonych, jak i pozostałości po rozmaitych procesach przemysłowych. Jednym ze sposobów waloryzacji odpadowej biomasy może być proces wytwarzania węgla aktywnych, które mają szereg zastosowań w wielu dziedzinach przemysłu i nadal cieszą się dużym zainteresowaniem wśród badaczy [1–8].

Wśród zastosowań węgla aktywnych wytworzonych z biomasy znajduje się usuwanie barwników i pigmentów ze środowiska wodnego. Związki te z powodu złożoności budowy są trudne do usunięcia zarówno fizycznymi, chemicznymi, jak i biologicznymi metodami degradacji. Adsorpcja na węglach aktywnych jest jedną z efektywniejszych metod ich usuwania. Potwierdzają to liczne doniesienia literaturowe, że węgle aktywne wytworzone z odpadowej biomasy zostały z powodzeniem zastosowane w procesie oczyszczania wód i ścieków [9–14].

Kolejnym zastosowaniem węgla aktywnych jest adsorpcja metali ciężkich z roztworów wodnych. Toksyczność oraz bioakumulacja metali ciężkich są jednym z głównych zagrożeń dla środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi. Z powodu intensywnie rozwijającego się przemysłu, transportu, górnictwa rud metali oraz utylizacji elektroodpadów stale rośnie zagrożenie zatrucia środowiska metalami ciężkimi, takimi jak kadm, rtęć i ołów. Zatrucie tymi pierwiastkami może prowadzić do rozwoju wielu chorób, w tym depresji czy nowotworów [15, 16].

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

Węgłe aktywne są również z powodzeniem stosowane w usuwaniu związków organicznych z roztworów wodnych, w tym pestycydów. W związku z dużym zapotrzebowaniem na środki ochrony roślin ich pozostałości występujące w glebie i wodzie stanowią poważny problem środowiskowy. Zarówno w Polsce, jak i na świecie jednym z najczęściej stosowanych pestycydów jest kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Związek ten wykazuje właściwości toksyczne, a ponadto podejrzewa się go o działanie kancerogenne i mutagenne [17–19]. W tabeli 1 zestawiono zużycie poszczególnych środków ochrony roślin (substancji czynnej) w rolnictwie w roku gospodarczym 2017/2018. Jak można zauważyć, zużycie poszczególnych środków jest wysokie, a drugą najczęściej stosowaną grupą są herbicydy, do których należy 2,4-D [20].

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe badanych materiałów [20]

| Środki ochrony roślin | Zużycie substancji czynnej [kg] | | | | |
|---------------------------|---------------------------------|------------------|----------------|-----------|-------|
| | ogórek gruntowy | pomidor gruntowy | pszenica ozima | ziemniaki | żyto |
| Fungicydy i bakteriocydy | 14103 | 21207 | 937652 | 400233 | 44622 |
| Herbicydy | 143 | 1128 | 704192 | 92296 | 92445 |
| Insektocydy i akarycydy | 37 | 13 | 76396 | 5915 | 305 |
| Moluskocydy | 34 | 9 | 425 | 3790 | – |
| Regulatory wzrostu roślin | – | – | 185 | – | – |
| Pozostałe | – | – | 1254 | 253 | – |

Rosnąca emisja antropogenicznych gazów takich jak dwutlenek węgla czy metan znacząco przyczynia się do intensyfikacji efektu cieplarnianego, co skutkuje wzrostem temperatury powierzchni Ziemi, zwiększonym występowaniem anomalii meteorologicznych oraz katastrof naturalnych. Adsorpcja jest jednym ze sposobów zmniejszenia emisji dwutlenku węgla. W tym procesie stosowane są różne materiały porowate, takie jak zeolity czy węgle aktywne, które charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i mikroporowatością [21, 22]. Istnieje wiele badań potwierdzających skuteczność węgla aktywnych w procesie adsorpcji CO₂ [23–32]. W tabeli 2 zestawiono wartości adsorpcji CO₂ w temperaturze 0°C oraz 25°C uzyskane na węglach aktywnych wytworzonych z odpadowej biomasy. Największą skutecznością charakteryzowały się węgle otrzymane z fusów kawy, skrobi, skórek granatu czy marchwi, natomiast najniższe wartości adsorpcji uzyskano w przypadku węgla, których prekursorami były łupiny orzechów.

Rodzaj *Viscum* przypisany jest do rodziny sandałowcowatych lub jemiolowatych (wcześniej gązewnikowate) i obejmuje około 100 gatunków. Większość z nich występuje w Afryce, na Madagaskarze i południowej Azji, a tylko kilka gatunków pochodzi z Europy. *Viscum album* L. spp. *album*, czyli jemiola pospolita typowa, jest popularnym, półpasożytniczym, wiecznie zielonym krzewem występującym w Europie, północno-zachodniej Afryce i południowo-zachodniej Azji Środkowej. W Polsce wyróżniono trzy podgatunki jemioli (w zależności od żywiciela): *Viscum album* L. ssp. *album* jest widoczny na drzewach liściastych (najczęściej na topoli, wierzbie, jabłoni, gruszy, brzozie, lipie, śliwce, kasztanie i dębie), *Viscum album* ssp. *abietis* (Wiesb.) Abrom. występuje na jodle, podczas gdy *Viscum album* ssp. *austriacum* (Wiesb.) Volim. rośnie głównie na sośnie. Jemiola to

roślina z funkcjonalnym chlorofilem, zdolna do wiązania atmosferycznego dwutlenku węgla, a zatem uważana jest za półpasożyta. Wnika w gałęzie drzew, pobierając wodę i nieorganiczne składniki odżywcze przez system endofityczny. Jemiola jest często usuwana z lasów, sadów i plantacji ze względu na jej szkodliwy wpływ na gospodarza. Ogranicza ona wzrost i witalność żywiciela, zmniejsza owocowanie, jakość i ilość drewna, a ponadto predysponuje drzewa do ataku owadów i grzybów, nierzadko doprowadzając je do obumierania (szczególnie podczas suszy) [33–39].

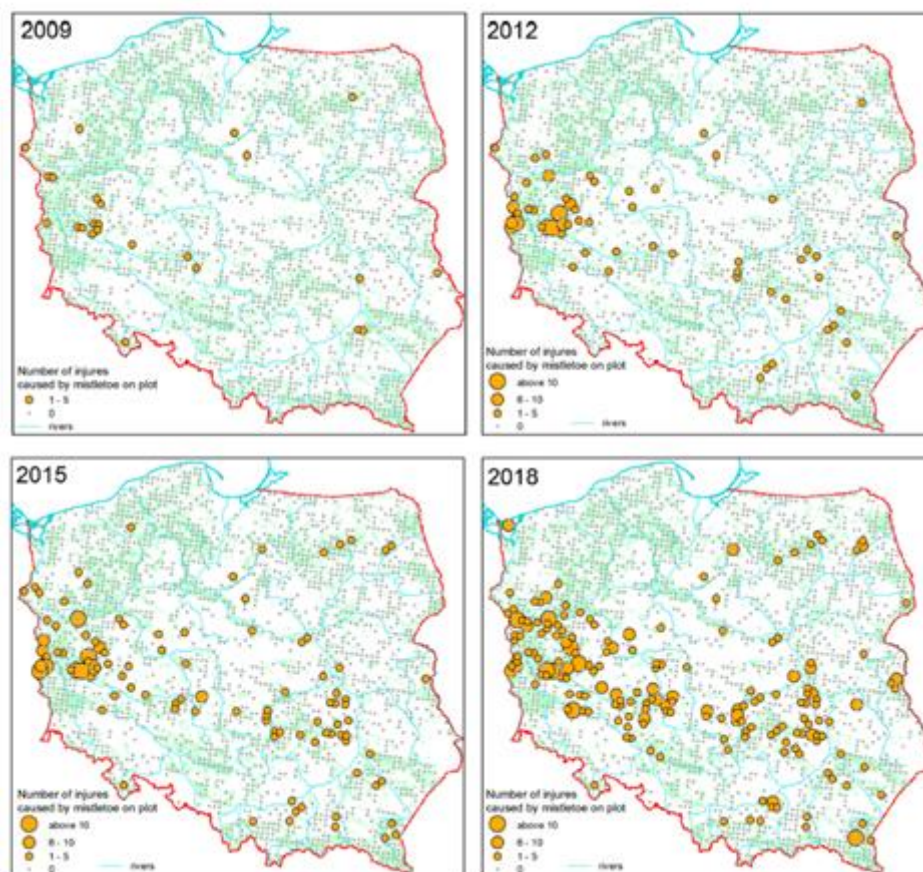
Tabela 2. Adsorpcja dwutlenku węgla na węglach aktywnych z odpadowej biomasy [23–32]

| Prekursor węgla | Adsorpcja CO ₂ [mmol/g] | |
|--------------------------|------------------------------------|------|
| | 0°C | 25°C |
| Wiązki owoców palmy | 1,30 | 1,12 |
| Liście paproci | 4,51 | 4,12 |
| Fusy z kawy | 6,89 | 4,00 |
| Grzyby | 5,50 | 3,50 |
| Skórka marchwi | 5,64 | 4,18 |
| Skórka granatu | 6,03 | 4,11 |
| Skrobia | 6,10 | 4,80 |
| Łupiny orzecha włoskiego | 4,34 | 4,35 |
| Łupiny orzecha laskowego | 4,07 | 5,00 |
| Łupiny orzecha ziemnego | 4,12 | 5,50 |
| Łupiny kokosa | 3,90 | 5,60 |

Niektóre części jemioli (zwłaszcza jagody) są toksyczne dla ludzi, jednak mogą być stosowane jako pokarm dla zwierząt gospodarczych. W regionach śródziemnomorskich jemiola jest źródłem pokarmu dla przeżuwaczy, szczególnie podczas suszy i w okresach braku pasz. Ważnym zastosowaniem jemioli jest leczenie nadciśnienia, lęku, bezsenności, krwawień wewnętrznych oraz miażdżycy. Ponadto ekstrakt z jemioli stosowany jest w terapii uzupełniającej podczas leczenia nowotworów [33–39].

Na ryc. 1 przedstawiono występowanie urazów drzew spowodowanych obecnością jemioli na terenie Polski w latach 2009–2018. Zaobserwować można znaczny wzrost liczby urazów. Podczas gdy w 2009 r. drzewa uszkodzone przez pasożyta zajmowały głównie zachodnią część kraju, to już w 2018 r. występowały na znacznie większym obszarze zarówno zachodniej, jak i wschodniej Polski [39].

W Polsce jemiola nie jest stosowana na szeroką skalę w medycynie ani jako dodatek do pasz. Natomiast pasożyt ten niewątpliwie powoduje znaczne straty w gospodarce leśnej. W związku z tym jemiola może okazać się interesującym prekursorem podczas wytwarzania węgla aktywnych, tym bardziej, iż w literaturze dotychczas nie opisano takiego procesu.

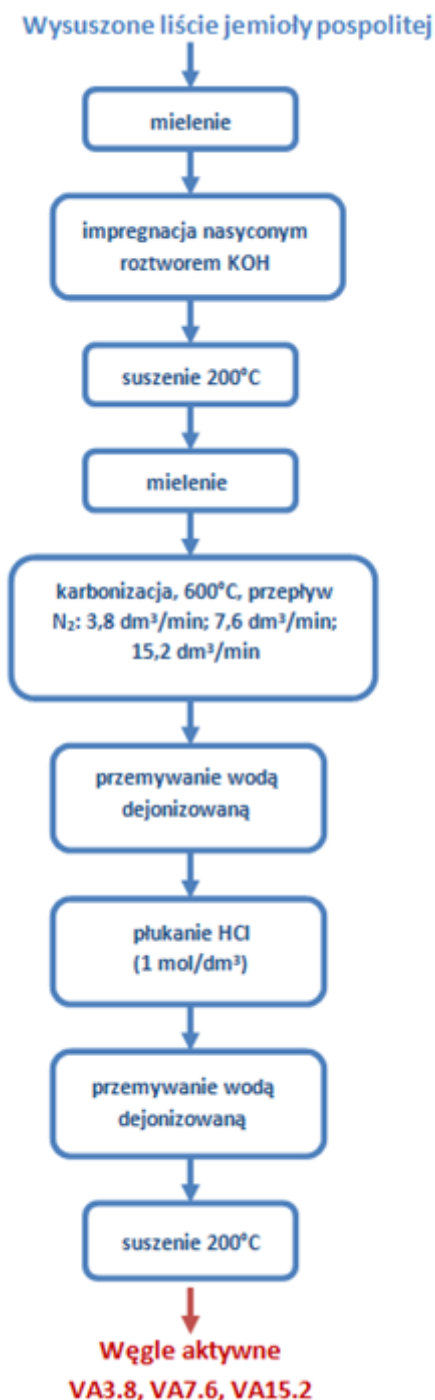


Ryc. 1. Występowanie urazów drzew spowodowanych jemiolą w latach 2009–2018 [39]

Celem pracy było otrzymanie węgla aktywnych z jemioly pospolitej jako materiałów o potencjalnym zastosowaniu w procesach adsorpcyjnych.

METODYKA BADAŃ

Liście jemioly pospolitej wysuszono i utarto w moździerzu. Do otrzymanego proszku dodano roztwór wodorotlenku potasu w stosunku masowym 1 : 1. Mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 h, a następnie suszono w 200°C przez 19 h. Po upływie tego czasu sproszkowany materiał umieszczono w piecu rurowym i poddano karbonizacji w temperaturze 600°C w atmosferze azotu o przepływie 3,8, 7,6 oraz 15,2 dm³/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 mol/dm³ przez 19 h i ponownie przemywano wodą dejonizowaną. Ostatnim etapem było suszenie przez 19 h w temperaturze 200°C. W ten sposób otrzymano węgle aktywne oznaczone akronimem VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2.



Ryc. 2. Schemat otrzymywania węgla aktywnych z liści jemioly pospolitej

Skład pierwiastkowy otrzymanych materiałów wyznaczono metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (XRF). Pomiary zostały wykonane za pomocą spektrometru Epsilon 3 firmy PanAnalytical.

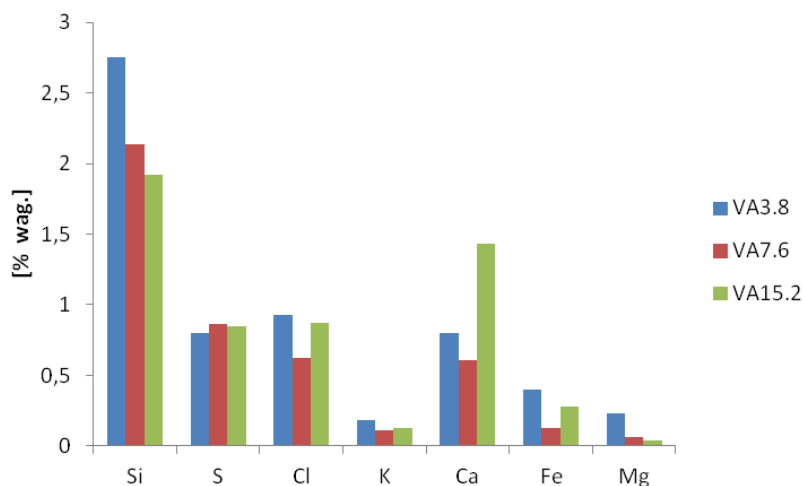
Skład fazowy węgla aktywnych wytworzonych z liści jemioly określono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Pomiary wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PanAnalytical z użyciem promieniowania Cu K α (długość fali $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) w zakresie kątowym $20 \div 80^\circ$ kąta 2θ .

W celu pełnej charakterystyki powierzchni otrzymanego materiałów wyznaczono izotermy adsorpcji-desorpcji azotu w temperaturze -196°C przy użyciu analizatora Autosorb firmy Quantachrome Instruments (USA). Powierzchnia właściwa (SSA) została obliczona przy użyciu wielopunktowego równania Brunauera-Emmetta-Tellera (BET). Objętość mikroporów (MPV) oraz dystrybucję wielkości porów wyznaczono za pomocą numerycznej metody niezlokalizowanej teorii funkcjonału gęstości (NLDFT), a całkowitą objętość porów (TPV) obliczono na podstawie objętości azotu zaadsorbowanej pod ciśnieniem $p/p_0 \approx 1$.

Morfologię materiałów zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SU 8200 firmy Hitachi. Zdjęcia wykonano w powiększeniu 5000-krotnym przy napięciu przyspieszającym 15 kV.

WYNIKI BADAŃ

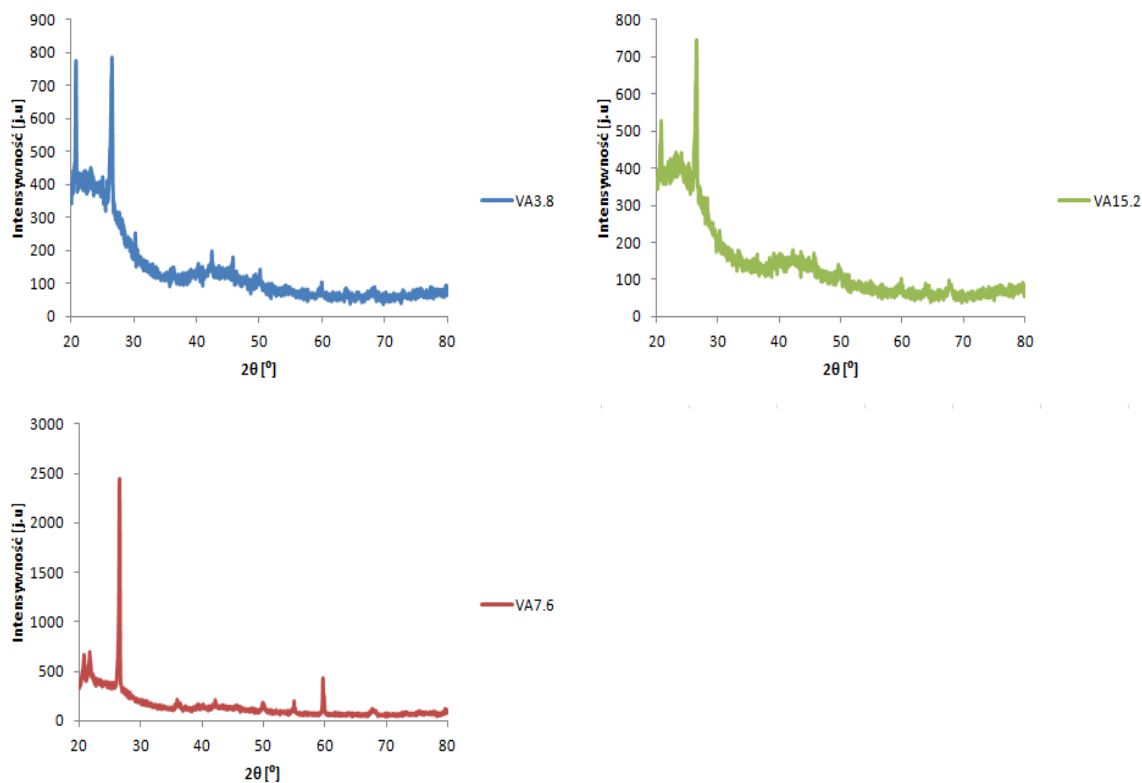
Na ryc. 3 przedstawiono skład pierwiastkowy otrzymanych węgli aktywnych określony przy użyciu metody XRF.



Ryc. 3. Skład pierwiastkowy materiałów VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2

Otrzymane materiały mają zróżnicowany skład pierwiastkowy, charakteryzujący się największą zawartością krzemu, siarki, chloru oraz wapnia. Wysoka zawartość chloru w badanych próbkach może wynikać nie tylko ze składu pierwiastkowego prekursora, ale również z niedostatecznego wypłukania z kwasu chlorowodorowego na etapie preparowania węgla aktywnych.

Materiały VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2 zostały poddane analizie XRD, a uzyskane dyfraktogramy przedstawiono na ryc. 4.



Ryc. 4. Dyfraktogramy materiałów VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2

Na podstawie analizy dyfraktogramów w otrzymanych materiałach węglowych zidentyfikowano 5 faz krystalicznych. Obecne na dyfraktogramach intensywne refleksy w położeniach kąta $2\theta = 27^\circ$ pochodzą od płaszczyzny grafitu. Refleksy występujące w węglach aktywnych w położeniach kąta 2θ wynoszących 21° , 30° , 50° oraz 68° pochodzą od kwarcu (SiO_2). Natomiast refleksy obecne w położeniu 36° pochodzą od hematytu (Fe_2O_3), 43° od kalcytu (CaCO_3), a 56° i 62° od magnetytu (Fe_3O_4), co potwierdziła również analiza XRF tych materiałów.

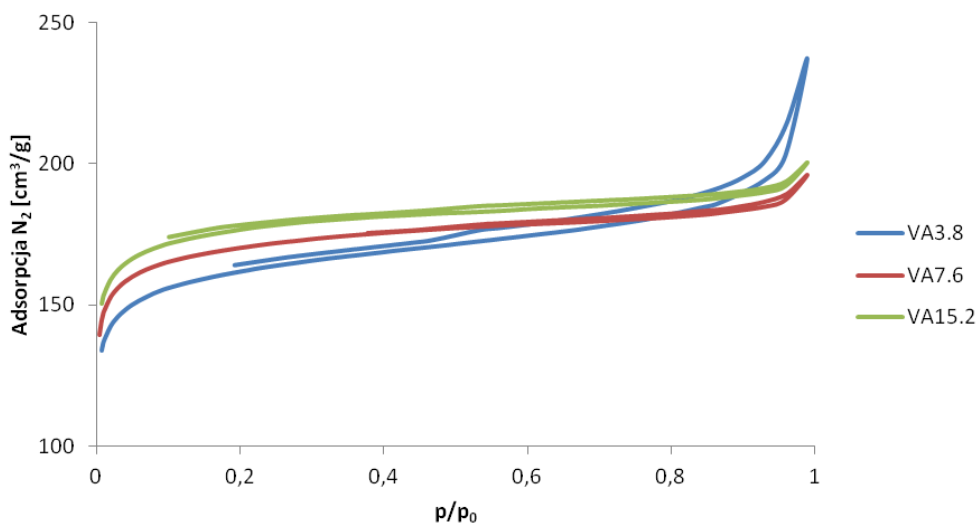
Wartości powierzchni właściwej, objętości mikroporów oraz całkowitej objętości porów otrzymanych materiałów zamieszczono w tabeli 3, a izotermę adsorpcji-desorpcji azotu na ryc. 5.

Tabela 3. Właściwości teksturalne badanych materiałów

| Materiał | SSA [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 |

Powierzchnia właściwa otrzymanych węgli aktywnych zwiększyła się wraz ze zwiększeniem przepływu azotu z $628 \text{ m}^2/\text{g}$ do $669 \text{ m}^2/\text{g}$. Materiał karbonizowany przy zastosowaniu przepływu gazu inertnego $3,8 \text{ dm}^3/\text{min}$ charakteryzował najwyższą wartością całkowitej objętości porów – $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$. Jednak materiał VA3.8 miał słabiej rozwiniętą

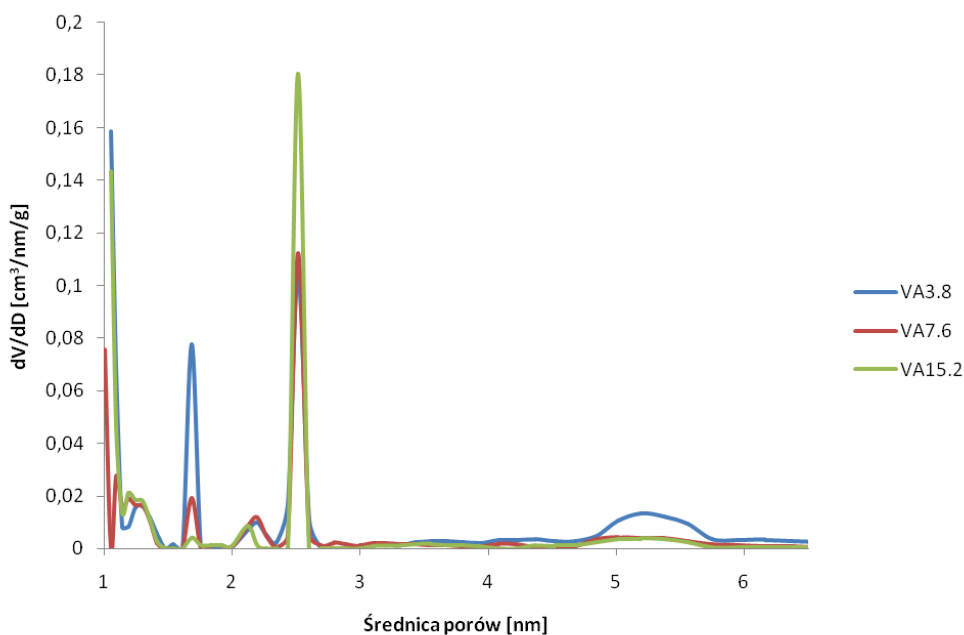
strukturę mikroporowatą w porównaniu z materiałem VA15.2, którego wartość MPV wynosiła $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Ryc. 5. Izotermy 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 r. otrzymane węgle aktywne charakteryzują się izotermami adsorpcji-desorpcji typu I(a) – VA3.8 oraz I(b) – VA7.6 i VA15.2. Izotermy typu I(a) są charakterystyczne dla materiałów mikroporowatych o średnicach porów mniejszych od 1 nm, natomiast I(b) dla materiałów mikroporowatych, w strukturze których występują również mezopory o średnicach do 2,5 nm.

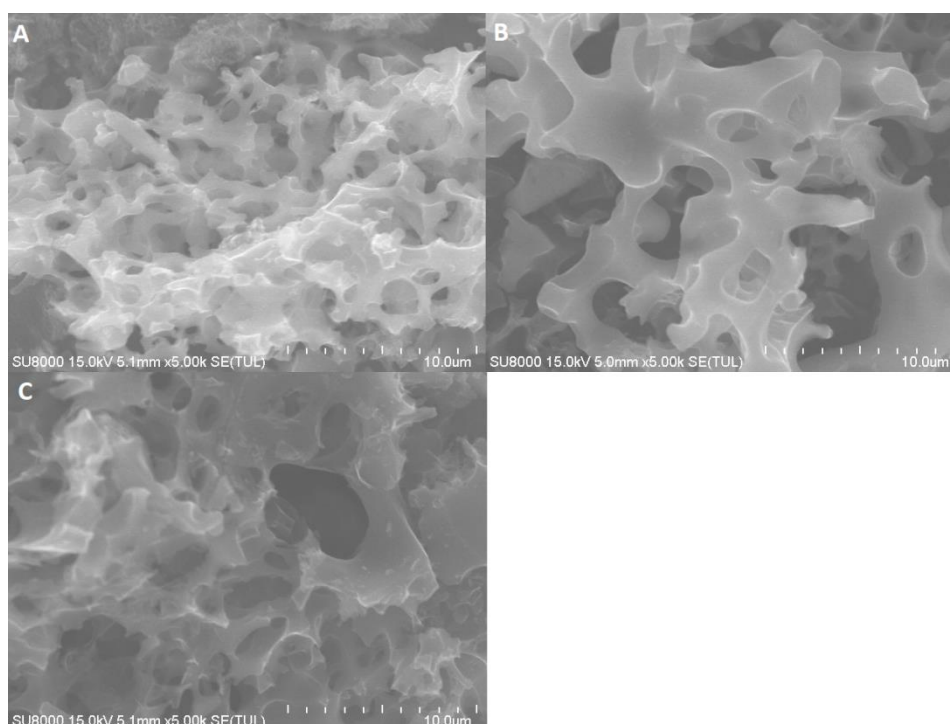
Na ryc. 6 przedstawiono rozkład wielkości porów badanych materiałów.



Ryc. 6. Rozkład objętości porów materiałów VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2

Powyższy wykres przedstawia rozkłady wielkości porów materiałów VA3.8, VA7.6 oraz VA15.2, które zostały ustalone przy pomocy izoterm adsorpcji azotu. Dla przejrzystości wykresu maksymalna wartość osi poziomej wynosi 6 nm, ponieważ nie zaobserwowano większych porów w strukturze badanych węgli. Na przedstawionym wykresie można zaobserwować, iż objętość porów znacząco maleje dla porów o średnicy powyżej 2,5 nm. Potwierdza to obecność mikroporów, a także niewielkich mezoporów w strukturze wszystkich badanych węgli, prócz materiału VA3.8, który w swojej strukturze ma również nieco większe mezopory (o średnicy poniżej 6 nm). W przypadku materiałów VA7.6 oraz VA15.2 dominującą objętość zajmują mezopory o średnicach poniżej 2,5 nm, natomiast w materiale VA3.8 mikropory o średnicy poniżej 1,7 nm.

Na ryc. 7 przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanych węgli aktywnych.



Ryc. 7. Zdjęcia SEM materiałów VA3.8 (A), VA7.6 (B) oraz VA15.2 (C)

Zdjęcia uzyskane z mikroskopu elektronowego wskazują, że struktury otrzymanych węgli aktywnych są nieuporządkowane i mają nieregularny kształt. Nie zaobserwowano znaczących zmian w morfologii wynikających z zastosowania różnych przepływów azotu. Wszystkie materiały mają wyraźnie wykształcony system otworów i kanałków, które świadczą o roślinnym pochodzeniu prekursora.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Izotermi adsorpcji-desorpcji azotu węgli aktywnych otrzymanych z liści jemioly pospolitej reprezentowały typy I(a) oraz I(b), świadczące o dobrze rozwiniętej mikroporowatej strukturze. Otrzymane materiały wykazały obecność porów o średnicach poniżej 2,5 nm. Struktura materiału karbonizowanego z zastosowaniem najwyższego przepływu azotu (15,2 dm³/min) charakteryzowała się największą mikroporowatością, a największą objętość

w tym materiale zajmowały pory o średnicy 1 i 2,5 nm. Powierzchnia właściwa badanych materiałów wzrastała wraz ze zwiększeniem przepływu gazu inertnego z 628 m²/g do 697 m²/g. Objętość mikroporów była najwyższa w przypadku materiału VA15.2 i wzrastała wraz ze zwiększeniem przepływu gazu z wartości 0,22 cm³/g do 0,25 cm³/g. Natomiast całkowita objętość porów była najwyższa w przypadku materiału VA3.8 – 0,37 cm³/g.

Węgle aktywne wytworzone z liści jemioli pospolitej na drodze chemicznej aktywacji wodorotlenkiem potasu charakteryzowały się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz mikroporowością. Otrzymane węgle aktywne mogą być interesujące z punktu widzenia potencjalnego zastosowania w procesach adsorpcyjnych.

LITERATURA

- [1] Anastas P., Eghbali N. Green chemistry: Principles and practice. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 301–312.
- [2] Paryczak T. Promowanie zrównoważonego rozwoju przez zieloną chemię. *Probl. Ekorozw.* 2008, 3, 39–44.
- [3] de Marco B.A., Rechelo B.S., Tótolí E.G., Kogawa A.C., Salgado H.R. Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharm. J.* 2019, 27, 1–8.
- [4] Green chemistry history, <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/history-of-green-chemistry.html> (dostęp: 25.04.2020).
- [5] Donate P.M. Green synthesis from biomass. *Chem. Biol. Technol. Agric.* 2014, 1, 1–8.
- [6] Pfaltzgraff L.A., De bruyn M., Cooper E.C., Budarin V., Clark J.C. Food waste biomass: a resource for high-value chemicals. *Green Chem.* 2012, 15, 307–314.
- [7] Pleissner D., Lin C.S.K. Valorisation of food waste in biotechnological processes. *Sustainable Chemical Processes* 2013, 1, 1–6.
- [8] Sheldon R.A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Green Chem.* 2014, 16, 950–963.
- [9] Kyzioł-Komosińska J., Pająk M., Walor K. Usuwanie barwników z wód i ścieków metodą sorpcji na neogeńskich łąkach smektytowych. Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 2012.
- [10] Song M., Jin B., Xiao R., Yang L., Wu Y., Zhong Z., Huang Y. The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass Bioener.* 2013, 48, 250–256.
- [11] Kadirvelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technol.* 2003, 87, 129–132.
- [12] Deng H., Yang L., Tao G., Dai J. Preparation and characterizations of activated carbons from cotton stalk by microwave-assisted chemical activation and its application in methylene blue adsorption. *J Hazard. Mat.* 2009, 166, 1514–1521.
- [13] Lakshmi U.R., Srivastava V.C., Mall I.D., Lataye D.H. Rice husk ash as the effective adsorbent: evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 710–720.
- [14] Maneerung T., Liew J., Dai Y., Kawi S., Chong C., Wang C-H. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technol.* 2016, 200, 350–359.
- [15] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inż. Ochr. Środ.* 2012, 15, 169–180.
- [16] Koc-Jurczyk J. Mikrobiologiczne usuwanie metali ciężkich ze ścieków. *Inż. Ekol.* 2013, 34, 166–172.
- [17] Kuśmierk K., Świątkowski A. Wpływ chemii powierzchni węgla aktywnych na adsorpcję kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. *Inż. Ochr. Środ.* 2016, 19, 255–263.

- [18] Salman J.M, Njoku V.O., Hameed B.H. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. *Chem. Eng. J.* 2011, 174, 41–48.
- [19] Salman J.M, Njoku V.O., Hameed B.H. Bentazon and carbofuran adsorption onto date seed activated carbon: Kinetics and equilibrium. *Chem. Eng. J.* 2011, 173, 361–368.
- [20] Środki produkcji w rolnictwie w roku gospodarczym 2017/2018, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/rolnictwo-lesnictwo/rolnictwo/srodki-produkcji-w-rolnictwie-w-roku-gospodarczym-20172018,6,15.html> (dostęp: 25.04.2020).
- [21] Gumuła S. Wpływ gazów cieplarnianych i czynników naturalnych na kształtowanie się temperatury Ziemi. *Przemysł Chemiczny* 2015, 94, 1000–1003.
- [22] Choma J., Stachurska K., Dziura A., Jaroniec M. Opis adsorpcji dwutlenku węgla w różnych temperaturach na mikroporowatych węglach aktywnych. *Ochr. Środ.* 2016, 38, 3–8.
- [23] 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, 18, 73–79.
- [24] Lewicka K. Activated carbons prepared from hazelnut shells, walnut shells and peanut shells for high CO₂ adsorption. *Pol. J. Chem. Technol.* 2017, 19, 38–43.
- [25] Ello A.S., de Souza L.K.C., Trokourey A., Jaroniec M. Coconut shell-based microporous carbons for CO₂ capture. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013, 180, 280–283.
- [26] Wang J., Heerwig A., Lohe M.R., Oschatz M., Borchardt L., Kaskel S. Fungi-based porous carbons for CO₂ adsorption and separation. *J. Mat. Chem.* 2012, 22, 13911–13913.
- [27] Sevilla M., Fuertes A.B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1765–1771.
- [28] Vargas P.D., Giraldo L., Silvestre-Albero J., Moreno-Piraján J.C. CO₂ adsorption on binderless activated carbon monoliths. *Adsorption* 2011, 17, 497–504.
- [29] Plaza M.G., González A.S., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F. Valorisation of spent coffee grounds as CO₂ adsorbents for postcombustion capture applications. *Appl. Energy* 2012, 99, 272–279.
- [30] Parshetti G.K., Chowdhury S., Balasubramanian R. Biomass derived low- cost microporous adsorbents for efficient CO₂ capture. *Fuel* 2015, 148, 246–254.
- [31] Matabosch Coromina H., Walsh D.A., Mokaya R. Biomass-derived activated carbon with simultaneously enhanced CO₂ uptake for both pre and post combustion capture applications. *J. Mat. Chem. A* 2016, 4, 280–289.
- [32] Travis W., Gadipelli S., Guo Z. Superior CO₂ adsorption from waste coffee ground derived carbons. *RSC Advances* 2015, 5, 29558–29562.
- [33] Urech K., Baumgartner S. Chemical Constituents of *Viscum album* L.: Implication for the pharmaceutical preparation of mistletoe. *Transl. Res. Biomed.* 2015, 4, 11–23.
- [34] Barbasz A., Kreczmer B., Rudolphi-Skórska E., Sieprawska A. Biologically active substances in plant extracts from mistletoe *Viscum album* and trees: fir (*Abies alba* Mill.), pine (*Pinus sylvestris* L.) and yew (*Taxus baccata* L.). *Herba Polonica* 2012, 58, 16–26.
- [35] Umucahlar H.D., Gulsen N., Coskun B., Hayirli A., Dural H. Nutrient composition of mistletoe (*Viscum album*) and its nutritive value for ruminant animals. *Agrofor. Syst.* 2007, 71, 77–87.
- [36] Nazaruk J., Orlikowski P. Phytochemical profile and therapeutic potential of *Viscum album* L. *Nat. Prod. Res.* 2016, 30, 373–385.
- [37] Kamar V., Dağalp R., Taştekin M. Determination of heavy metals in almonds and mistletoe as a parasite growing on the almond tree using ICP-OES or ICP-MS. *Biol. Trace Elem. Res.* 2018, 185, 226–235.
- [38] Chul-Woo K., Chan-Hoon A., Hyun-Seok L., Jae-Seon Y., Eun Ju C., Sang-Hyun L., Hee-Yeon K. Proximate and mineral components of *Viscum album* var. *coloratum* grown on eight different host tree species. *J. For. Res.* 2019, 30, 1245–1253.
- [39] Lech P., Zóciak A., Hildebrand R. Occurrence of european mistletoe (*Viscum album* L.) on forest trees in Poland and its dynamics of spread in the period 2008–2018. *Forests* 2020, 11, 1–16.

Analiza porównawcza lipofilowości pochodnych estrowych eugenolu

Paulina Waszczuk, Edyta Makuch*

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

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono ocenę lipofilowości pochodnych estrowych eugenolu (chlorooctanu, dichlorooctanu i trichlorooctanu eugenylu) otrzymanych w procesie estryfikacji eugenolu chlorkiem kwasu chlorooctowego, dichlorooctowego i trichlorooctowego. 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. Ponadto w celach porównawczych współczynnik ten wyznaczono eksperymentalnie dla wyjściowego eugenolu, a także obliczono go teoretycznie dla eugenolu, kwasu chlorooctowego, dichlorooctowego i trichlorooctowego. Wyniki pokazały, że pochodne estrowe eugenolu charakteryzowały się wyższą lipofilowością w stosunku do wyjściowego eugenolu. Wartości $\log P$ dla tych związków wynosiły odpowiednio: 2,20 (eugenol), 2,43 (chlorooctan eugenylu), 2,65 (dichlorooctan eugenylu), 2,75 (trichlorooctan eugenylu). Wartości współczynnika podziału wyznaczone teoretycznie wynoszą dla: eugenolu 2,49, chlorooctanu eugenylu 3,11, dichlorooctanu eugenylu 3,73, trichlorooctanu eugenylu 4,35, kwasu chlorooctowego 0,18, kwasu dichlorooctowego 0,80 i kwasu trichlorooctowego 1,42.

WPROWADZENIE

Wolne rodniki wykazują niezwykle reaktywność oraz zawierają niesparowany elektron na powłoce walencyjnej. Powstają one w organizmie podczas intensywnie zachodzących przemian biochemicznych i metabolicznych, podczas autooksydacji związków biologicznie czynnych, a także pod wpływem działania zewnętrznych czynników fizycznych (m.in. temperatury, promieniowania, ultradźwięków). Biorą one także udział w wielu przemianach, niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Nadmiar wolnych rodników prowadzi jednak do zaburzeń homeostazy, destrukcji struktur komórkowych, wzrostu ryzyka zachorowań na choroby nowotworowe, cukrzycę, nadciśnienie tętnicze i miażdżycę [1–3].

Antyoksydanty regulują procesy biologiczne i umożliwiają niwelowanie negatywnego wpływu wolnych rodników na komórki i tkanki. Źródłem egzogennym przeciwutleniaczy są owoce, warzywa, przyprawy, a także pozyskiwane z roślin olejki eteryczne. Znalazły one zastosowania jako: dodatki do żywności (celem przedłużenia ich przydatności do spożycia) oraz składniki kosmetyków i leków [1, 4–5]. Według skali ORAC (ang. *oxygen radical absorption capacity*), określającej antyoksydacyjną zdolność produktów żywnościowych, najwyższym potencjałem antyoksydacyjnym charakteryzują się: goździki, czosnek, cebula, owoce jagodowe, tymianek oraz oregano. Szczegółne właściwości przypisuje się olejki goździkowemu, którego głównym składnikiem jest eugenol (stanowi 30–95% olejku goździkowego). W literaturze szeroko opisano antyseptyczne (w infekcjach górnych dróg

* Adres do korespondencji: Paulina Waszczuk i Edyta Makuch, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: waszczuk.paulina@gmail.com, edyta.makuch@zut.edu.pl

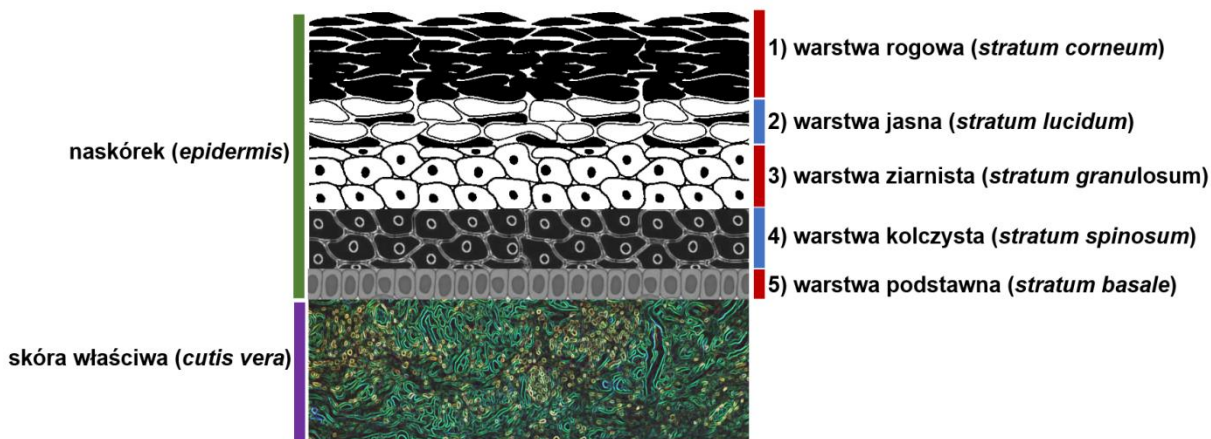
oddechowych), przeciwbólowe (w bólach głowy, zębów i reumatyzmie), antybakteryjne, przeciwwirusowe i grzybobójcze właściwości eugenolu [2, 6–8].

Ciekawą grupą związków chemicznych o szerokim zastosowaniu są kwasy α - i β -hydroksylowe (AHA i BHA) oraz kwas trichlorooctowy (TCA). Związki te wykorzystywane są jako składniki aktywne preparatów kosmetycznych stosowanych w pielęgnacji skóry problematycznej z tendencją do występowania niedoskonałości. Wykazują one działanie przeciwzapalne oraz antybakteryjne, dzięki czemu są skuteczne w leczeniu trądziku. Ponadto mogą pełnić funkcję konserwantu fazy tłuszczowej w produktach kosmetycznych [9–13].

Głównymi przedstawicielami kwasów AHA i BHA są: kwas mlekowy (pozyskiwany głównie w procesie fermentacji cukrów i bakterii mlekowych, przy czym biologiczną aktywność tego kwasu wykazuje forma optyczna L), kwas glikolowy (pozyskiwany głównie z trzciny cukrowej oraz z buraków cukrowych), kwas pirogronowy (pozyskiwany głównie z jabłek oraz sfermentowanych owoców) oraz kwas salicylowy (pozyskiwany głównie z kory wierzby i liści brzozy). Związki te dobrze rozpuszczają się w tłuszczach i dość dobrze przenikają przez zewnętrzną warstwę skóry. Znajdują zastosowania w peelingach chemicznych jako substancje działające powierzchownie – powodujące złuszczenie całej warstwy rogowej (*stratum corneum*) naskórka, przez warstwy jasną (*stratum lucidum*) i ziarnistą (*stratum granulosum*) do warstwy kolczystej (*stratum spinosum*) na głębokość 0,06 mm (ryc. 1). Dzięki temu AHA (w stężeniu 20–50%) i BHA (w stężeniu 10–20%) stosowane są u osób bez względu na kolor skóry, nie powodując jej hiperpigmentacji. Wadą AHA i BHA jest ich tendencja do wywoływania podrażnień oraz stanów zapalnych skóry [10–12].

TCA (w stężeniu 35–50%) powoduje natomiast średnio głębokie złuszczenie naskórka, aż do warstwy podstawnej (*stratum basale*) i górnej warstwy skóry właściwej (*cutis vera*) na głębokość poniżej 0,6 mm. Już po jednorazowej aplikacji kwasu trichlorooctowego uzyskuje się całkowitą martwicę naskórka wywołującą zmniejszenie przepuszczalności naczyń włosowatych. W związku z tym po zabiegu wykonywanym TCA nie obserwuje się podrażnień oraz stanu zapalnego skóry [9–13].

Estryfikacja eugenolu do palmitynianu, glukopiranozydu czy octanu eugenolu sprawia, iż otrzymane pochodne mają silne właściwości odkażające. Ich wodne i alkoholowe roztwory służą do odkażania jamy ustnej oraz znajdują zastosowania w stomatologii. W farmacji związki te są składnikami maści, roztworów, aerozoli oraz przysypek, zwalczających infekcje bakteryjne i grzybicze. Hamują rozwój oraz zabijają większość drobnoustrojów chorobotwórczych, jak: *Escherichia coli*, *Streptococcus aureus*, *Bacillus subtilis* i inne. Dodatkowo eugenol oraz octan eugenolu wykazują działanie przeciwnowotworowe (wobec linii komórkowej czerniaka B16), zmniejszają zawartość tłuszczu w organizmie, wspomagając proces odchudzania, znajdują zastosowanie w aromaterapii, a także są składnikami naturalnych konserwantów żywności i olejów [7–8, 14–16].



Ryc. 1. Budowa zewnętrznej warstwy skóry [9–13]

Wyniki naszych wcześniejszych badań związanych z syntezą produktów otrzymanych na drodze estryfikacji eugenolu (takich jak: chlorooctan, dichlorooctan i trichlorooctan eugenolu) wykazały, że otrzymane pochodne charakteryzują się zróżnicowaną aktywnością antyoksydacyjną [17–18]. Syntezy estrów prowadzono przy stosunku molowym odpowiedniego kwasu karboksylowego (chlorooctowego, dichlorooctowego i trichlorooctowego) do chlorku oksalilu, eugenolu oraz pirydyny wynoszącym odpowiednio: 81 : 71 : 51 : 123. Pomiar aktywności antyoksydacyjnej otrzymanych estrów przeprowadzono metodą spektrofotometryczną, wykorzystując technikę DPPH. Metoda oznaczania aktywności przeciwutleniającej przy użyciu rodnika DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) charakteryzującego się ciemnofioletową barwą oraz posiadającego maksimum absorpcji przy długości fali $\lambda = 515$ nm opiera się na rejestrowanej spektrofotometrycznie zmianie zabarwienia etanolowego roztworu rodnika DPPH. Reakcja rodnika DPPH z antyoksydantem zachodzi na jednym z atomów azotu obecnych w cząsteczce DPPH (na tzw. mostku azotowym). W momencie przekazania rodnikowi DPPH atomu wodoru występującego przy grupie hydroksylowej antyoksydantu ciemnofioletowa barwa etanolowego roztworu DPPH zmienia się na kolor jasnożółty lub roztwór całkowicie się odbarwia, tym samym obniża się absorbcja badanego roztworu [17–18].

Poza aktywnością antyoksydacyjną przeciwutleniacze winny charakteryzować się odpowiednim stopniem przenikania przez warstwę rogową skóry do jej wewnętrznych warstw. Powinowactwo cząsteczki do dwóch niemieszających się faz, lipidowej i wodnej, nazywane jest lipofilowością. Stanowi ona czynnik determinujący bioaktywność, a także jeden z najważniejszych parametrów określających aktywność farmakodynamiczną, farmakokinetyczną oraz toksyczną. Ma istotny wpływ na wchłanianie i dystrybucję substancji aktywnych, zarówno leków, jak i kosmetyków. Stanowi miarę powinowactwa i przepuszczalności przez błony biologiczne. Związki chemiczne o wyższej lipofilowości wykazują wysokie powinowactwo do białek osocza, dzięki czemu są łatwiej transportowane (również przez barierę krew–mózg). Ponadto w preparatach podawanych naskórnio wyższa lipofilowość sprzyja wnikaniu substancji aktywnych do warstwy rogowej naskórka. Z drugiej strony, zbyt duża lipofilowość związku powoduje zmniejszenie absorpcji i wzrost tendencji do akumulacji w błonach lipidowych i tkankach organizmów [19–20].

Najczęściej stosowanym wskaźnikiem lipofilowości jest współczynnik podziału n-oktanol/woda (P) oraz jego postać logarymiczna ($\log P$). Dla eugenolu i jego estrów współczynnik ten można wyznaczyć z użyciem metod eksperymentalnych oraz za pomocą metod teoretycznych. Metody eksperymentalne obejmują m.in. metodę *shake-flask* (wytrząsania w kolbie), natomiast teoretyczne metody wyznaczania współczynnika podziału bazują na obliczeniach wykorzystujących oprogramowania oparte na matematycznych algorytmach [21–26].

W tabeli 1 przedstawiono dane literaturowe dotyczące wartości współczynnika podziału ($\log P$) dla eugenolu, kwasu chlorooctowego, dichlorooctowego oraz trichlorooctowego, które wyznaczono metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi.

Tabela 1. Dane literaturowe dotyczące wartości współczynnika podziału ($\log P$) wyznaczone metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi

| Badany związek | $\log P^*$ | $\log P^{**}$ | Źródło |
|----------------------|------------|---------------|--------|
| Eugenol | 2,27 | | [27] |
| | 2,66 | 2,66 | [28] |
| | 2,61 | 2,61 | [29] |
| | 2,13 | | [30] |
| Kwas chlorooctowy | 0,22 | 0,18 | [31] |
| | 0,22 | 0,31 | [32] |
| Kwas dichlorooctowy | 0,92 | 0,99 | [31] |
| | | 1,06 | [32] |
| Kwas trichlorooctowy | 1,33 | 1,17 | [31] |
| | | 1,53 | [32] |

* $\log P$ wyznaczono eksperymentalnie,
 ** $\log P$ obliczono przy użyciu teoretycznych metod obliczeniowych.

W ramach prac badawczych przeprowadzono ocenę lipofilowości pochodnych estrowych eugenolu (chlorooctanu, dichlorooctanu i trichlorooctanu eugenolu) otrzymanych w procesie estryfikacji eugenolu chlorkiem kwasu chlorooctowego, dichlorooctowego i trichlorooctowego. 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. Ponadto w celach porównawczych współczynnik ten wyznaczono eksperymentalnie dla wyjściowego eugenolu, a także obliczono go teoretycznie dla eugenolu, kwasu chlorooctowego, dichlorooctowego i trichlorooctowego. Otrzymane wyniki lipofilowości eugenolu i kwasów porównano z danymi literaturowymi zamieszczonymi w tabeli 1.

Wyniki badań przedstawione w niniejszej publikacji są częścią badań mających na celu przeprowadzenie oceny przenikania otrzymanych pochodnych estrowych eugenolu przez skórę świnią z wykorzystaniem komory dyfuzyjnej Franza [27–28]. Ponadto w celach porównawczych badaniom tym poddany zostanie eugenol oraz kwasy chlorooctowy, dichlorooctowy i trichlorooctowy. Istotne będzie oszacowanie zależności pomiędzy stopniem przenikania badanej substancji aktywnej przez skórę świnią a jej zdolnością przeciwutleniającą (co może ograniczyć egzogenne i endogenne działanie wolnych rodników).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania lipofilowości chlorooctanu, dichlorooctanu i trichlorooctanu eugenolu

W celu oznaczenia lipofilowości pochodnych estrowych eugenolu (tj. chlorooctanu, dichlorooctanu i trichlorooctanu eugenolu) zbadano wartości współczynnika podziału n-oktanol/woda ($\log P$), który wyrażono jako stosunek stężeń badanej substancji w obu fazach [21–26]:

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

gdzie:

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

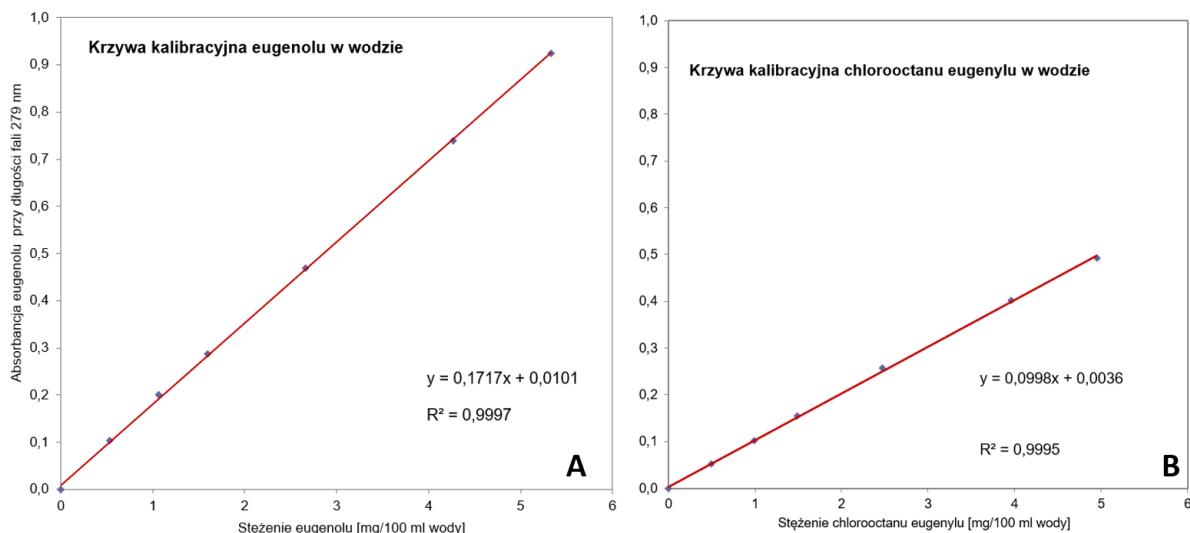
Pochodne estrowe eugenolu uznawane są za substancje niezjonizowane. Ze względu na neutralny charakter tych związków ich rozpuszczalność nie jest zależna od pH środowiska. W warunkach prowadzenia eksperymentu nie następuje dysocjacja estrów do form zjonizowanych, która w znacznym stopniu zaburzyłaby profil rozpuszczalności otrzymanych pochodnych. Stężenia badanych związków znajdujących się w warstwie wodnej wyznaczono metodą krzywej kalibracyjnej, przedstawionej na ryc. 2-3, natomiast stężenia związków w fazie n-oktanolowej wyznaczono z różnicy stężeń początkowych i stężeń badanych związków znajdujących się w fazie wodnej (tab. 2).

N-oktanol mieszano z wodą w proporcji 1 : 1, zawierającą badany związek o następujących zakresach stężeń: 32,00–178,00 mg/100 ml roztworu. Następnie mieszaninę wytrząsano na wytrząsarce (TS-2 Orbital Shaker) przez 24 h, w warunkach stałej temperatury (wynoszącej 25°C), którą regulowano termostatem zanurzeniowym z możliwością dokładnego ustalenia temperatury. Oznaczeń stężeń badanych substancji w analizowanych warstwach dokonano metodą spektrofotometryczną (aparat Merck Spectroquant Pharo 300) przy następujących długościach fali λ : 273 nm (w przypadku chlorooctanu eugenolu), 277 nm (w przypadku dichlorooctanu eugenolu), 280 nm (w przypadku trichlorooctanu eugenolu). Wartości współczynnika podziału podano jako średnią z 9 analizowanych próbek o 3 różnych stężeniach. Dla porównania tymi samymi metodami przeprowadzono również badania eugenolu, stosując długość fali λ wynoszącą 279 nm. Ponadto dla każdego badanego związku wykonano ślepe próby. W tym celu n-oktanol mieszano z wodą w proporcji 1 : 1, a następnie mieszaninę wytrząsano przez 24 h w warunkach stałej temperatury, po czym warstwy wodne analizowano metodą spektrofotometryczną, stosując odpowiednie długości fali λ . Zakres stężeń badanych związków wybrano po przeprowadzeniu oznaczeń analizatorem całkowitego węgla organicznego TOC-LCSH/CSN (firmy SHIMADZU CORPORATION). W tym celu do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ wprowadzono odpowiednią ilość badanego związku (w stężeniu mieszczącym się w przedziale od 30,00 do 180,00 mg/100 ml roztworu), a następnie zawartość kolby uzupełniono wodą do kreski. Przygotowane w ten sposób wodne roztwory badanych związków rozcieńczano 10-krotnie, a następnie analizowano na zawartość węgla organicznego analizatorem TOC.

Dodatkowo, metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC identyfikowano związki zawarte w wodnych roztworach. Na podstawie uzyskanych chromatogramów wyznaczono wartości współczynnika retencji (R_f) dla odpowiedniego estru oraz dla czystego eugenolu. Obecność eugenolu w wodnych roztworach badanych estrów świadczyłaby o zajściu hydrolizy tych związków.

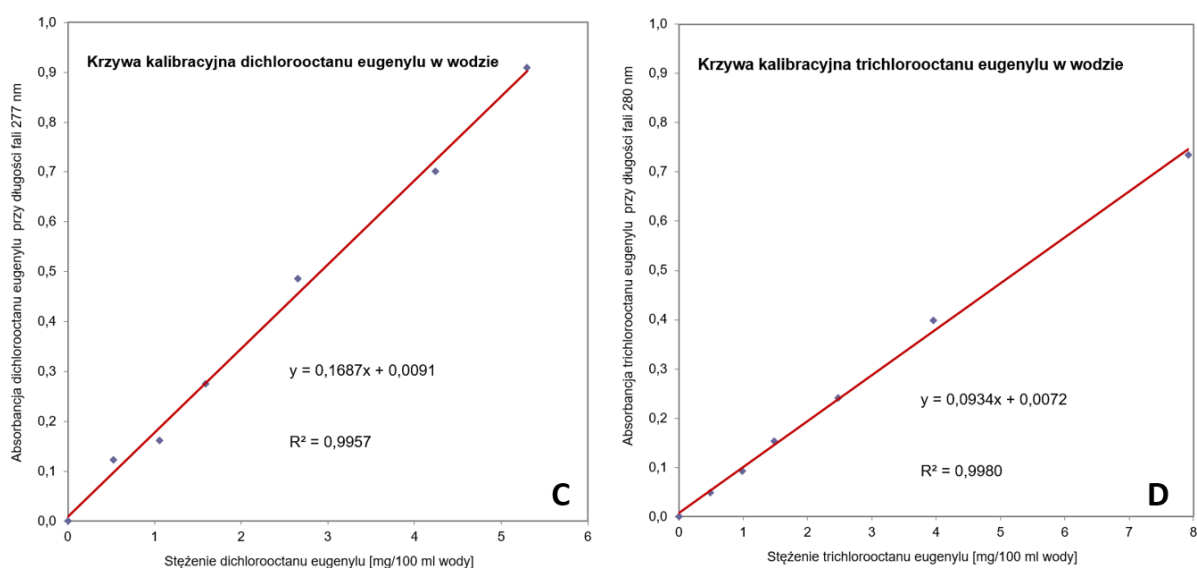
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na ryc. 2 przedstawiono krzywe kalibracyjne dla eugenolu i chlorooctanu eugenolu.



Ryc. 2. Krzywa kalibracyjna dla: A) eugenolu, B) chlorooctanu eugenolu

Na ryc. 3 przedstawiono krzywe kalibracyjne dla dichlorooctanu i trichlorooctanu eugenolu.



Ryc. 3. Krzywa kalibracyjna dla: A) dichlorooctanu eugenolu, B) trichlorooctanu eugenolu

W tabeli 2 przedstawiono wartości stężeń badanych pochodnych estrowych eugenolu znajdujących się w warstwach wodnej i oktanolowej. W celach porównawczych przedstawiono także wyniki dla eugenolu.

Tabela 2. Wartości stężeń badanych związków znajdujących się w warstwach wodnej i oktanolowej oraz początkowe stężenie tych związków

| Badany związek | Stężenie badanego związku w fazie wodnej | Stężenie badanego związku w fazie oktanolowej | Początkowe stężenie badanego związku |
|-------------------------|--|---|--------------------------------------|
| | [mg/100 ml roztworu] | | |
| Eugenol | 0,25 | 38,95 | 39,20 |
| | 0,53 | 79,07 | 79,60 |
| | 0,84 | 143,56 | 144,40 |
| Chlorooctan eugenylu | 0,24 | 44,56 | 44,80 |
| | 0,26 | 88,16 | 88,40 |
| | 0,56 | 159,76 | 160,32 |
| Dichlorooctan eugenylu | 0,06 | 31,94 | 32,00 |
| | 0,28 | 95,72 | 96,00 |
| | 0,30 | 152,10 | 152,40 |
| Trichlorooctan eugenylu | 0,03 | 37,97 | 38,00 |
| | 0,20 | 94,60 | 94,80 |
| | 0,64 | 177,36 | 178,00 |

Czynnikiem istotnie wpływającym na transport substancji aktywnych jest lipofilowość badanego związku [34]. Optymalna wartość współczynnika $\log P$ (będącego wyznacznikiem lipofilowości substancji czynnej) mieści się w przedziale od 2 do 3 [35–37]. Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno eugenol, jak i jego pochodne estrowe mogą charakteryzować się dobrą przenikalnością przez warstwy: 1) rogową skóry (*stratum corneum*) naskórka, 2) jasną (*stratum lucidum*), 3) ziarnistą (*stratum granulosum*), 4) kolczystą (*stratum spinosum*) do warstwy 5) 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 (w przypadku eugenolu), 2,43 (w przypadku chlorooctanu eugenylu), 2,65 (w przypadku dichlorooctanu eugenylu) i 2,75 (w przypadku trichlorooctanu eugenylu) (tab. 3). 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, chlorooctanu eugenylu – 3,11, dichlorooctanu eugenylu – 3,73 i trichlorooctanu eugenylu – 4,35 (tab. 3).

W tabeli 3 przedstawiono wartości współczynnika podziału ($\log P$) wyznaczone metodą eksperymentalną dla chlorooctanu, dichlorooctanu i trichlorooctanu eugenylu i obliczone metodą teoretyczną dla badanych pochodnych eugenolu. Ponadto w celach porównawczych przedstawiono również $\log P$ dla eugenolu.

Związki lipofilne przenikają dużo łatwiej przez naskórek (*epidermis*) składający się z pięciu wyżej wymienionych warstw (tj. *stratum corneum*, *stratum lucidum*, *stratum granulosum*, *stratum spinosum*, *stratum basale*) – aż do skóry właściwej (*cutis vera*), ponieważ zbudowany jest on głównie z substancji lipidowych. Naskórek ogranicza jednocześnie przenikanie substancji hydrofilowych (dla których wartości współczynnika podziału wynoszą poniżej 2), powodując ich kumulowanie się w skórze [19–20, 38–40].

Tabela 3. Wartości współczynnika podziału ($\log P$) wyznaczone metodą eksperymentalną i obliczone metodą teoretyczną

| Badany związek | $\log P^*$ | $\log P^{**}$ |
|-------------------------|------------|---------------|
| Eugenol | 2,20 | 2,49 |
| Chlorooctan eugenylu | 2,43 | 3,11 |
| Dichlorooctan eugenylu | 2,65 | 3,73 |
| Trichlorooctan eugenylu | 2,75 | 4,35 |

* $\log P$ wyznaczono eksperymentalnie, metodą spektrofotometryczną,

** $\log P$ obliczono przy użyciu teoretycznej metody obliczeniowej z wykorzystaniem programu MestReNova.

Dla związków hydrofilowych o $\log P < 2$ zewnętrzna warstwa rogowa skóry (*stratum corneum*), zbudowana z warstwy zbitej (*stratum compactum*) i warstwy rogowaciejącej (*stratum disjunctum*), stanowi barierę ograniczającą penetrację tych związków do niżej położonych hydrofilowych warstw naskórka [38–40]. Dlatego też powszechnie stosowane w dermatologii oraz w kosmetologii kwasy α -hydroksylowe (w stężeniu 20–50%) i β -hydroksylowe (w stężeniu 10–20%) przenikają na głębokość 0,06 mm – przez trzy, aż do czwartej warstwy kolczystej (*stratum spinosum*) naskórka, kumulując się w nich.

Kwas trichlorooctowy (w stężeniu 35–50%), dla którego wartości współczynnika podziału wyznaczone metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi wynoszą od 1,17 do 1,53, powoduje średnio głębokie złuszczenie naskórka (na głębokość poniżej 0,6 mm) [31–32]. Wyznaczona przy użyciu teoretycznej metody obliczeniowej z wykorzystaniem programu MestReNova wartość współczynnika podziału dla kwasu trichlorooctowego jest zbliżona do wartości opisanych w literaturze i wynosi 1,42. W przypadku kwasu chlorooctowego i dichlorooctowego wartości $\log P$ obliczone z wykorzystaniem programu MestReNova wynosiły odpowiednio: 0,18 (wartości $\log P$ opisane w literaturze 0,18–0,31) i 0,80 (wartości $\log P$ opisane w literaturze 0,92–1,06) i były zbliżone do wartości $\log P$ opisanych w przeglądzie literaturowym (tab. 1) [31–32].

Uzyskane wyniki badań pokazały, że wartości współczynnika podziału wyznaczone eksperymentalnie (metodą *shake-flask*) i teoretycznie (z wykorzystaniem programu MestReNova) dla eugenolu wynosiły odpowiednio: 2,20 i 2,49 (tab. 3) i były porównywalne zarówno z wartościami $\log P$ wyznaczonymi metodami eksperymentalnymi (2,13–2,66), jak i obliczonymi metodami matematycznymi (2,61–2,66) (tab. 1) [27–30].

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Uzyskane wyniki badań pokazały, że pochodne estrowe eugenolu charakteryzują się wyższą lipofilowością w stosunku do wyjściowego eugenolu. Wartości współczynnika podziału wyznaczone eksperymentalnie dla otrzymanych estrów eugenolu wzrastały w następującej kolejności: 2,75 (w przypadku trichlorooctanu eugenylu) > 2,65 (w przypadku dichlorooctanu eugenylu) > 2,43 (w przypadku chlorooctanu eugenylu). W przypadku eugenolu wartość $\log P$ była niższa niż wartości $\log P$ otrzymanych pochodnych i wynosiła 2,20. Wyższe wartości współczynnika podziału dla otrzymanych estrów eugenolu w stosunku do wartości $\log P$ otrzymanego dla eugenolu uwarunkowane są wyższym stężeniem formy niejonizowanej estrów w warunkach prowadzenia eksperymentu.

Wartości współczynnika podziału dla eugenolu zależne są od pH środowiska ze względu na zasadowy charakter tego związku ($pK_a = 10,19$). Wraz ze wzrostem pH środowiska (od

około 2 do około 10) rozpuszczalność eugenolu zmniejsza się, ponieważ obniża się stopień jonizacji tej cząsteczki. Najwyższą rozpuszczalność tego związku uzyskuje się przy niskich wartościach pH środowiska, ponieważ obserwuje się najwyższy stopień jonizacji tej cząsteczki. Aby uniknąć wpływu pH środowiska na wartość współczynnika podziału, należy dobrać warunki eksperymentalne, przy których eugenol występuje w formie niezjonizowanej (tj. przy wysokich wartościach pH środowiska) [27–30].

Ponadto wartości współczynnika podziału wyznaczone przy użyciu teoretycznej metody obliczeniowej dla wszystkich badanych estrów eugenolu były wyższe od wartości log *P* wyznaczonych eksperymentalnie i wynosiły odpowiednio: 4,35 (dla trichlorooctanu eugenolu), 3,73 (dla dichlorooctanu eugenolu), 3,11 (dla chlorooctanu eugenolu). W przypadku eugenolu wyznaczona teoretycznie wartość log *P* wynosiła 2,49 (tab. 3).

Przy porównaniu danych literaturowych opisujących wartości współczynnika podziału wyznaczonych metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi okazuje się, że w zależności od zastosowanej metody jego wyznaczania uzyskiwano wartości log *P* w przedziale wynoszącym od 2,13 do 2,66 (w przypadku eugenolu), od 0,18 do 0,31 (w przypadku kwasu chlorooctowego), od 0,92 do 1,06 (w przypadku kwasu dichlorooctowego), od 1,17 do 1,53 (w przypadku kwasu trichlorooctowego) [27–32].

LITERATURA

- [1] Karpińska A., Gromadzka G. Stres oksydacyjny I naturalne mechanizmy antyoksydacyjne – znaczenie w procesie neurodegeneracji. Od mechanizmów molekularnych do strategii terapeutycznych. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2013, 67, 43–53.
- [2] Skotnicka M., Golan M., Szmukała N. Rola naturalnych przeciwutleniaczy pochodzenia roślinnego w profilaktyce nowotworowej. *Ann. Acad. Med. Gedan.* 2017, 47, 119–127.
- [3] Bagchi K., Puri S. Free radicals and antioxidants in health and disease: a review. *EMHJ* 1998, 4, 350–360.
- [4] Olędzki R. Potencjał antyoksydacyjny owoców i warzyw oraz jego wpływ na zdrowie człowieka. *Nauki Inż. Technol.* 2012, 1, 44–54.
- [5] Ball S. Antyoksydanty w medycynie i zdrowiu człowieka. Wydaw. Medyk, 2011.
- [6] Kovács J.K., Horváth G., Kerényi M., Kocsisa B., Emődyac L., Schneidera G. A modified bioautographic method for antibacterial component screening against anaerobic and microaerophilic bacteria. *J. Microbiol. Methods.* 2016, 123, 13–17.
- [7] Kołodziejczyk A. Naturalne związki organiczne. Wydaw. Nauk. PWN, 2015.
- [8] Zejc A., Gorczyca M. *Chemia leków.* Wydaw. Lek. PZWN, 2013.
- [9] Ząbczyńska M., Jurzak M. Zastosowanie hydroksykwasów w kosmetologii. Stan skóry wyznacznikiem stanu zdrowia. Oficyna Wydaw. AFM, 2012.
- [10] Kapuścińska A., Nowak I. Zastosowanie kwasów organicznych w terapii trądziku i przebarwień skóry. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2015, 69, 374–383.
- [11] Anuszewska E. Badanie aktywności cytotoksycznej produktów leczniczych i wyrobów medycznych. *Gazeta Farmaceutyczna* 2010, 19, 36–38.
- [12] Kligman D., Kligman A.M. Salicylic acid peels for the treatment of photoaging. *Dermatol. Surg.* 1998, 24, 325–328.
- [13] Sarker R., Bansal S., Garg V.K. Chemical peels for melasma in dark-skinned patients. *J. Cutan. Aesth. Surg.* 2012, 5, 247–253.
- [14] Arung E.T., Matsubara E., Kusuma I.W., Sukaton E., Shimizu K., Kondo R. Inhibitory components from the buds of clove (*Syzygium aromaticum*) on melanin formation in B16 melanoma cells. *Fitoterapia* 2011, 82, 198–202.

- [15] Bal J. *Biologia molekularna w medycynie. Elementy genetyki klinicznej*. Wydaw. Nauk. PWN, 2013.
- [16] Nowak K., Ogonowski J., Jaworska M., Grzesik K. Olejek goździkowy – właściwości i zastosowanie. *Chemik*. 2012, 66, 145–152.
- [17] Makuch E., Gołębiewska M., Günther A., Pelech R. Synthesis, characteristics, and evaluation of properties of dichloroacetate of eugenyl. *Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2019. Zastosowania metod inżynierii chemicznej*. Wydaw. Uczelniane ZUT w Szczecinie, 2019.
- [18] Jurkiewicz M., Makuch E. Synteza nowej pochodnej estrowej eugenolu. V Ogólnopolska Sesja Kół Naukowych ZUT 2019.
- [19] Sobańska A.W. Chromatograficzne (RP-18) i fizykochemiczne podstawy prognozowania zdolności przekraczania bariery krew-mózg przez leki i inne związki chemiczne. Uniwersytet Medyczny w Łodzi. Wydział Farmaceutyczny. Katedra Chemii Medycznej. Zakład Chemii Analitycznej, 2019.
- [20] Dąbrowska M. Analiza ilościowa oraz badanie właściwości fizykochemicznych wybranych cefalosporyn wraz z oceną ich trwałości w warunkach stresowych. Uniwersytet Jagielloński. Collegium Medicum. Wydział Farmaceutyczny. Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, 2017.
- [21] 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. Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej, 2016.
- [22] Rutkowska E., Pająk K., Józwiak K. Lipophilicity – methods of determination and its role in medical Chemistry. *Acta Pol. Pharm. Drug. Res.* 2013, 70, 3–18.
- [23] Józwiak K., Szumiło H., Soczewiński E. Lipofilowość, metody wyznaczania i rola w działaniu biologicznym substancji chemicznych. *Wiad. Chem.* 2001, 55, 1047–1074.
- [24] Valkó K.L. Lipophilicity and biomimetic properties measured by HPLC to support drug discovery. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2016, 130, 35–54.
- [25] Dołowy M. Wyznaczanie lipofilowości *acidum dehydrocholicum* różnymi metodami. *Farm. Pol.* 2009, 67, 689–693.
- [26] Malinowska M., Sikora E., Ogonowski J. Lipofilowość półsyntetycznych pochodnych lupeolu. *Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu* 2015, 411, 97–103.
- [27] Pernin A., Bosc V., Maillard M.N., Dubois-Brissonnet F. Ferulic acid and eugenol have different abilities to maintain their inhibitory activity against *Listeria monocytogenes* in emulsified systems. *Front. Microbiol.* 2019, 10, 1–10.
- [28] Sangster J. LOGKOW – a databank of evaluated octanol-water partition coefficients. *Databanks Bull.* 1997, 1, 1–3.
- [29] Sangster J. LOGKOW – a databank of evaluated octanol-water partition coefficients. Sangster Research Laboratories, 1993.
- [30] Sangster J., Octanol-water partition coefficient of simple organic compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2009, 18, 1–11.
- [31] Hansch C. Exploring QSAR: Hydrophobic, electronic, and steric constants. *J. Med. Chem.* 1996, 39, 1013–1192.
- [32] Howard P.H., Meylan W.M. *Handbook of physical properties of organic chemicals*. Lewis Publishers (CRC Press cop), 1997.
- [33] Kopečná M., Macháček M., Prchalová E., Štěpánek P., Drašar P., Katora M., Vávrová K. Galactosyl pentadecene reversibly enhances transdermal and topical drug delivery. *Pharm Res.* 2017, 34, 2097–2108.
- [34] Alonso C., Rubioa, L., Touriñob S., Martíá M., Barbaa C., Fernández-Camposc F., Codercha L., Parra J. L. Antioxidative effects and percutaneous absorption of five polyphenols. *Free Radic Biol Med.* 2014, 75, 149–155.
- [35] Janus E., Ossowicz P., Klebko J., Nowak A., Duchnik W., Kucharski Ł., Klimowicz A. Enhancement of ibuprofen solubility and skin permeation by conjugation with L-valine alkyl esters. *RSC Adv.* 2020, 10, 7570–7584.

-
- [36] Haq A., Michniak-Kohn B. Effects of solvents and penetration enhancers on transdermal delivery of thymoquinone: permeability and skin deposition study. *Drug Deliv.* 2018, 25, 1943–1949.
- [37] Simon A., Amaro M.I., Healy A.M., Cabral L.M., de Sousa V.P. Comparative evaluation of rivastigmine permeation from a transdermal system in the Franz cell using synthetic membranes and pig ear skin with in vivo-in vitro correlation. *Int. J. Pharm.* 2016, 512, 234–241.
- [38] Jaworska M., Sikora E., Ogonowski J. factors influencing the percutaneous penetration of active ingredients. *Wiad. Chem.* 2011, 65, 3–4.
- [39] Zhang A., Jung E. Ch., Zhu H., Zou Y., Hui X., Maibach H. Vehicle effects on human stratum corneum absorption and skin penetration. *Toxicol Ind Health.* 2016, 33, 416–425.
- [40] Intarakumhaeng R., Li S.K. Effects of solvent on percutaneous absorption of nonvolatile lipophilic solute. *Int J Pharm.* 2014, 476, 266–276.

Wpływ wybranych telogenów na właściwości kotelomerów epoksyakrylanowych oraz otrzymanych z nich strukturalnych filmów adhezyjnych

Mateusz Weisbrodt, Agnieszka Kowalczyk*

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

Wśród wielu metod otrzymywania polimerów o kontrolowanej długości łańcucha, jak ATRP lub CT, na szczególną uwagę zasługuje proces telomeryzacji. Reakcja ta umożliwia uzyskanie funkcyjnych kotelomerów, z których można otrzymać strukturalne filmy adhezyjne (SAF) metodą bezrozpuszczalnikową. Kleje te umożliwiają trwałe łączenie ze sobą materiałów w sposób szybki, a uzyskane połączenia klejone cechuje wysoka wytrzymałość mechaniczna. W pracy przedstawiono rezultaty prowadzenia procesu telomeryzacji monomerów akrylanowych w środowisku aktywnego rozcieńczalnika epoksydowego z użyciem wybranych telogenów (tj. bromotrchlorometanu, 2,2,2-trichloroetanolu oraz trietylosilanu). Otrzymane roztwory modyfikowano w celu wytworzenia klejów typu SAF. Zbadano wpływ testowanych telogenów na właściwości adhezyjne oraz mechaniczne SAF. Stwierdzono, że najkorzystniejsze cechy wykazywały SAF, które otrzymano z użyciem bromotrchlorometanu, jednakże inne telogeny również mogą znaleźć swoje specyficzne zastosowanie.

WPROWADZENIE

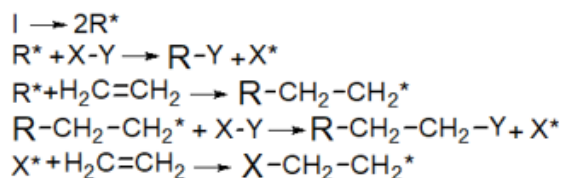
Wraz z rozwojem chemii i technologii polimerów naukowcy coraz częściej kierują swoje zainteresowanie w stronę polimeryzacji kontrolowanych, jak: polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu (ATRP), polimeryzacja z przeniesieniem katalizatora (CT) lub odwracalna polimeryzacja addycyjno-fragmentacyjna z przeniesieniem łańcucha (RAFT) [1, 2]. Jedną z metod otrzymywania produktów makrocząsteczkowych o kontrolowanej długości łańcucha (od 2 do 100 jednostek powtarzalnych) i niskiej polidispersji jest telomeryzacja. Telomeryzacja może zachodzić według zarówno mechanizmu rodnikowego, jak i jonowego (anionowego lub kationowego), poprzez etap inicjowania, propagacji, przeniesienia łańcucha oraz terminacji [3]. Reakcja ta może być inicjowana przez różne czynniki, takie jak: temperatura, jony metali, promieniowanie UV czy promieniowanie γ emitowane przez rozpad ^{60}Co . Metoda inicjowania procesu i rodzaj zastosowanego telogenu wpływają w znaczący sposób na właściwości otrzymanego produktu [4].

Pierwsze informacje o otrzymywaniu polistyrenu o niskim ciężarze cząsteczkowym zawierającym w swojej budowie chlor pojawiły się w pracy Sueßa w 1937 r. [5]. Następnie w 1940 r. podobne wyniki uzyskali Breitenbach i Maschin [6]. Kluczowa w procesie poznawania natury procesu telomeryzacji okazała się praca Mayo, który potwierdził teorię przeniesienia łańcucha [7]. Jednakże pierwszymi, którzy scharakteryzowali proces telomeryzacji (nazwany tak przez Petersona i Webera), byli Hanford i Joyce, którzy w 1948 r. uzyskali patent w tej dziedzinie [8]. Najważniejszym parametrem charakteryzującym proces telomeryzacji jest stała przeniesienia łańcucha C_T . Parametr ten wyraża stosunek stałej szybkości reakcji przeniesienia łańcucha do stałej szybkości reakcji wzrostu łańcucha

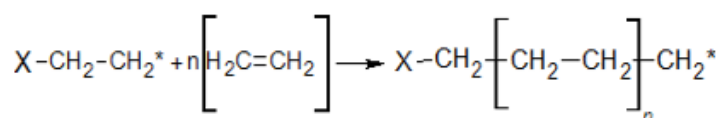
* Adres do korespondencji: Mateusz Weisbrodt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: mateusz.weisbrodt@zut.edu.pl

($C_T = k_{pl}/k_{pr}$). Optymalną wartością stałej C_T jest 1, gdyż w takim przypadku otrzymywane są oligomery o długości łańcucha do 100 jednostek powtarzalnych [9]. Jednakże wyliczenie tego parametru dla układów zawierających więcej niż 1 telogen i/lub więcej niż 1 taksogen jest bardzo skomplikowane ze względu na ilość występujących w układzie rodników. Przykładowy schemat homotelomeryzacji etyleny z udziałem 1 telogenu (XY) przedstawiono na ryc. 1 [10].

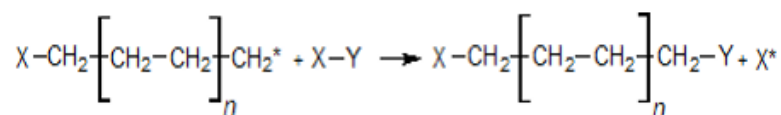
1. Inicjowanie



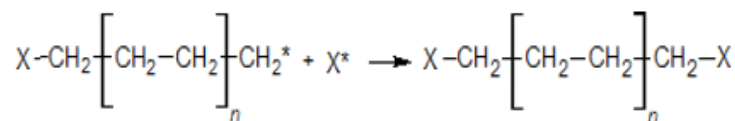
2. Propagacja



3. Przeniesienie łańcucha



4. Terminacja



Ryc. 1. Mechanizm reakcji telomeryzacji (I – inicjator, XY – cząsteczka telogenu) [10]

W procesie telomeryzacji znaczący wpływ na końcowy produkt ma zastosowany telogen. Z telogenu na etapie inicjowania, pod wpływem rodnika (R^*) powstają rodniki taksogenowe (X^* oraz Y^* , które biorą udział w reakcji przeniesienia łańcucha, wbudowując się na końcu łańcucha makrocząsteczki) [11]. Z literatury znanych jest wiele związków, które w odpowiednich warunkach mogą pełnić rolę telogenów. Przykładem może być metan, który w temperaturze powyżej 400°C może pełnić rolę przonośnika łańcucha. Ze względu na skład, telogeny można podzielić na 3 główne grupy: I) halogenopochodne węglowodorów C_1-C_4 (czasem do C_6); II) związki zawierające węgiel (lub też tlen, azot oraz wodór) i ich pochodne; III) związki, które nie zawierają atomu węgla jako centrum aktywnego [10].

Telogeny zaliczane do I grupy to związki, które jako pierwsze wykorzystano w procesie telomeryzacji (np. tetrachlorometan [5]). Spośród nich za szczególnie efektywne uznawane są te z atomami chloru, bromu lub jodu. Natomiast rzadko stosuje się fluorotelogeny ze względu na silne wiązania węgiel-fluor [10, 12]. Z kolei telogeny II grupy stanowią szeroką gamę związków organicznych w skład, której wchodzi: węglowodory, etery, kwasy karboksylowe, alkohole, aldehydy itp. Związki te najczęściej reagują przez rozerwanie wiązania C-H. Z tego względu są one zazwyczaj słabymi telogenami, ale dobrymi

przenośnikami łańcucha. Powodowane jest to często wysoką stabilnością utworzonych rodników, dlatego aby tego uniknąć, można zastosować ich halogenowe pochodne [13–15]. Trzecią grupę telogenów stanowią związki, które nie mają centrum aktywnego w postaci węgla, lecz rolę tę pełnią inne atomy, takie jak: fosfor, krzem lub siarka. Należy pamiętać, iż nie oznacza to, że w składzie takiego telogenu nie może pojawić się atom węgla. Związki tego typu mogą reagować w różny sposób, np. poprzez zerwanie wiązań X–H, X–Y lub X–X (gdzie: X – atom centralny, Y – fluorowiec). Wiedza na temat telogenów krzemoorganicznych jest ciągle bardzo mała. Mają one zazwyczaj niską wartość C_T i mogą reagować bez udziału inicjatora w wysokiej temperaturze ($\sim 300^\circ\text{C}$). Natomiast zastosowanie inicjatora pozwala obniżyć temperaturę reakcji poniżej 140°C [10, 16, 17].

Telomery znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu i życia codziennego. Wykorzystuje się je na przykład jako plastyfikatory, insektycydy, lubrykanty, surfaktanty oraz półprodukty do wytwarzania polimerów szczepionych [4, 10, 17, 18]. Zastosowanie telomeryzacji w wytwarzaniu strukturalnych filmów adhezyjnych nie zostało dotąd zbadane.

Strukturalne filmy adhezyjne (ang. *structural adhesive films*, SAF) stanowią specjalną grupę klejów konstrukcyjnych. Umożliwiają one trwałe łączenie ze sobą powierzchni (szczególnie metalowych bądź szklanych, ale także z tworzyw sztucznych). Złącze klejowe powstaje dzięki utwardzeniu w podwyższonej temperaturze (rzadziej pod wpływem promieniowania UV). Tak utworzone złącze zgodnie z Amerykańskim Stowarzyszeniem Badań Materiałów powinno wytrzymać naprężenia niszczące o wartości przynajmniej 7 MPa (1000 psi). Wśród konwencjonalnych klejów konstrukcyjnych możemy wyróżnić trzy główne grupy: kleje epoksydowe, kleje (met)akrylanowe oraz kleje fenolowe [19]. Konstrukcyjne kleje akrylanowe są bardzo szeroko stosowane ze względu na ich dobrą wytrzymałość na ścinanie (do 43 MPa) oraz stosunkowo szybki czas utwardzania. Służą one głównie do łączenia paneli lotniczych i samochodowych, elektroniki, drewna, szkła, ceramiki oraz tworzyw sztucznych [20]. Jednak stosowanie klejów konstrukcyjnych (w postaci ciekłych kompozycji, past lub proszków) stwarza wiele problemów, m.in. potrzebę wymieszania układów dwuskładnikowych (żywica + środek sieciujący) oraz aplikowania warstwy kleju o odpowiedniej grubości. Problemy te rozwiązują strukturalne filmy adhezyjne. Mają one właściwości typowe dla klejów konstrukcyjnych (wysoką wytrzymałość na ścinanie po utwardzeniu), a jednocześnie ułatwiają aplikację, gdyż są w postaci taśmy dwustronnie klejącej (przed utwardzeniem). Taka postać umożliwia naniesienie warstwy kleju o optymalnej/pożądaney grubości oraz jednoczesne wstępne połączenie klejonych powierzchni [19, 21]. Pierwszą taśmą typu SAF był produkt firmy 3M opatentowany w 1997 r., przeznaczony do łączenia metalowych elementów samolotów oraz samochodów. Produkt ten był sprzedawany w postaci szarego nośnikowego filmu klejowego o grubości ok. 0,5 mm. Złącza utworzone z jego udziałem cechowały się wytrzymałością na ścinanie w granicach 6,9–19,2 MPa [22]. Osiągnięcie tak wysokich wartości wytrzymałości na ścinanie nie zależy jedynie od właściwości SAF, ale także od metody przygotowania powierzchni klejonej (np. poprzez odtłuszczenie, szlifowanie, anodowanie, piaskowanie oraz nanoszenie primerów) [23].

CEL BADAŃ

Celem badań było otrzymanie strukturalnych filmów adhezyjnych (SAF) do trwałego łączenia elementów metalowych (szczególnie aluminium do zastosowań lotniczych, np. poszycia samolotów) nową bezrozpuszczalnikową metodą, tj. na drodze telomeryzacji wolnorodnikowej w rozcieńczalniku epoksydowym.

MATERIAŁY I METODY

Otrzymywanie i metody badań telomerów epoksyakrylanowych

Roztwory telomerów epoksyakrylanowych (TEA) otrzymywano zgodnie z patentem PL 426430 (2020 r.) z mieszaniny taksogenów (80% mas.), tj.: akrylanu 2-hydroksyetylu (Poly-Chem AG, Niemcy), metakrylanu glicydyłu (Dow Europe GmbH, Szwajcaria), akrylanu butylu (Merck KGaA, Niemcy), aktywnego rozcieńczalnika epoksydowego Grilonit V51-31 (EMS-CHEMIE AG, Szwajcaria; 20% mas.); inicjatora termicznego 2,2'azobis(izobutyronitrylu) (Union Carbide, USA) (1,2 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów i rozcieńczalnika); kopolimeryzującego fotoinicjatora 4-akryloilooksybenzofenonu (Chemitec, Niemcy) (1,2 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów i rozcieńczalnika) oraz telogenu (8 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów i rozcieńczalnika). W pracy badano 3 wybrane telogeny: bromotrichlorometan (BTChM; Sigma-Aldrich, USA), 2,2,2-trichloroetanol (TChEt; Sigma-Aldrich, USA) oraz trietylosilan (TES; Sigma-Aldrich, USA). Proces kotelomeryzacji prowadzono w szklanym reaktorze o pojemności 250 ml, wyposażonym w dopływ azotu, termoparę oraz mieszadło mechaniczne. Mieszaninę reakcyjną dozowano przy użyciu pompy perystaltycznej z prędkością 0,89 g/min do rozcieńczalnika ogrzanego do temperatury 90°C. Po zakończonym dozowaniu proces prowadzono jeszcze przez 180 min. W trakcie procesu rejestrowano szczyt temperaturowy reakcji.

Badanie właściwości TEA

Temperaturę zeszklenia (T_g) oznaczano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z użyciem aparatu DSC Q100 (TA Instruments, USA). Wartość ta była wyznaczana z punktu przegięcia krzywej zależności temperatury od dostarczonej energii. Roztwory ogrzewano w zakresie temperatur -90°C do 300°C z prędkością 10°C/min.

Zawartość części lotnych w otrzymanych roztworach TEA oznaczano metodą termogravimetryczną przy użyciu wagosuszarki Radwag MAX-50/NP (Radwag, Polska). Próbkę ogrzewano przez 4 h w temperaturze 105°C, a procentowy ubytek masy oznaczał zawartość części lotnych.

Lepkość dynamiczną otrzymanych roztworów TEA oznaczano przy użyciu lepkościomierza rotacyjnego BROOKFIELD DV-II+Pro (Brookfield, USA) w temperaturze pokojowej (# 06; 50 obrotów/min).

Otrzymywanie i metody badań termoutwardzalnych strukturalnych filmów adhezyjnych (SAF)

Kompozycje klejowe otrzymywano z roztworu TEA i żywicy epoksydowej Epidian 2 (Ciech SA, Polska) (w stosunku masowym 1 : 1), które modyfikowano jeszcze przy użyciu: wielofunkcyjnego monomeru, tj. triakrylanpentaerytrytolu (UCB Chemicals, Belgia) w ilości 5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny TEA i żywicy epoksydowej; utwardzacza utajonego, tj. modyfikowanego dicyjanodiamidu A2014FG (Evonik, Niemcy) w ilości 1,5 cz. wag.; promotora adhezji, tj. żywicy poliwinyllobutyralowej (Kuraray, Niemcy); związku obniżającego napięcie powierzchniowe Byk-4510 (Altana AG, Niemcy) w ilości 1 cz. wag. Składniki kompozycji klejowych homogenizowano przy użyciu wysokoobrotowego homogenizatora (T10-Basic, IKA, Niemcy) przez 5 min. Po odpowietrzeniu powlekano nimi folię poliestrową w celu uzyskania jednostronnie klejących filmów (do badań właściwości samoprzylepnych) oraz folię silikonizowaną w celu otrzymania dwustronnie klejących filmów (do testów wytrzymałości na ścinanie). Następnie otrzymane filmy o grubości 200 µm sieciowano przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej UV-A, B, C (Aktiprint – mini 18-2) dawką UV o natężeniu 12 J/cm² przez 48 s. Jednozакładkowe złącza klejowe otrzymywano poprzez naniesienie dwustronnie klejącego filmu (o wymiarach 25 x 25 mm) na odtłuszczone formatki z duraluminium lotniczego 2024-T3 (100 x 25 mm). Tak otrzymane złącza klejowe utwardzano metodą w stosie w temperaturze 170°C przez 60 min.

Badanie właściwości samoprzylepnych

Kleistość SAF oznaczano zgodnie z normą AFERA 4015, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell, Niemcy). Podany wynik jest średnią z pięciu pomiarów.

Adhezję do stali (pod kątem 180°) SAF oznaczano zgodnie z normą AFERA 4001, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell, Niemcy). Podany wynik jest średnią z pięciu pomiarów.

Kohezję w 20°C SAF oznaczano zgodnie z normą AFERA 4012, wykorzystując rejestrator czasowy (urządzenie konstrukcji własnej ZUT). Podany wynik jest średnią z pięciu pomiarów.

Badania utwardzonych złączy klejowych

Wytrzymałość na ścinanie połączeń aluminium-SAF-aluminium oznaczano po 24 h od utwardzenia w temperaturze pokojowej zgodnie z normą ASTM D1002-10 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell, Niemcy). Podany wynik jest średnią z 10 pomiarów.

WYNIKI BADAŃ

Właściwości roztworów telomerów epoksyakrylanowych (TEA) otrzymanych w procesie kotelomeryzacji w środowisku aktywnego rozcieńczalnika epoksydowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 3. Właściwości roztworów telomerów epoksyakrylanowych uzyskanych w procesie kotelomeryzacji wolnorodnikowej

| Symbol | Telogen | | Zawartość części lotnych [% wag.] | Lepkość kopolimeru [Pa·s] | Temperatura zeszklenia [°C] | Szczyt temperaturowy [°C] |
|--------|---------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | nazwa | zawartość [cz. wag.] | | | | |
| TEA 1 | BTChM | 5,0 | 3,3 | 16 | -56 | 118 |
| TEA 2 | | 7,5 | 3,0 | 16 | -57 | 116 |
| TEA 3 | | 10,0 | 3,1 | 7 | -58 | 117 |
| TEA 4 | TChEt | 5,0 | 9,2 | 142 | -58 | 120 |
| TEA 5 | | 7,5 | 11,4 | 84 | -60 | 122 |
| TEA 6 | | 10,0 | 12,6 | 86 | -61 | 124 |
| TEA 7 | TES | 5,0 | 4,2 | 26 | -63 | 112 |
| TEA 8 | | 7,5 | 5,4 | 10 | -65 | 118 |
| TEA 9 | | 10,0 | 7,6 | 5 | -68 | 118 |

Wartości parametrów samoprzylepnych nieutwardzonych (SAF) oraz wytrzymałość na ścinanie utwardzonych złączy klejowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 4. Właściwości adhezyjne SAF oraz wytrzymałość na ścinanie złączy klejowych utworzonych z udziałem SAF

| Symbol | Telogen | | Adhezja [N/25mm] | Kleistość [N] | Kohezja [min.] | Wytrzymałość na ścinanie [MPa] |
|--------|---------|----------------------|------------------|---------------|----------------|--------------------------------|
| | nazwa | zawartość [cz. wag.] | | | | |
| SAF 1 | BTChM | 5 | 7,1 ±0,6 | 15,4 ±0,3 | 25 ±4 | 11,9 ±0,7 |
| SAF 2 | | 7,5 | 8,5 ±0,7 | 18,1 ±0,3 | 22 ±2 | 14,9 ±0,8 |
| SAF 3 | | 10 | 9,6 ±0,4 | 23,4 ±0,6 | 10 ±3 | 15,4 ±0,3 |
| SAF 4 | TChEt | 5 | 5,3 ±1,0 | 5,5 ±0,3 | 1250 ±12 | 6,8 ±0,3 |
| SAF 5 | | 7,5 | 8,3 ±0,8 | 5,9 ±0,1 | 1826 ±13 | 7,7 ±0,5 |
| SAF 6 | | 10 | 11,9 ±0,1 | 6,2 ±0,2 | 2087 ±5 | 8,1 ±0,6 |
| SAF 7 | TES | 5 | 8,5 ±0,5 | 20,4 ±0,4 | 33 ±2 | 8,3 ±0,3 |
| SAF 8 | | 7,5 | 7,1 ±0,4 | 15,2 ±0,8 | 21 ±1 | 8,4 ±0,4 |
| SAF 9 | | 10 | 5,2 ±0,2 | 7,6 ±0,4 | 15 ±3 | 8,7 ±0,1 |

DYSKUSJA

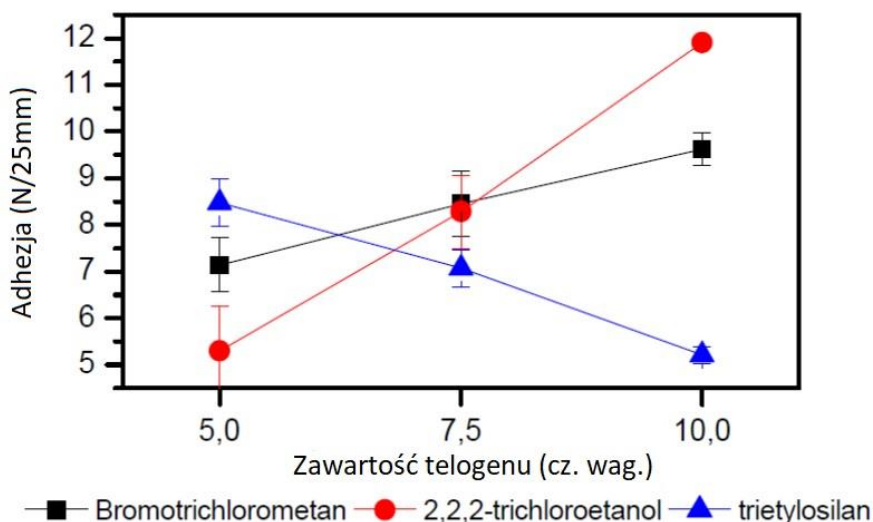
Wpływ telogenu i jego zawartości na wybrane właściwości TEA

Roztwory telomerów otrzymane z udziałem bromotrichlorometanu (BTChM) cechują się stałą zawartością części lotnych, niezależnie od ilości użytego telogenu (ok. 3% wag.). Wartość ta jest niższa niż w przypadku TEA zawierających TChEt (5÷12% wag.) oraz TES (5÷8% wag.). Wysoka zawartość części lotnych w przypadku TChEt wskazują, że podczas procesu powstaje albo duża ilość niskocząsteczkowych związków, albo pozostają nieprzereagowane monomery. Z drugiej strony, te telomery wykazują wysoką lepkość (84÷142 Pa·s); pośrednio świadczą o wysokich masach cząsteczkowych powstałych produktów. Wartość lepkości zmniejsza się wraz ze wzrostem zawartości TChEt, więc można sądzić, że związek ten dodany tylko w dużych ilościach działa jak typowy telogen. W przypadku dwóch pozostałych telogenów (BTChM i TES) lepkość TEA również zmniejsza się wraz ze wzrostem ich zawartości, lecz jest na niskim poziomie (najniższa dla TEA-9, tj. 5 Pa·s). Niska lepkość otrzymanych kotelomerów z udziałem BTChM oraz TES wskazuje na wysoką reaktywność tych telogenów. Temperatura zeszklenia dla wszystkich roztworów TEA maleje wraz ze wzrostem zawartości telogenu, jednakże zastosowanie trietylosilanu pozwala na uzyskanie TEA o najniższej wartości T_g (tj. -68°C). Może być to spowodowane korzystnym wpływem atomów krzemu na strukturę telomeru. Szczyt temperaturowy reakcji

zarejestrowany w układach z BTChM wynosił ok. 117°C; nie zmieniał się ze wzrostem zawartości BTChM. Natomiast w przypadku układów z TChEt i TES wartość temperatury wzrastała wraz ze wzrostem zawartości tych telogenów. Najwyższe wartości otrzymano dla TEA zawierających TChEt, co również może potwierdzać jego niższą reaktywność (układy polimeryzowane bez udziału telogenów cechował szczyt temperaturowy powyżej 140°C). Reakcje prowadzone z udziałem tego telogenu są niejako bardzo podobne w przebiegu i rezultacie do tych prowadzonych bez telogenów (wysoki szczyt temperaturowy oraz wysoka lepkość produktu).

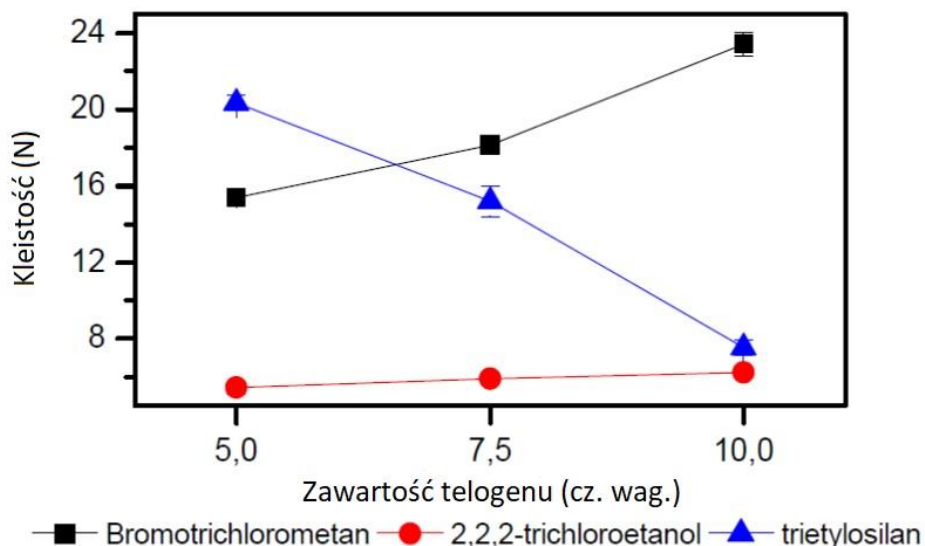
Wpływ telogenu i jego zawartości na wybrane właściwości SAF

Analizując wpływ telogenów na właściwości samoprzylepne, można zauważyć, że adhezja SAF z BTChM oraz TChEt rośnie wraz ze wzrostem zawartości telogenów, czyli z obniżeniem lepkości roztworów makrocząsteczek (adhezja jest tym wyższa, im niższy ciężar cząsteczkowy; cząsteczki o krótszych łańcuchach umożliwiają lepszy kontakt z powierzchnią podłoża i lepsze uporządkowanie dipoli). Warto zaznaczyć, że adhezja SAF z TChEt zawierającym polarne grupy hydroksylowe do polarnej powierzchni stali jest wyższa (nawet 11,9 N/25 mm) niż SAF z BTChM. Natomiast w przypadku SAF z TES zależność ta jest odwrotna, co może być spowodowane obecnością grup terminalnych. Wyniki badań adhezji przedstawiono na ryc. 2.



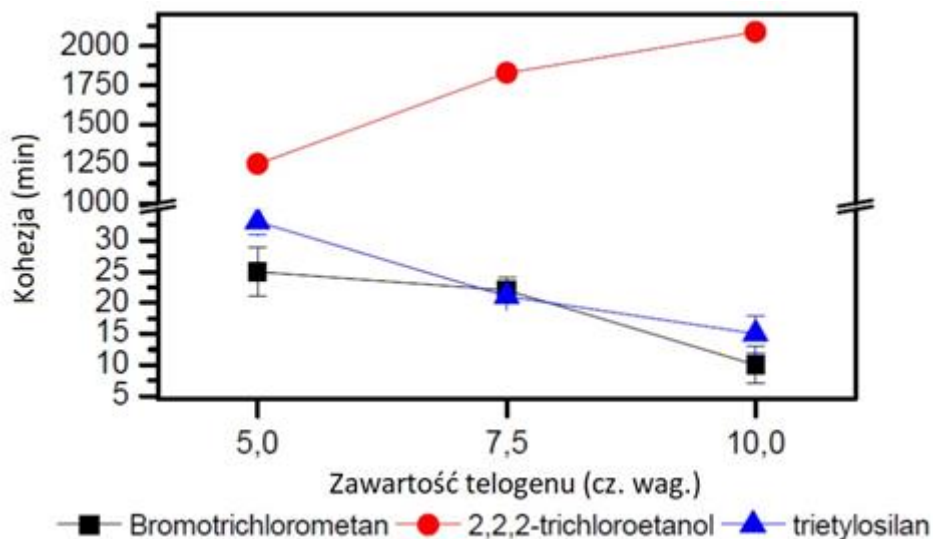
Ryc. 2. Wpływ telogenu i jego zawartości na adhezję SAF

W przypadku kleistości SAF (wyniki przedstawione na ryc. 3) można wyciągnąć podobne wnioski, jednakże kleistość SAF z TChEt osiąga niższe wartości. Może to być spowodowane krótkim czasem kontaktu filmu klejowego z powierzchnią klejoną, w którym nie dochodzi do dostatecznego zorientowania grup hydroksylowych kleju w kierunku powierzchni badanej (jak ma to miejsce przy badaniu adhezji po 20 min kontaktu filmu klejowego z powierzchnią stalową). Natomiast stosunkowo wysoka wartość kleistości SAF z BTChM spowodowana jest niższą lepkością wyjściowego roztworu, która wskazuje na krótsze łańcuchy telomerowe wpływające korzystnie na kleistość.



Ryc. 3. Wpływ telogenu i jego zawartości na kleistość SAF

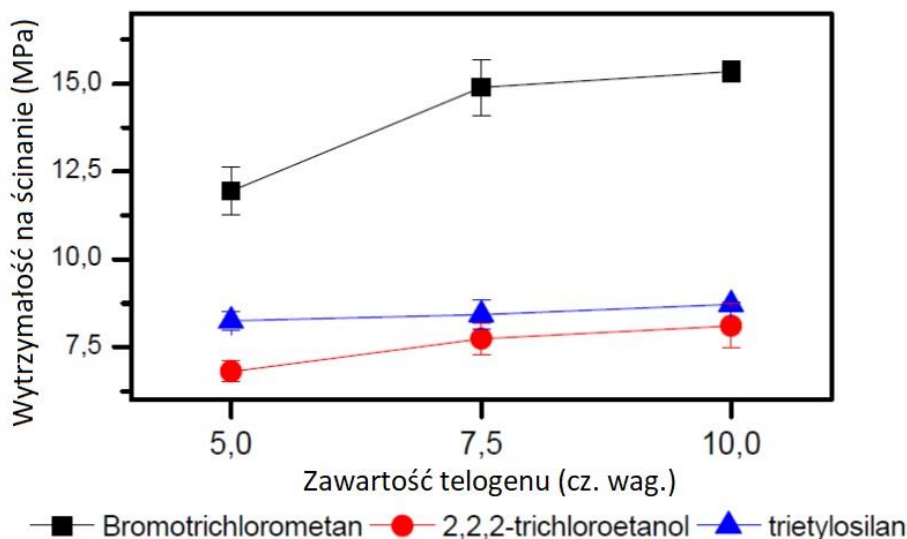
Analizując wartości kohezji SAF (zaprezentowane na ryc. 4), można zauważyć zdecydowanie wyższe rezultaty dla SAF z TChEt (ponad 1000 min) niż dla pozostałych (10÷33 min). Tak wysokie wartości spowodowane są z jednej strony coraz wyższym stężeniem grup hydroksylowych w układzie (grupy -OH umożliwiają powstawanie wiązań wodorowych wewnątrz masy klejowej, sprzyjających wyższej spójności), a z drugiej – wysoką lepkością wyjściowych roztworów (wysokimi ciężarami makrocząsteczek, zapewniającymi sztywność łańcuchów). SAF zawierające BTChM ora TES cechowały się niską kohezją, która obniżała się wraz ze spadkiem lepkości roztworów, z których zostały wytworzone. Można stąd wywnioskować, że wartość kohezji jest proporcjonalna do lepkości.



Ryc. 4. Wpływ telogenów i ich zawartości na kohezję SAF

Z kolei badając wpływ telogenów na wytrzymałość na ścinanie utwardzonych termicznie połączeń aluminium-SAF-aluminium (ryc. 5), można zauważyć, że wytrzymałość wszystkich złączy przekroczyła 7 MPa (oprócz SAF z najniższym dodatkiem TChEt, tj. 6,8 MPa), a także iż rośnie ona wraz ze wzrostem zawartości telogenów. Wysoka wartość wytrzymałości na

ściananie złączy zawierających 10 cz. wag. BTChM (15,4 MPa) jest spowodowana niską lepkością wyjściowego roztworu kotelomeru (7 Pa·s), co umożliwia osiągnięcie wyższej gęstości usieciowania spoiwa na drodze termicznie inicjowanej polimeryzacji kationowej obecnych grup epoksydowych (z żywicy epoksydowej i TEA). W przypadku złączy zawierających TES wytrzymałość na ścinanie rośnie nieznacznie (od 8,3 do 8,7 MPa), chociaż lepkość dla SAF z 10 cz. wag. TES jest jeszcze niższa niż wcześniej wspomnianego układu. Prawdopodobnie niską wytrzymałością na ścinanie tego układu spowodowana jest niższą gęstością usieciowania wynikającą z przeszkód sferycznych utworzonych przez telomery z TES (jeden z końców makrocząsteczek zakończony jest rozgałęzioną grupą trietylosilanową). Z kolei niższe wyniki wytrzymałości na ścinanie próbek SAF z TChEt (6,8, 7,7 i 8,1 MPa) prawdopodobnie są spowodowane dużą zawartością grup hydroksylowych w masie klejowej. Wiadomo, że grupy te biorą udział w kationowej polimeryzacji grup epoksydowych, przez co w tych SAF można spodziewać się wysokiej gęstości usieciowania. Wiadomo także z literatury, że wysokie wartości wytrzymałości na ścinanie otrzymuje się przy pewnej „optymalnej” gęstości usieciowania [24].



Ryc. 5. Wpływ telogenów i ich zawartości na wytrzymałość na ścinanie utwardzonych złączy klejowych otrzymanych z ich udziałem

WNIOSKI

Metodą telomeryzacji w rozcieńczalniku epoksydowym można otrzymać SAF o bardzo dobrych cechach samoprzylepnych i wysokiej wytrzymałości na ścinanie (15,4 MPa). Przy czym możliwe jest uzyskanie filmów klejowych o grubości 200 μm bez użycia rozpuszczalników organicznych oraz bez dodatkowych tkanin wzmacniających.

Znaczący wpływ na właściwości strukturalnych filmów adhezyjnych ma rodzaj i ilość zastosowanego telogenu. Najkorzystniejsze właściwości wykazały SAF wytworzone z udziałem bromotrichlorometanu, a w szczególność SAF 3 zawierający 10 cz. wag. tego telogenu. Film ten wykazywał dobre parametry samoprzylepne, a wytworzone z niego klejone złącza aluminiowe cechowały bardzo dobre właściwości mechaniczne.

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)* 2017, 108, 521–546.
- [2] Willcock H., O'Reilly R.K. End group removal and modification of RAFT polymers. *Polym. Chem.* 2010, 1, 149–157.
- [3] Chen J., Chalamet Y., Taha M. Telomerization of butyl methacrylate and 1-octadecanethiol by reactive extrusion. *Macromol. Mater. Eng.* 2003, 288, 357–364.
- [4] Bolshakov A.I., Kuzina S.I., Kiryukhin D.P. Tetrafluoroethylene telomerization initiated by benzoyl peroxide. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2017, 91, 482–489.
- [5] Sueß H., Pilch K., Rudorfer H. Über die Kinetik der thermischen Polymerisation von Styrol in Lösung. *Zeitschrift Für Phys. Chemie* 1937, 179A, 361–370.
- [6] Breitenbach J.W., Maschin A. Über die Polymerisation des Styrols bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff. *Zeitschrift Für Phys. Chemie* 1940, 187A, 175–183.
- [7] Mayo F.R. Chain transfer in the polymerization of styrene: the reaction of solvents with free radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 1943, 65, 2324–2329.
- [8] Patent U.S. 2,440,800, 1948.
- [9] Boyer C., Loubat C., Robin J.J., Boutevin B. Synthesis of functionalized amine oligomers by free-radical telomerization of Methyl Methacrylate with a peculiar telogen: 2-Aminoethanethiol Hydrochloride. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2004, 42, 5146–5160.
- [10] Starks C.M. Free radical telomerization. *Free Radic. Telomerization* 1974, 215–239.
- [11] Boutevin B. From telomerization to living radical polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2000, 38, 3235–3243.
- [12] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G. Synthesis and copolymerization of vinylidene fluoride (VDF) with trifluorovinyl monomers, 11: Telomers of VDF with 1-chloro-1,2-dibromotrifluoroethane as precursors of bromine-containing copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1763–1771.
- [13] Behr A., Becker M., Beckmann T., Johnen L., Leschinski J., Reyer S. Telomerization: Advances and applications of a versatile reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2009, 48, 3598–3614.
- [14] Faßbach T.A., Vorholt A.J., Leitner W. The telomerization of 1,3-dienes – A reaction grows up. *ChemCatChem.* 2019, 11, 1153–1166.
- [15] David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B. Use of iodocompounds in radical polymerization. *Chem. Rev.* 2006, 106, 3936–3962.
- [16] Améduri B., Boutevin B., Gramain P. Synthesis of block copolymers by radical polymerization and telomerization. *Adv. Polym. Sci.* 1997, 127, 87–142.
- [17] Loubat C., Boutevin B., Telomerization of acrylic acid with mercaptans: Part 2. Kinetics of the synthesis of star-shaped macromolecules of acrylic acid. *Polym. Int.* 2001, 50, 375–380.
- [18] Boyer C., Boutevin G., Robin J., Boutevin B. Synthesis of macromonomers of acrylic acid by telomerization: Application to the synthesis of polystyrene - g - poly (acrylic acid) copolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2007, 45, 395–415.
- [19] Pocius A.V. *Adhesives and sealants.* Elsevier B.V., 2012.
- [20] Petrie E.M. *Handbook of adhesives and sealants.* The McGraw-Hill Companies, 2000.
- [21] Kowalczyk A., Kowalczyk K. Characterization of self-adhesive structural tapes modified with polyvinyl acetal resins. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, 67, 44–48.
- [22] Patent U.S. 5,593,759, 1997.
- [23] Higgins A., Adhesive bonding of aircraft structures. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2000, 20, 367–376.
- [24] Kowalczyk A. *Badania nad syntezą i sieciowaniem samoprzylepnych klejów strukturalnych na bazie poliakrylanów [praca doktorska].* ZUT w Szczecinie, 2011.

Właściwości powierzchniowe herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym

Marta Wojcieszak*, Anna Syguda, Katarzyna Materna

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

W niniejszym artykule w pierwszej kolejności została opisana synteza herbicydowych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym. Następnie dokonano analizy wpływu budowy otrzymanych związków na ich właściwości międzyfazowe, tj. krytycznego stężenia micelizacji (CMC), skuteczności redukcji napięcia międzyfazowego Π_{CMC} , równowagowego napięcia powierzchniowego γ_{CMC} oraz zdolności surfaktantu do zmniejszania napięcia na granicy międzyfazowej pC_{20} . Dodatkowo porównano właściwości zwilżające nowo zsyntezowanych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym z uzyskanymi wartościami kątów zwilżania dla herbicydu komercyjnego, którym był 4-chlorofenoksyoctan sodu. Badania właściwości zwilżających soli wykonano przy wykorzystaniu układów rzeczywistych, jakimi były liście pszenicy ozimej 'Comandor' oraz owsa gniadego.

WPROWADZENIE

W ostatnich latach można zaobserwować, jak drastycznie zmienia się klimat. Nie ma już typowych czterech pór roku, jesień często jest bardzo długa i ciepła, zima krótka z niewielkimi opadami śniegu, a wiosna stoi pod znakiem suszy. Zmiany klimatyczne już teraz negatywnie wpływają na sektor rolnictwa zarówno w Polsce, jak i w innych krajach. Zmiany temperatury i poziomu opadów oraz ekstremalne warunki pogodowe czy klimatyczne w głównej mierze rzutują na wydajność plonów. Co gorsza, powodują wzrost ilości niepożądanych roślin na polach uprawnych [1, 2].

W ciągu wieków próbowano wielu metod zwalczania chwastów. Czasami walka ta skutecznie przyczyniała się do eliminowania niepożądanych roślin, a niekiedy przynosiła niewielkie rezultaty. Początkowo starano się wypalać lub mechanicznie usuwać chwasty. W miarę postępu nauki opracowano bardziej efektywne metody walki z niepożądanymi roślinami. Jednym ze sposobów stały się produkty zawierające związki chemiczne, które pozwalają całkowicie lub częściowo hamować wzrost ilości chwastów na polach uprawnych.

Do związków chemicznych tego typu należą np. herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs) [3, 4]. Są to niskotemperaturowe sole (będące w stanie ciekłym w temperaturze do 100°C). Ciecze jonowe zbudowane są najczęściej z kationu o charakterze organicznym oraz anionu, który może wykazywać charakter organiczny bądź nieorganiczny. Niskotemperaturowe sole wyróżniają się wieloma właściwościami, m.in. niską prężnością pary czy zdolnością rozpuszczania szerokiej gamy substancji. Ponadto istotną zaletą jest możliwość zaprojektowania cieczy jonowych, np. takich, które wyróżniają się aktywnością międzyfazową, dzięki czemu otrzymuje się preparaty o pożądanych właściwościach [5, 6]. Ciecze jonowe o aktywności powierzchniowej (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs) tak jak każdy surfaktant zbudowane są z części hydrofilowej oraz

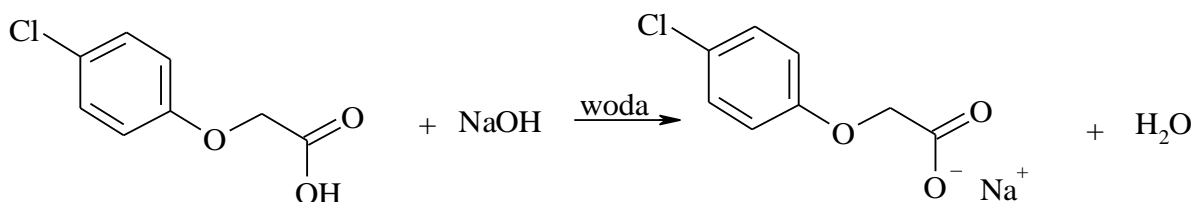
* Adres do korespondencji: Marta Wojcieszak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, Polska, e-mail: marta.d.wojcieszak@doctorate.put.poznan.pl

hydrofobowej. Zazwyczaj częścią czynną jest kation, charakteryzujący się budową amfifilową, czyli zawierający grupę hydrofilową oraz co najmniej jeden długi podstawnik alkilowy. Anion stanowi przeciwjon [5].

Mimo stabilnej pozycji wielu przedstawicieli SAILs, np. imidazoliowych cieczy jonowych, nieprzerwanie poszukuje się nowych związków, tj. surfaktantów, zarówno tanich, otrzymywanych na bazie dostępnych surowców, jak i bezpiecznych dla środowiska [4]. Takie oczekiwania spełniają aktywne powierzchniowo sole z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym.

SYNTEZA

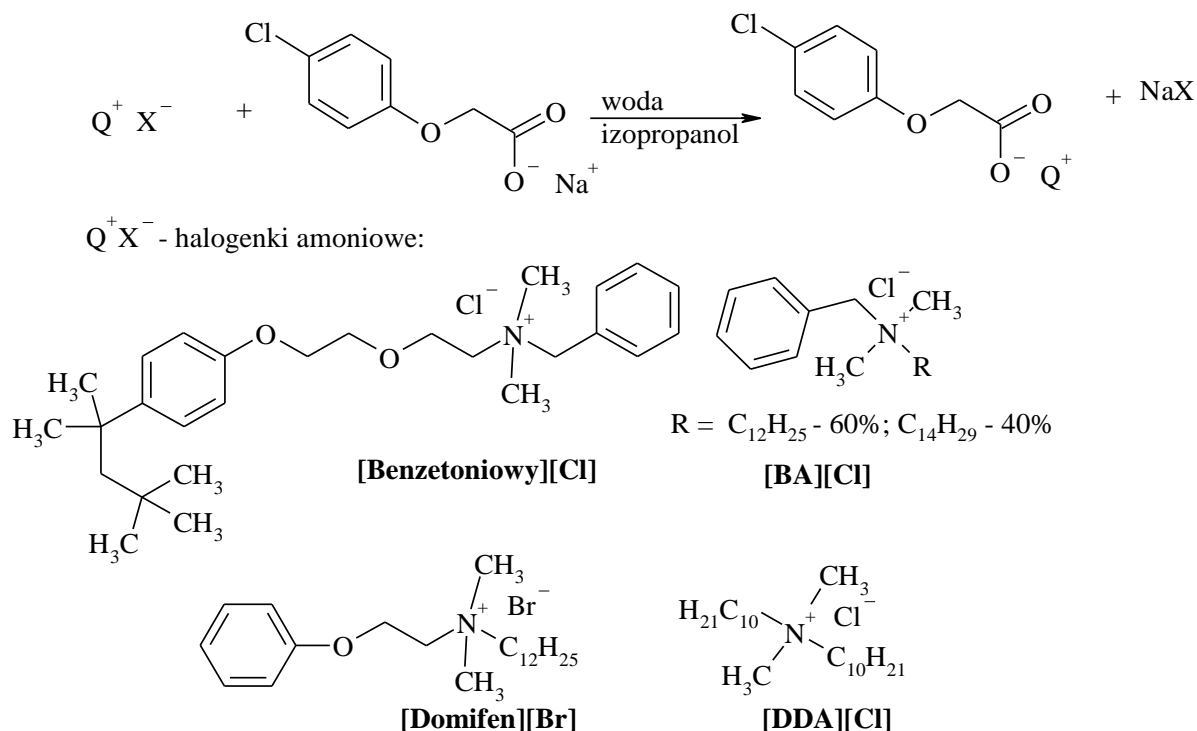
W celu otrzymania specjalnie zaprojektowanych aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym w pierwszym etapie trzeba było otrzymać sól sodową kwasu 4-chlorofenoksyoctowego. W wyniku reakcji wodorotlenku sodu z kwasem 4-chlorofenoksyoctowym w środowisku wodnym otrzymano z wydajnością 94% 4-chlorofenoksyoctan sodu ($[\text{Na}][4\text{-CPA}]$). Reakcję przedstawiono na ryc. 1. Sól krystalizowała z wody i była białym ciałem stałym o temperaturze topnienia 278,4–280,6°C.



Ryc. 1. Synteza 4-chlorofenoksyoctanu sodu ($[\text{Na}][4\text{-CPA}]$)

W następnym etapie otrzymano cieczy jonowe w wyniku reakcji czwartorzędowych halogenków amoniowych, które były komercyjnie dostępne, z uprzednio otrzymanym 4-chlorofenoksyoctanem sodu. Reakcję wymiany jonowej przedstawiono na ryc. 2. Po syntezie cieczy jonowe były ekstrahowane chloroformem, a następnie przemywane wodą w celu wymycia powstającego w reakcji halogenku sodu oraz nieprzereagowanych substratów. Dla otrzymanych związków określono zawartość substancji kationowo czynnej (SKC) metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą PN-EN-ISO-2871-1 oraz wydajność reakcji. Wyniki wydajności oraz zawartości substancji kationowo czynnej przedstawiono w tabeli 1. Wszystkie otrzymane w tym etapie związki były w temperaturze pokojowej bardzo lepкими cieczami.

W celu potwierdzenia struktur wszystkich nowo otrzymanych cieczy jonowych wykonane zostały widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na widmach zidentyfikowano wszystkie oczekiwane sygnały. Jedynym dodatkowym sygnałem pojawiającym się na widmach ¹H NMR był sygnał w okolicy 4 ppm pochodzący od wody i to właśnie woda jest uzupełnieniem do 100% w zawartości substancji kationowo czynnej.



Ryc. 2. Synteza cieczy jonowych z anionem [4-CPA]

Tabela 1. Zawartość substancji kationowo czynnej (SKC) oraz wydajność reakcji otrzymywania cieczy jonowych

| Symbol cieczy jonowej (symbole kationów zgodne ze schematem 2) | SKC [%] | Wydajność [%] |
|--|---------|---------------|
| [Benzetoniowy][4-CPA] | 99 | 95 |
| [BA][4-CPA] | 99 | 86 |
| [Domifen][4-CPA] | 98 | 95 |
| [DDA][4-CPA] | 97 | 98 |

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Materiały

W badaniach użyto zsyntezowanych cieczy jonowych: 4-chlorofenoksyoctanu benzetoniowego ([Benzetoniowy][4-CPA]), 4-chlorofenoksyoctanu benzalkoniowego ([BA][4-CPA]), 4-chlorofenoksyoctanu domifenu ([Domifen][4-CPA]), 4-chlorofenoksyoctanu didecyldimetyloamoniowego ([DDA][4-CPA]) oraz herbicydu komercyjnego, którym był 4-chlorofenoksyoctan sodu ([Na][4-CPA]). Dodatkowo w trakcie badań wykorzystano wodę dejonizowaną o przewodności 0,10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Do realizacji badań w kolbkach miarowych o pojemności 20 cm^3 sporządzone zostały wodne roztwory nowo zsyntezowanych herbicydów o stężeniu 0,01 mol/dm^3 .

Metodyka badań

Do pomiaru napięcia powierzchniowego zastosowano metodę analizy kształtu kropli. Zasada badania polega na określaniu kształtu cieczy, która znajduje się u wylotu kapilary. Ciecz pod wpływem działania napięcia powierzchniowego zmienia swój kształt.

Pomiar napięcia międzyfazowego wykonano zarówno dla roztworów wyjściowych badanych surfaktantów, jak i dla roztworów wodnych otrzymanych metodą seryjnych

rozcieńczeń. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyznaczenie zależności między napięciem powierzchniowym a logarytmem ze stężeń dla danych związków. W celu określenia wartości krytycznego stężenia micelizacji (CMC) posłużono się metodą regresji liniowej. Metoda ta polega na wykreśleniu dwóch linii trendu. Miejsce przecięcia prostych umożliwiło wyznaczenie CMC.

Do określenia zjawiska adsorpcji powierzchniowej wykorzystano następujące parametry:

- pC_{20} – wskaźnik definiowany jako ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia związku potrzebnego do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m w ośrodku powietrze/woda,
- γ_{CMC} – równowagowe napięcie powierzchniowe, wyznaczane podstawie izotermy napięcia powierzchniowego, określane w momencie tworzenia się miceli,
- Π_{CMC} – efektywność surfaktantu do obniżania wartości napięcia powierzchniowego na skutek jego rozpuszczenia w środowisku wodnym, określana jako ciśnienie powierzchniowe wynikające z wartości krytycznego stężenia micelizacji, obliczane z wykorzystaniem wzoru:

$$\Pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} \quad (1)$$

gdzie:

γ_0 – napięcie powierzchniowe wody [mN/m],

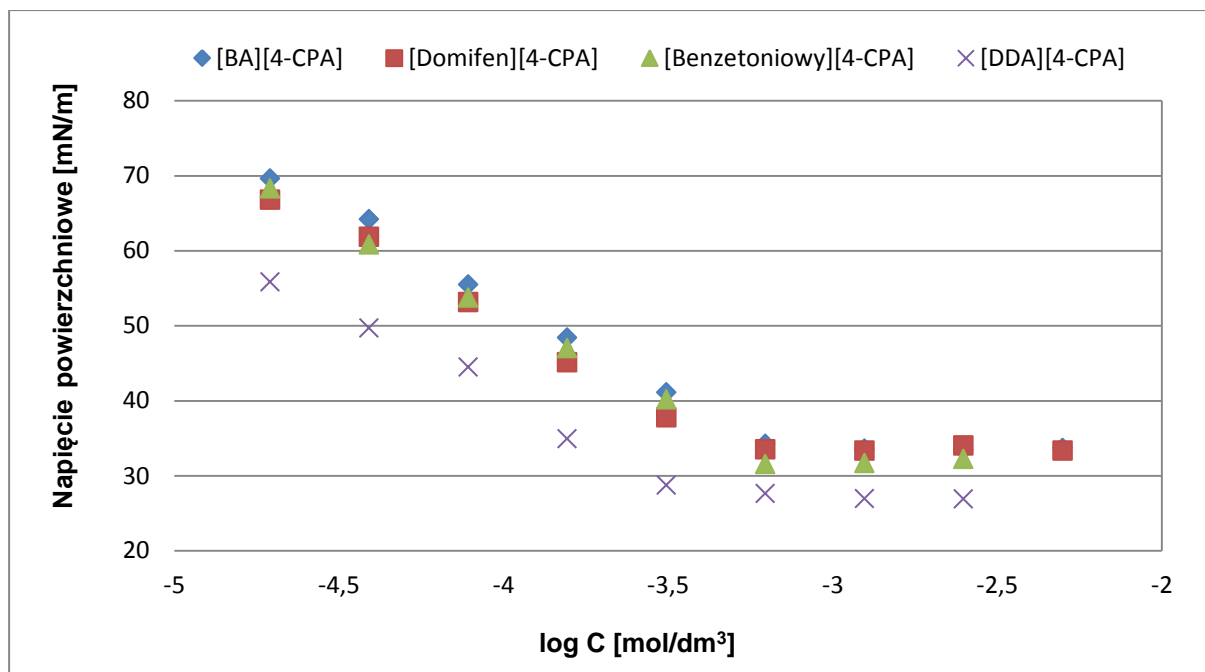
γ_{CMC} – napięcie powierzchniowe w momencie osiągnięcia CMC [mN/m].

W niniejszym artykule wartość parametru Π_{CMC} wyznaczano została na podstawie wartości napięcia powierzchniowego wody ($\gamma_0 = 72,8$ mN/m).

Kąty zwilżania zostały zmierzone za pomocą analizatora kształtu kropli DSA100 firmy Krüss, przy zastosowaniu metody siedzącej kropli. Metoda ta polega na wykorzystaniu równania Younga–Laplace’a i dopasowaniu go do obrazu kropli, adekwatnie do jej kształtu i krawędzi. Kropla cieczy dozowana jest na określoną powierzchnię, a jej geometria jest analizowana za pomocą kamery CCD oraz specjalnego oprogramowania komputerowego. Kąt zwilżania wyznaczany jest na podstawie nachylenia stycznej w punkcie 3-fazowym (ciało stałe–ciecz, ciecz–powietrze i powietrze–ciało stałe). Tą techniką zostały zmierzone wodne roztwory zarówno nowo zsyntezowanych związków, jak i herbicydu komercyjnego. Jako powierzchnie zwilżane wykorzystano liście roślin jednoliściennych, tj. owsa gniadego oraz pszenicy ozimej ‘Comandor’.

WYNIKI

Punktem wyjścia do badania poszczególnych parametrów było wyznaczenie zależności napięcia powierzchniowego od log C dla danych surfaktantów (ryc. 3).



Ryc. 3. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężeń dla badanych cieczy jonowych z anionem 4-chlorofenoksyocyanowym

Wartość krytycznego stężenia micelnego

Na podstawie pomiarów napięcia powierzchniowego wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelizacji (tab. 2).

Tabela 2. Wartość krytycznego stężenia micelizacji dla herbicydowych cieczy jonowych

| Związek | CMC (mmol/dm ³) |
|-----------------------|-----------------------------|
| [DDA][4-CPA] | 0,34 |
| [Benzetoniowy][4-CPA] | 0,72 |
| [BA][4-CPA] | 0,62 |
| [Domifen][4-CPA] | 0,43 |

Wartość parametru CMC dla analizowanych soli mieści się w przedziale od 0,34 do 0,72 mmol/dm³. Z uzyskanych danych wnioskuje się, że na krytyczne stężenie micelizacji badanych cieczy jonowych ma wpływ natura anionu. Potwierdza się to w niewielkich różnicach między wartościami CMC dla analizowanych związków. Ponadto im większa wartość krytycznego stężenia micelizacji, tym więcej związku należy użyć w celu obniżenia napięcia powierzchniowego wody. Zależność ta z punktu widzenia technologicznego jest mało pożądana [6]. W przypadku cieczy jonowej z kationem (DDA) wartość parametru CMC jest najniższa (0,34 mmol/dm³), co oznacza, że związek ten wyróżnia się najmniejszą ilością niezmicelowanych cząstek w porównaniu z pozostałymi badanymi solami [8].

Równowagowe napięcie powierzchniowe

Wartość napięcia powierzchniowego przy krytycznym stężeniu micelizacji przedstawia tabela 3.

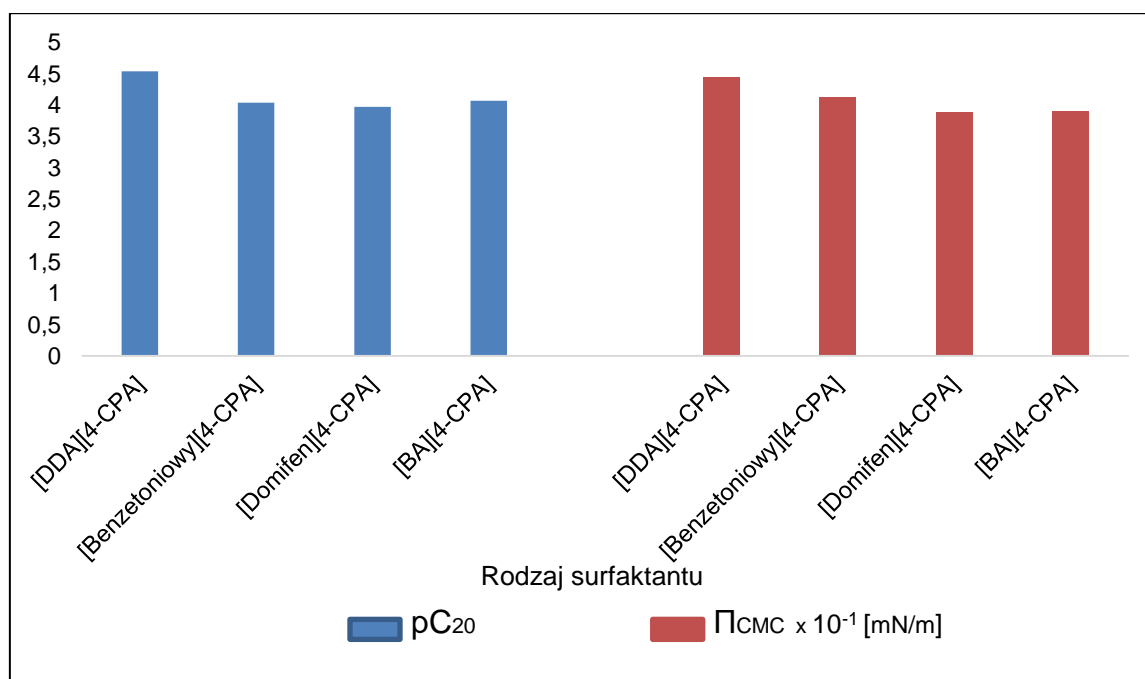
Tabela 3. Wartość równowagowego napięcia powierzchniowego (γ_{CMC}) herbicydowych cieczy jonowych

| Związek | γ_{CMC} (mN/m) |
|-----------------------|-----------------------|
| [DDA][4-CPA] | 28,4 |
| [Benzetoniowy][4-CPA] | 31,6 |
| [BA][4-CPA] | 34,0 |
| [Domifen][4-CPA] | 33,8 |

Z danych przedstawionych w tabeli 3 wynika, że badane aktywne powierzchniowo herbicydy zdolne są do obniżania napięcia powierzchniowego wody w granicach od 28,4 do 34 mN/m. Na podstawie otrzymanych wyników wnioskuje się, że w momencie kiedy związek ma niższe stężenie od wartości krytycznego stężenia micelizacji, aktywność powierzchniowa przyjmuje liniową zależność funkcji od log stężeń. Sugeruje się, że jest to moment osiągnięcia równowagowego napięcia powierzchniowego dla analizowanych surfaktantów [7].

Sprawność (pC_{20}) i efektywność (Π_{CMC}) obniżania napięcia powierzchniowego

Parametrami służącymi do opisu efektywności oraz sprawności obniżania napięcia powierzchniowego są Π_{CMC} oraz pC_{20} . Na podstawie ryc. 3 wyznaczono sprawność do redukcji napięcia międzyfazowego. Dodatkowo wartość parametru Π_{CMC} wyznaczono zgodnie ze wzorem 1.



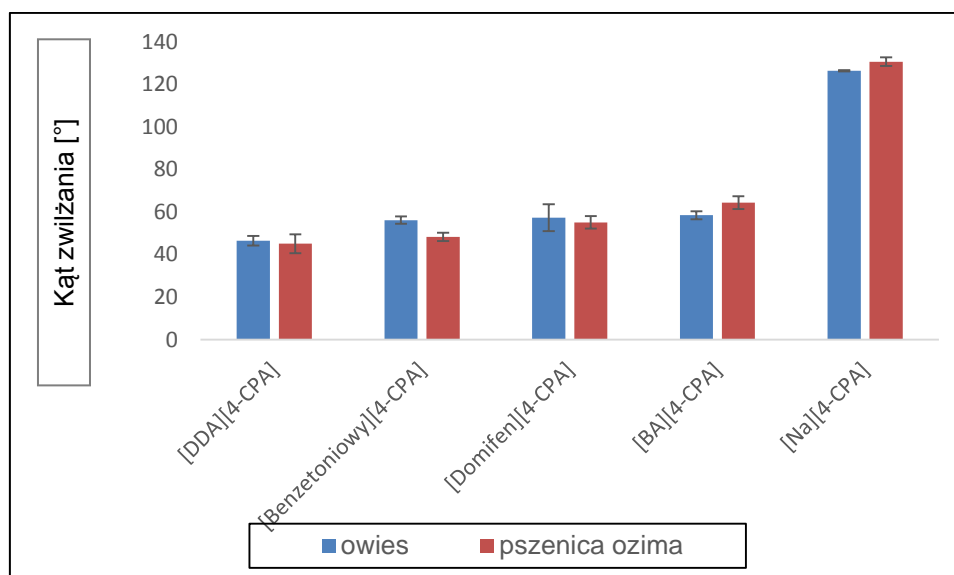
Ryc. 4. Zależność sprawności do obniżania napięcia międzyfazowego i efektywności od struktury kationu

Analizując dane przedstawione na ryc. 4, zauważono, że dla badanych związków parametr pC_{20} oscyluje przy tych samych wartościach. Oznacza to, że 4 chlorofenoksyoctany wyróżniają się podobną sprawnością do obniżania napięcia powierzchniowego wody.

Wartość Π_{CMC} , a tym samym skuteczność obniżania napięcia powierzchniowego, rośnie ze zmianą struktury kationu w szeregu [BA] < [Domifen] < [Benzetoniowy] < [DDA]. Ponadto wykazano zależność między sprawnością a skutecznością do redukcji oddziaływań na granicy międzyfazowej. Im wyższa wartość parametru $pC20$, tym wyższa efektywność redukcji napięcia powierzchniowego.

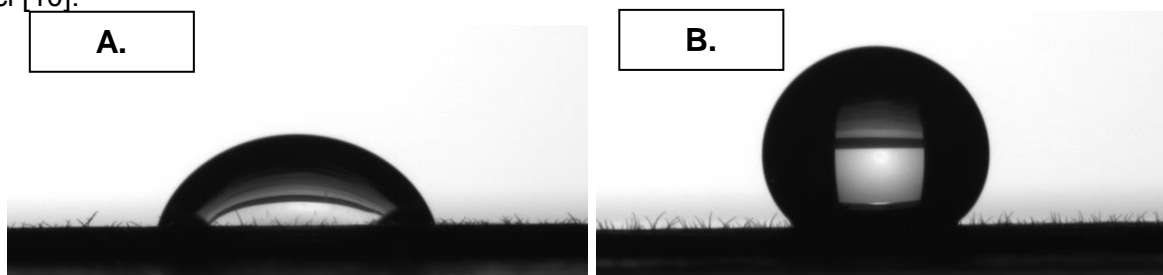
Właściwości zwilżające

Do pomiarów kąta zwilżania przygotowano wodne roztwory powyżej CMC, ponieważ najlepszą zwilżalność obserwuje się przy całkowitym wysyceniu granicy faz. Opierając się na ryc. 5 i 6, zbadano właściwości zwilżające herbicydowych cieczy jonowych.



Ryc. 5. Zależność wartości kąta zwilżania od rodzaju analizowanej soli

Na podstawie danych zamieszczonych na ryc. 5 można zauważyć, że dla nowo zsyntezowanych herbicydowych cieczy jonowych najwyższą wartość kąta zwilżania otrzymano dla związku z kationem benzalkoniowym, natomiast najniższą dla soli z kationem didecyldodimetyloamoniowym. Na podstawie literatury [9, 10] stwierdza się, że badane herbicydy dobrze zwilżają powierzchnię liści zarówno owsa gniadego, jak i pszenicy ozimej (kąt zwilżania $\theta < 60^\circ$). Ponadto nie zaobserwowano znacznych różnic w zwilżalności między poszczególnymi gatunkami roślin. Wynika to prawdopodobnie z ich zbliżonej budowy morfologicznej, np. porowatości czy obecności warstwy wosków pokrywającej powierzchnię liści [10].



Ryc. 6. Obraz kropli badanych soli z anionem herbicydowym (A. [Domifen][4-CPA], B. [Na][4-CPA]) na powierzchni liścia pszenicy ozimej. Obraz z kamery CCD

W przypadku herbicydu komercyjnego wartość kąta zwilżania szacuje się powyżej 120° , co oznacza, że związek ten w niewielkim stopniu zwilża powierzchnię badanych liści (na podstawie danych literaturowych [8], gdzie $\theta > 90^\circ$ oznacza nieznaczną zwilżalność badanej powierzchni). Co więcej, związane jest to z tzw. efektem spływania herbicydu komercyjnego po powierzchni liści. Związek w niewielkim stopniu utrzymuje się na powierzchni, a więc nieznacznie może wpłynąć na niszczenie roślin uprawnych. Porównując właściwości zwilżające nowo zsyntezowanych soli z herbicydem komercyjnym, można zaobserwować znaczną różnicę w zdolnościach do zwilżania badanych powierzchni. Ma to związek z budową analizowanych cieczy jonowych [9, 11].

WNIOSKI

Na podstawie niniejszych wyników badań doświadczalnych można stwierdzić, że:

1. Ciecze jonowe z anionem 4-chlorofenoksyoctanowym zdolne są do obniżania napięcia powierzchniowego, a także uczestniczą w procesie micelizacji. Te cechy sprawiają, że sole zaliczane są do związków powierzchniowo czynnych.
2. Aktywność międzyfazowa badanych związków determinowana jest przez naturę anionu.
3. Sprawność cieczy jonowych z anionem herbicydowym do obniżania napięcia międzyfazowego wzrasta według kolejności: [Domifen][4-CPA] < [Benzetoniowy][4-CPA] < [BA][4-CPA] < [DDA][4-CPA].
4. Zwilżalność powierzchni liści uzależniona jest od ich budowy morfologicznej, np. porowatości.
5. Nowo zsyntezowane sole wyróżniają się dobrą zwilżalnością powierzchni roślin uprawnych, tj. owsa gniadego oraz pszenicy ozimej.
6. Herbicyd komercyjny w nieznacznym stopniu zwilżają powierzchnie badanych liści, ponieważ kąt zwilżania szacuje się powyżej 120° .

PODZIĘKOWANIA

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

LITERATURA

- [1] Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis. Wiley-VCH, 2006.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych w „pigułce” (historia, właściwości i rozwój). Chemik 2016, 70, 471.
- [3] Castro M.J., Ojeda C., Fernandez Cirelli A. Advances in surfactants for agrochemicals. Environ. Chem. Lett. 2014, 12, 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 2017, 5, 340–349.

- [5] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anion. *Tetrahedron* 2011, 67, 4838.
- [6] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. *RSC Adv.* 2015, 5, 15487.
- [7] Węglewski J. Sole imidazoliowe z podstawnikiem amidooctowym. W: Zieliński R. (ed.). *Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary zastosowania w gospodarce*. Wydaw. Instytutu Technologii Drewna, 1998.
- [8] Ławniczak Ł., Materna K., Framski G., Szulc A., Syguda A. Comparative study on the biodegradability of morpholinium herbicidal ionic liquids. *Biodegradation* 2015, 26, 327–340.
- [9] Appach S., Jia W., Ou M., Wang P., Amoah Asante E. *Crop. Protection* 2020, 127, 104961.
- [10] Yu Y., Frantz J.M., Reding M.E., Chan K.C., Ozkan H.E., Evaporation and coverage area of pesticide droplets on hairy and waxy leaves. *Biosyst. Eng.* 2009, 104, 324–334.
- [11] Bewick T., Shiling D.G., Querns R. Evaluation of epicuticular wax removal from whole leaves with chloroform. *Weed Technol.* 1993, 7, 706–716.

MATERIAŁY DODATKOWE

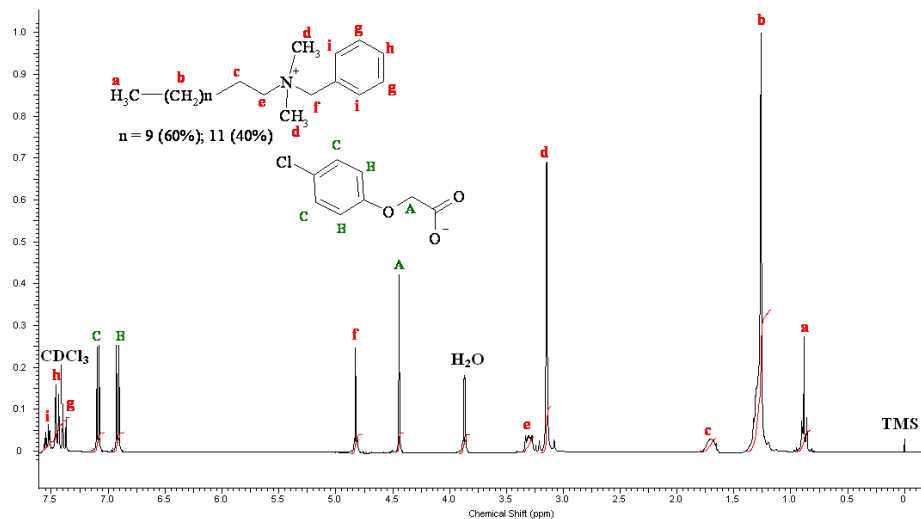
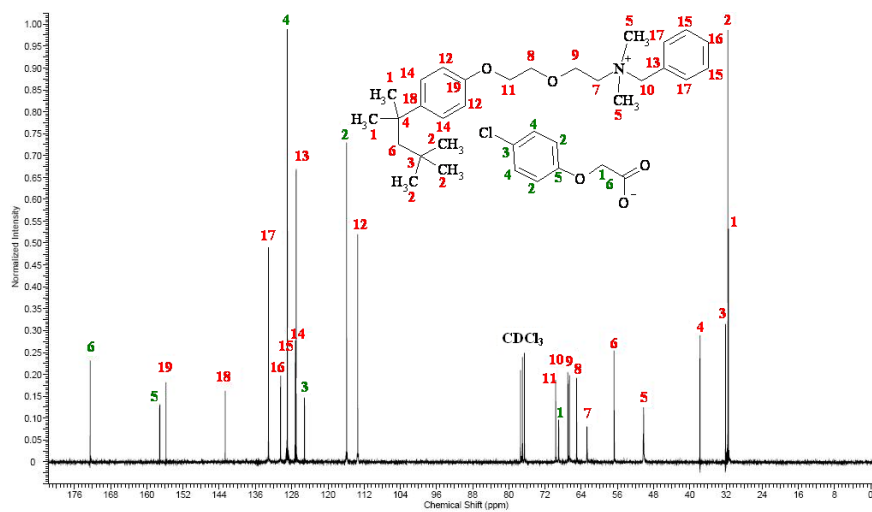
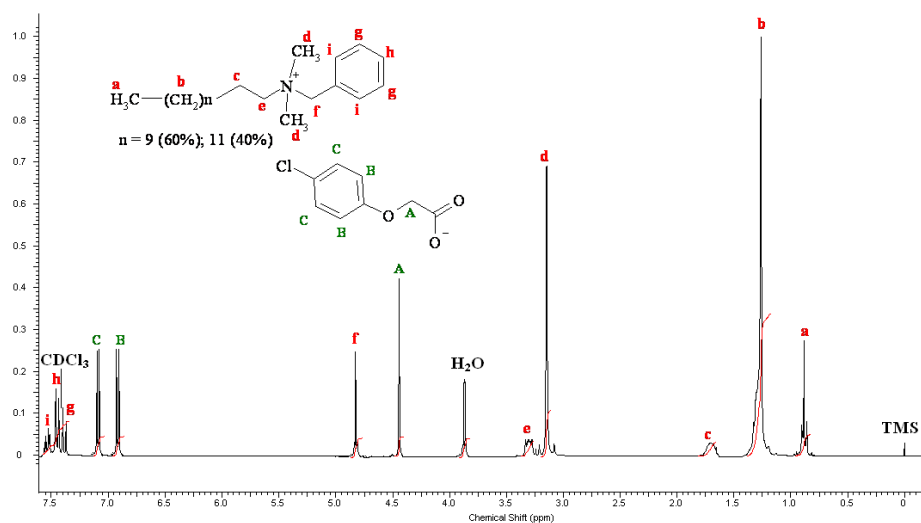
Widma NMR cieczy jonowych (ryc. 7–14):

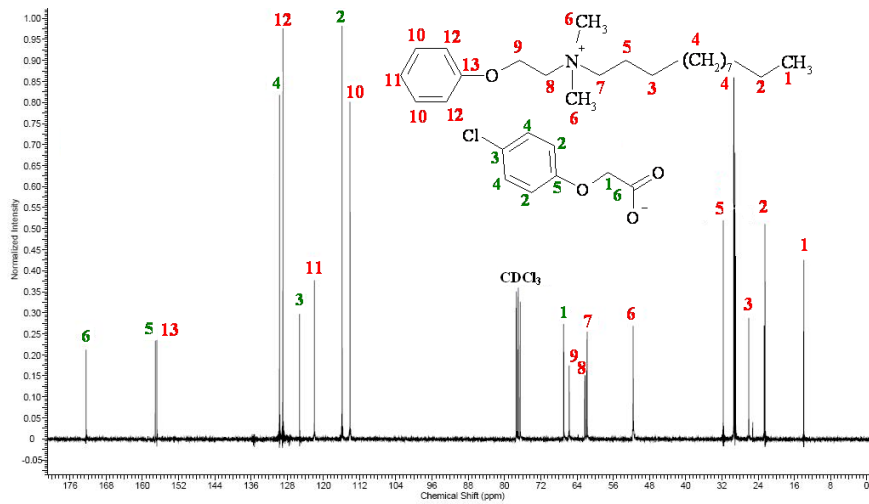
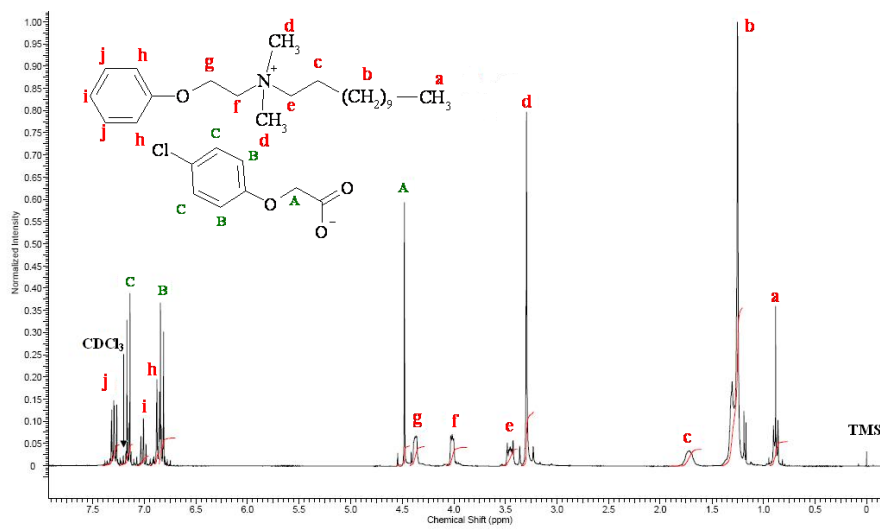
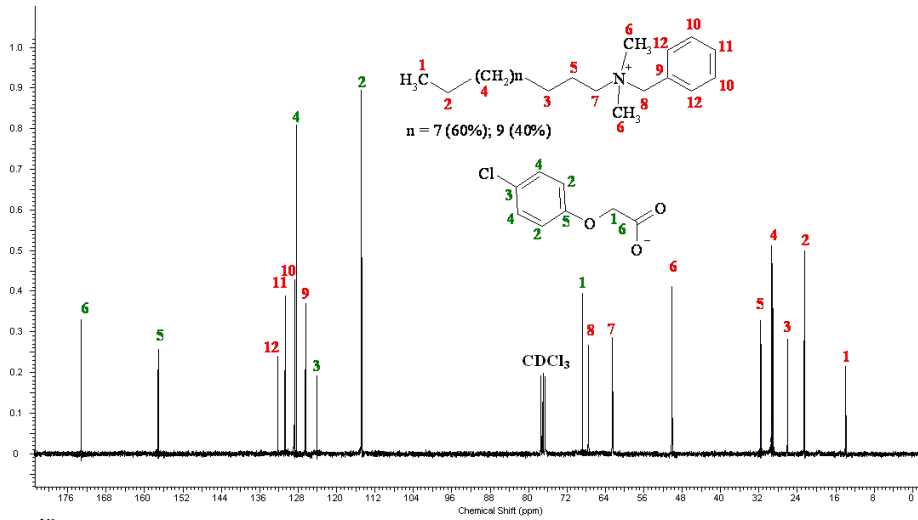
[Benzetoniowy][4-CPA] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm = 0,70 (s, 9H), 1,32 (s, 6H), 1,68 (s, 2H), 3,12 (s, 6H), 3,75 (t, $J = 4,7$ Hz, 2H), 3,80 (t, $J = 4,4$ Hz, 2H), 3,98 (t, $J = 4,7$ Hz, 2H), 4,06 (t, $J = 4,4$ Hz, 2H), 4,50 (s, 2H), 4,73 (s, 2H), 6,75 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H), 6,82 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H), 7,13 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H), 7,25 (d, $J = 9,1$ Hz, 2H), 7,36 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,42 (t, $J = 6,9$ Hz, 1H); ^{13}C NMR δ ppm = 31,47; 31,60; 32,12; 37,77; 50,24; 56,73; 62,73; 65,03; 66,63; 66,93; 69,00; 69,65; 113,41; 115,87; 125,18; 127,03; 127,20; 128,97; 129,04; 130,45; 133,14; 142,70; 155,78; 157,14; 172,53.

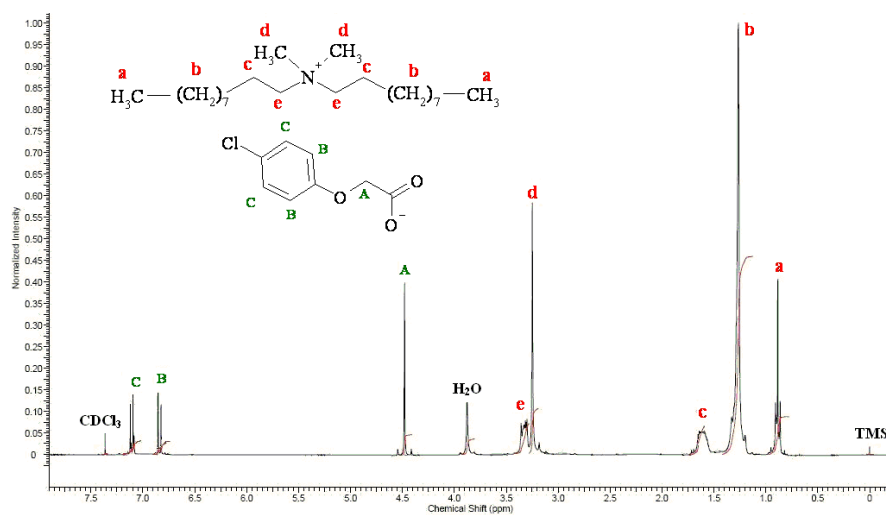
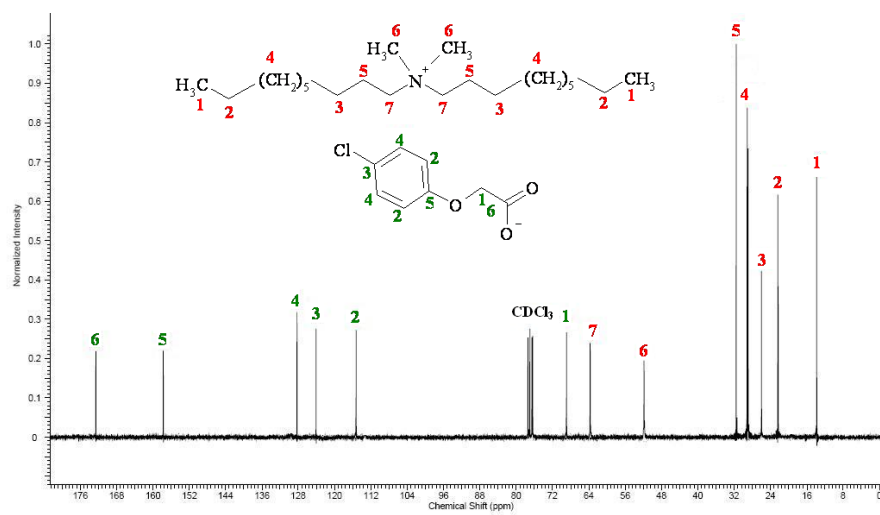
[BA][4-CPA] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm = 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H), 1,26 (m, 18H – 60%, 22H – 40%), 1,70 (q, $J = 7,7$ Hz, 2H), 3,13 (s, 6H), 3,29 (t, $J = 8,5$ Hz, 2H), 4,42 (s, 2H), 4,78 (s, 2H), 6,85 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,11 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,40 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H), 7,44 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H), 7,50 (t, $J = 4,1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ ppm = 13,97; 22,52; 22,63; 26,15; 29,09; 29,16; 29,19; 29,24; 29,30; 29,42; 29,47; 29,51; 31,73; 49,40; 63,16; 67,31; 68,20; 115,89; 124,52; 127,42; 128,79; 129,00; 130,41; 132,92; 157,73; 173,62.

[Domifen][4-CPA] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm = 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 3H), 1,25 (m, 18H), 1,72 (q, $J = 4,2$ Hz, 2H), 3,30 (s, 6H), 3,45 (t, $J = 8,6$ Hz, 2H), 4,02 (t, $J = 3,3$ Hz, 2H), 4,37 (t, $J = 3,3$ Hz, 2H), 4,48 (s, 2H), 6,83 (d, $J = 9,2$ Hz, 2H), 6,86 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H), 7,01 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H), 7,15 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,30 (d, $J = 6,9$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ ppm = 13,93; 22,49; 26,08; 29,02; 29,12; 29,22; 29,28; 29,39; 31,69; 51,62; 61,79; 62,25; 65,75; 66,95; 114,14; 115,88; 121,99; 125,25; 128,97; 129,68; 156,11; 157,14; 172,38.

[DDA][4-CPA] ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm = 0,88 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H), 1,25 (m, 28H), 1,62 (q, $J = 7,2$ Hz, 4H), 3,22 (s, 6H), 3,32 (t, $J = 8,4$ Hz, 4H), 4,45 (s, 2H), 6,83 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H), 7,11 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR δ ppm = 13,98; 22,91; 26,21; 28,92; 29,12; 29,26; 29,28; 29,31; 31,71; 51,87; 63,21; 67,81; 115,95; 124,55; 128,73; 157,50; 172,19.

Ryc. 7. Widmo ^1H NMR [Benzetoniowy][4-CPA]Ryc. 8. Widmo ^{13}C NMR [Benzetoniowy][4-CPA]Ryc. 9. Widmo ^1H NMR [BA][4-CPA]



Ryc. 13. Widmo ^1H NMR [DDA][4-CPA]Ryc. 14. Widmo ^{13}C NMR [DDA][4-CPA]

Wpływ substancji zawartych w ściekach poddawanych destylacji membranowej na obniżenie napięcia powierzchniowego

Piotr Woźniak*

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

Narastające problemy z dostępnością czystej wody są przyczyną obserwowanego w ostatnich latach coraz szybszego rozwoju technologii odsalania wody. Dzięki zastosowaniu destylacji membranowej wodę do picia można uzyskać nawet z solanek. Stosowane w procesie hydrofobowe membrany nie mogą być zwilżane przez rozdzielane roztwory, stąd zanieczyszczenia zmniejszające napięcie powierzchniowe oczyszczanej wody ograniczają możliwość realizacji procesu. W pracy przedstawiono wyniki badań napięcia powierzchniowego roztworów soli zanieczyszczonych olejem i sodowym siarczanem dodecyłu (SDS) wykonanych metodą płytki Wilhelmięgo. Substancje te wykazują właściwości powierzchniowo czynne i są składnikami wód zęzowych odprowadzanych ze statków do morza. Stwierdzono, że już niewielkie ilości badanych zanieczyszczeń spowodowały znaczne zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego roztworów soli. Szczególnie niekorzystna dla destylacji membranowej jest obecność surfaktantu, którego stężenie w odsalanej wodzie nie powinno przekraczać 0,1 g SDS/L. W prowadzonych badaniach stwierdzono różnicę w wartości napięcia powierzchniowego roztworów NaCl w zależności od producenta soli, co najprawdopodobniej wynikało z różnicy w ich czystości.

WPROWADZENIE

Wody zaolejone są produktem ubocznym wielu gałęzi przemysłu, obejmujących wydobywanie ropy i gazu, produkcję żywności, żeglugę i gospodarkę morską oraz obróbkę metali. Szerokie wykorzystanie oleju i wody, a w szczególności odpady z wydobywania ropy naftowej i gazu, które stanowią największe źródło ścieków zaolejonych, wywierają negatywny wpływ na środowisko [1, 2]. Zanieczyszczenia olejowe mogą łączyć się z innymi substancjami i w ten sposób zanieczyszczają wody gruntowe, podziemne oraz glebę [3, 4]. Przedostanie się substancji olejowych do wód powierzchniowych także powoduje pogorszenie czystości wody i zaburza procesy jej samooczyszczania. Unoszące się na wodzie plamy oleju utrudniają wymianę gazową między wodą a powietrzem oraz utrudniają przedostanie się promieni słonecznych do głębszych warstw zbiornika wodnego [2]. W aglomeracjach miejskich wody zaolejone mogą przedostawać się do kanalizacji ściekowej z wielu źródeł, takich jak prace drogowe, wycieki z dystrybutorów na stacji paliw i inne liczne drobne wycieki podczas procesów przemysłowych [5].

Pod wpływem czynników hydrodynamicznych i/lub związków powierzchniowo czynnych substancje olejowe ulegają w wodzie rozbiciu na krople o rozmiarach mikrometrów, tworząc tzw. emulsję [6]. Utrudnia to usuwanie tych składników z oczyszczanej wody powierzchniowej. Z tego względu separacja zanieczyszczeń olejowych w miejscu ich powstawania i stosowanie technologii zamykających obiegi wody są nie tylko ważne z punktu widzenia ochrony środowiska, ale również pozwalają istotnie zmniejszyć koszty procesów przemysłowych [7].

* Adres do korespondencji: Piotr Woźniak, ul. Orawska 22/47, 70-137 Szczecin, e-mail: piotr.gibe@gmail.com

Olej można oddzielić od wody metodami konwencjonalnymi, jak: filtracja, koagulacja i flotacja, biodegradacja oraz techniki hydrocyklonowe [8–10]. Jednak w przypadku ścieków zawierających stabilne emulsje olejowe najbardziej efektywne jest zastosowanie metod membranowych, jak ultrafiltracja [11].

W przypadku gdy oprócz odolejania konieczne jest równoczesne odsolenie wody, można zastosować destylację membranową (MD). Zalety MD obejmują wysoką selektywność, brak wymogu stosowania wysokiego ciśnienia hydraulicznego oraz możliwość wykorzystania ciepła odpadowego [12]. W procesie MD co najmniej jedna strona mikroporowatej hydrofobowej membrany ma bezpośredni kontakt z roztworem wodnym [13]. Siłą napędową transportu masy jest różnica prężności pary, która wynika z gradientu temperatury przez membranę [14]. Roztwór zasilający, jak np. solanka, odparowuje na granicy nadawa/powietrze w porach membrany, a następnie powstała para dyfunduje przez pory na drugą stronę membrany, gdzie jest skraplana [15]. Taki mechanizm transportu zatrzymuje substancje nietlotne, jak sole, po stronie nadawy.

Podstawowym warunkiem realizacji procesu MD jest utrzymanie fazy gazowej w porach membrany, skąd rozdzielane roztwory nie mogą jej zwilżać. Dzięki odpowiedniemu dobraniu materiału, z którego wykonane są membrany, warunek ten można spełnić także w przypadku MD wody zaolejonej [10]. Dobre MD membrany charakteryzuje wartość kąta zwilżania przez wodę powyżej 100° i wąski rozkład wielkości porów, których średnice są mniejsze od $0,2 \mu\text{m}$ [17]. Podczas eksploatacji modułów membranowych część porów w membranach ulega zwilżeniu, co najpierw powoduje pogorszenie jakości uzyskiwanego destylatu, a przy dalszym postępującym zwilżaniu prowadzi do całkowitego zatrzymania procesu MD [18].

Proces MD jest także proponowany do oczyszczania ścieków, co jest szczególnie trudne w realizacji ze względu na ich złożony skład [19]. W takich przypadkach nadmierne zmniejszenie napięcia powierzchniowego ścieków (poniżej 30 mN/m [20]) z powodu zanieczyszczeń środkami powierzchniowo czynnymi jest jedną z głównych przyczyn zwilżania hydrofobowych membran w procesie MD [21].

Napięcie powierzchniowe jest wielkością charakterystyczną dla danej cieczy i w pewnym stopniu zależy także od jej temperatury [22]. Rozpuszczenie substancji w cieczy powoduje zmianę jej napięcia powierzchniowego, zwłaszcza jeśli dodane składniki gromadzą się na powierzchni cieczy. Cząsteczki danej substancji wewnątrz roztworu podlegają jednakowemu oddziaływaniu ze wszystkich stron z sąsiadującymi cząsteczkami cieczy. Natomiast na cząsteczki znajdujące się na powierzchni lub w jej pobliżu działa tylko przyciąganie do wewnątrz, skierowane prostopadle do powierzchni. Jeżeli wzajemne przyciąganie się cząsteczek rozpuszczonej substancji jest mniejsze niż cząsteczek wody, wówczas cząsteczki te będą gromadzić się na powierzchni. W takim przypadku zachodzi wypychanie cząsteczek z roztworu, a zatem utworzenie powierzchni o niższym napięciu powierzchniowym. Przykładem takich substancji są surfaktanty. W rezultacie chociaż rozpuszczone w wodzie sole nieorganiczne, jak NaCl, zwiększają wartość napięcia powierzchniowego, to obecność związków organicznych w solankach może tę wartość istotnie zmniejszyć [13, 16], co będzie miało istotny wpływ na przebieg procesu MD [20].

Celem niniejszej pracy było zbadanie, jak obecność oleju i SDS wpłynie na zmiany napięcia powierzchniowego roztworów NaCl. Stosując różne stężenia i składy roztworów,

oceniało, jakie rodzaje ścieków mogą spowodować powstanie ryzyka zwilżania hydrofobowych membran w procesie MD.

METODYKA POMIARÓW

Do pomiaru napięcia powierzchniowego wodnych lub organicznych roztworów powszechnie stosowane są metody polegające na pomiarze siły potrzebnej do oderwania elementu pomiarowego od powierzchni cieczy. Należą do nich metoda płytkowa Wilhelmiego i metoda pierścieniowa du Noüy'a [23]. Napięcie powierzchniowe w metodzie płytkowej obliczane jest ze wzoru:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}$$

gdzie:

- σ – napięcie powierzchniowe [mN/m],
- F – siła oddziałująca na układ wagowy [N],
- L – zwilżony obwód [m],
- θ – kąt zwilżania

Płytką do pomiaru wykonana jest z szorstkiej platyny i jest całkowicie zwilżalna, więc jej kąt zwilżania θ jest równy 0° . Wartość $\cos \theta$ jest w tym przypadku bliska 1, stąd do obliczenia napięcia powierzchniowego brane są pod uwagę tylko wartość zmierzonej siły oraz długość płytki (obwód) [13]. Współczesne tensjometry pozwalają na zastosowanie oprogramowania komputerowego z automatyczną rejestracją wyników, co umożliwia wykonywanie pomiarów w funkcji czasu oraz zapewnia wysoką powtarzalność wyników.

Pomiary napięcia powierzchniowego przeprowadzono tensjometrem Sigma 701 (KSV Instrument, Finlandia), stosując metodę płytki Wilhelmiego. Dla porównania wykonano również serię pomiarów metodą pierścienia du Noüyego. Badania prowadzono w temperaturze otoczenia.

Nawet śladowe ilości zanieczyszczeń elementów pomiarowych mogą zafałszować wyniki, stąd przed wykonaniem pomiaru płytkę/pierścień przemywano 96-procentowym etanolem i wodą zdemineralizowaną, a następnie wyżarzano w palniku gazowym. Skuteczność tych operacji oceniano, mierząc napięcie powierzchniowe wody zdemineralizowanej, oczekując wartości zbliżonej do ~ 72 mN/m. Jeśli wartość ta była niższa o ponad 2%, powtarzano płukanie układu pomiarowego i wyżarzanie płytki Wilhelmiego.

Uzyskana dla danej próbki wartość napięcia powierzchniowego jest średnią z 10 powtórzonych pomiarów. W przypadku znacznych rozbieżności lub braku oczekiwanych wyników (np. odmiennych od literaturowych) wykonywano dodatkowy pomiar z użyciem wody zdemineralizowanej. Jeśli uzyskany dla niej wynik wskazywał na zanieczyszczenie płytki, przeprowadzano jej czyszczenie i pomiar powtarzano.

Badania napięcia powierzchniowego przeprowadzono dla kilku stężeń czystych roztworów (NaCl, SDS i emulsja olejowa), a także dla mieszanin tych składników. Do przygotowania roztworów wykorzystano wodę ultraczystą (aparaturę Elix3, Millipore), NaCl (Chempur, Polska oraz Sigma Aldrich) oraz anionowy surfaktant siaczan dodecyłu (SDS) (>99%, Sigma Aldrich, China).

Zawartość oleju w emulsji mierzono metodą podczerwieni, stosując aparat OCMA 500 (Horiba, Japonia).

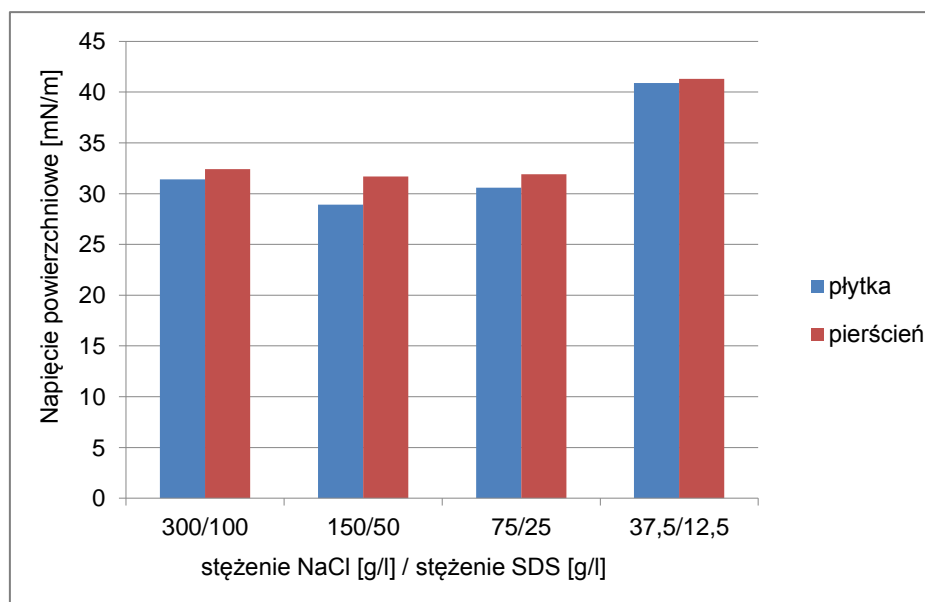
Podczas pomiarów płytka Wilhelmięgo zanurzała się 10 mm w głąb roztworu, a pierścień du Noüya tylko dotykał powierzchni cieczy, co mogło wpłynąć na wynik pomiarów. Jednak wyniki pomiarów, zamieszczone w tabeli 1 i 2 oraz porównane na ryc. 1, wykazują, że obie metody pozwoliły uzyskać zbliżone wartości napięcia powierzchniowego.

Tabela 1. Pomiar napięcia powierzchniowego roztworu SDS z NaCl wykonane metodą płytki Wilhelmięgo. Wartości pomiarów w [mN/m]. Stężenie roztworu g NaCl/g SDS w litrze roztworu

| Roztwór NaCl/SDS [g/l] | Pomiar 1 | Pomiar 2 | Pomiar 9 | Pomiar 10 | Średnia |
|------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|
| 300/0,1 | 31,3 | 31,5 | 31,5 | 31,4 | 31,4 ±0,12 |
| 150/0,05 | 28,9 | 28,9 | 29 | 29,1 | 28,9 ±0,12 |
| 75/0,025 | 30,8 | 30,7 | 30,4 | 30,4 | 30,6 ±0,15 |
| 37,5/0,0125 | 41 | 40,9 | 40,9 | 40,7 | 40,9 ±0,1 |

Tabela 2. Pomiar napięcia powierzchniowego roztworu SDS z NaCl wykonane metodą pierścienia du Noüya

| Roztwór NaCl/SDS [g/l] | Pomiar 1 | Pomiar 2 | Pomiar 9 | Pomiar 10 | Średnia |
|------------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|
| 300/0,1 | 32,7 | 32,4 | 32,2 | 32,1 | 32,4 ±0,29 |
| 150/0,05 | 31,5 | 31,3 | 31 | 31 | 31,2 ±0,18 |
| 75/0,025 | 32,2 | 32,1 | 31,8 | 31,8 | 31,9 ±0,15 |
| 37,5/0,0125 | 41,7 | 41,3 | 42,2 | 42,1 | 41,3 ±0,2 |



Ryc. 1. Porównanie wyników pomiarów uzyskanych metodą płytki Wilhelmięgo oraz pierścienia du Noüya

Porównując pomiar metodą płytki Wilhelmięgo oraz pierścienia du Noüya (ryc. 1), zauważyć można niewielką różnicę w wartościach dla danej cieczy, która jest nieznacznie wyższa dla pierścienia, o około 4–6%.

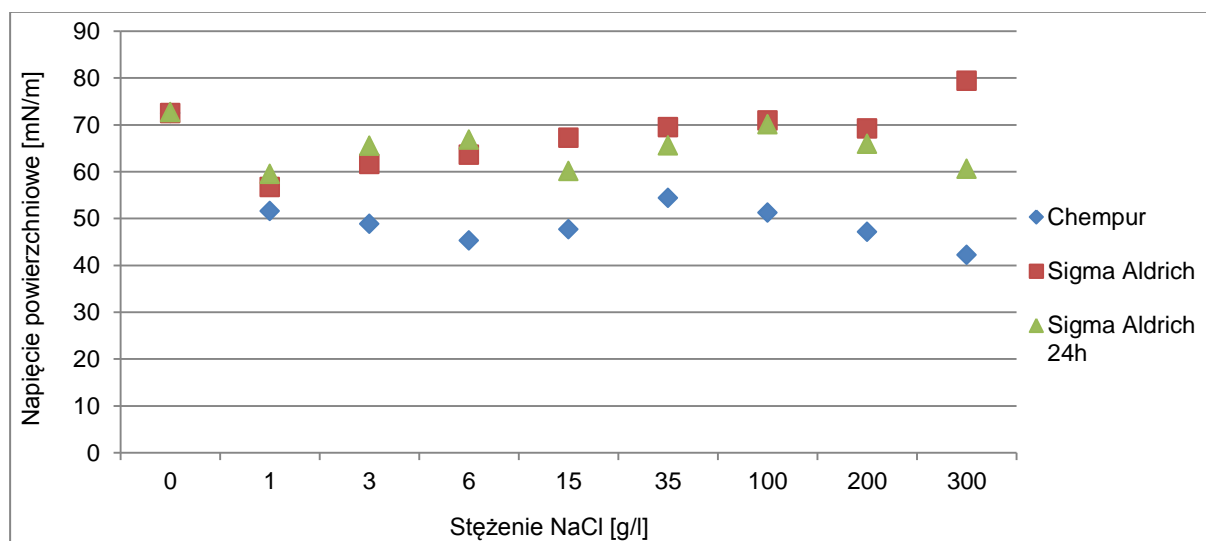
WYNIKI BADAŃ NAPIĘCIA POWIERZCHNIOWEGO

Roztwory NaCl

Chlorek sodu jest substancją o charakterze jonowym, niewykazującą właściwości powierzchniowo czynnych. Oznacza to, że po rozpuszczeniu jony soli są równomiernie rozproszone wewnątrz cieczy i nie gromadzą się na jej powierzchni. Wynika to z silnego oddziaływania hydrofilowego pomiędzy cząsteczkami wody a jonami Na^+ i Cl^- .

Według danych literaturowych dodawanie NaCl do wody powoduje wzrost napięcia powierzchniowego takiego roztworu [24]. Nawet śladowe zanieczyszczenia obecne w NaCl mają wpływ na wyniki, stąd w prowadzonych badaniach dokonano pomiaru napięcia powierzchniowego wodnych roztworów chlorku sodu od dwóch producentów. Przedstawione na ryc. 2 wyniki wskazują, że oprócz składu roztworów na zmierzoną wartość napięcia powierzchniowego wpływ miał także producent zastosowanej soli. W przypadku soli Chempur nie zaobserwowano liniowej zależności w przeciwieństwie do soli Sigma Aldrich, gdzie wartość napięcia powierzchniowego rośnie wraz ze wzrostem stężenia. Wynik uzyskany dla soli Sigma Aldrich jest więc zgodny z przewidywaniami. Niższe wartości napięcia powierzchniowego oraz brak wzrostu napięcia przy wzroście stężenia soli w roztworze świadczy o większym poziomie zanieczyszczenia soli Chempur w porównaniu z solą Sigma Aldrich.

W związku z brakiem właściwości powierzchniowo czynnych chlorku sodu wartość napięcia powierzchniowego roztworu NaCl nie powinna zależeć od jego wieku. Jednak pomiary napięcia powierzchniowego przeprowadzone po 24 h dla roztworów soli Sigma Aldrich wykazały niewielkie różnice w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla świeżych roztworów. Świadczy to o występowaniu śladowych zanieczyszczeń nawet w odczynnikowych solach o deklarowanym przez producenta wysokim stopniu czystości. Podobne zależności zmian napięcia powierzchniowego w czasie przedstawiono w pracy [26]. Jej autor wykazał, że śladowe zanieczyszczenia soli można usunąć, wypalając je w temperaturze 520°C .

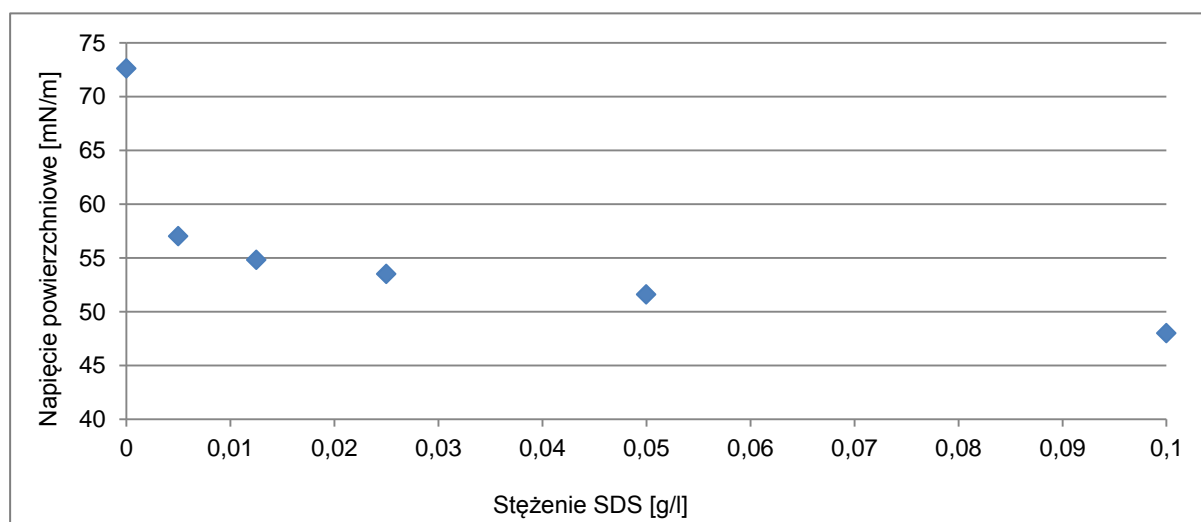


Ryc. 2. Napięcie powierzchniowe roztworów soli sporządzonych z odczynników firm Chempur oraz Sigma Aldrich

Wodne roztwory SDS

SDS jest związkiem należącym do grupy surfaktantów, które adsorbują się na powierzchni fazy ciekłej. Grupa hydrofilowa (polarna) skierowana jest do wnętrza cieczy, natomiast grupa hydrofobowa (w tym przypadku łańcuch węglowodorowy) na zewnątrz cieczy, co powoduje obniżenie napięcia powierzchniowego [22].

Przeprowadzone pomiary napięcia powierzchniowego wykazały, że napięcie powierzchniowe wody znacznie się zmniejszyło, z 72 do 57 mN/m już po dodaniu 0,005 g SDS/L (ryc. 3). Zwiększenie stężenia surfaktantu do 0,1 g/L spowodowało dalszy spadek wartości badanego parametru do poziomu 48 mN/m. Otrzymane wyniki są zgodne z oczekiwaniami, wraz ze wzrostem stężenia SDS zmniejsza się wartość napięcia powierzchniowego. Minimalna wartość napięcia powierzchniowego (~26 mN/m) osiągana jest przy krytycznym stężeniu micelarnym (CMC), która dla roztworu wodnego uzyskiwana jest przy stężeniu 8,1 mM SDS/L [27]. W pracy tej wykazano, że istotny wpływ na wartość CMC ma obecność NaCl w roztworze. Na przykład dla roztworu zawierającego 100 mM NaCl stężenie CMC zmniejszyło się do wartości 1,4 mM SDS. Taka właściwość może mieć istotny wpływ na przebieg procesu MD podczas odsalania wody zanieczyszczonej surfaktantami.



Ryc. 3. Wpływ stężenia SDS w wodzie na wartość napięcia powierzchniowego

Emulsja oleju w wodzie

Olej użyty do przygotowania emulsji to przepracowany olej mineralny z siłowni statku. Oleje mineralne uszlachetnia się, dodając substancje poprawiające ich właściwości eksploatacyjne. Większość tych dodatków to związki wykazujące właściwości powierzchniowo czynne, takie jak: detergenty, demulgatory, despergatory i dodatki poprawiające smarność.

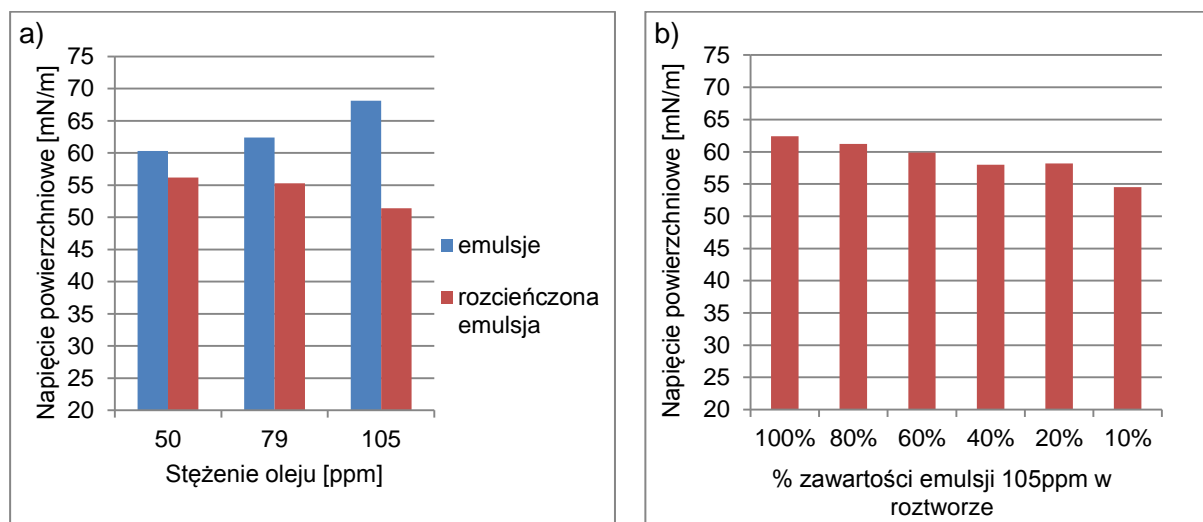
Do badań sporządzono emulsje zawierające 50, 79 i 105 ppm oleju. Emulsje bez dodatku surfaktantów są nietrwałe, stąd bezpośrednio przed pomiarami utrwalano je działaniem ultradźwięków (30 min). Zmierzone dla tych emulsji wartości napięcia powierzchniowego

zamieszczono w tabeli 3. Niewielkie różnice pomiędzy początkowymi i końcowymi powtórzeniami pomiarów wskazują na brak niepożądanego zanieczyszczenia się płytki Wilhelmięgo. W przypadku postępującej adsorpcji zanieczyszczeń na powierzchni płytki rośnie jej masa i w każdym kolejnym pomiarze uzyskuje się obliczoną coraz niższą wartość napięcia powierzchniowego.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości oleju w emulsji rośnie wartość napięcia powierzchniowego (ryc. 4a). Potwierdza to zmniejszanie jego wartości, gdy emulsję systematycznie rozcieńczano wodą (ryc. 4c).

Tabela 3. Pomiar napięcia powierzchniowego emulsji oleju w wodzie

| Stężenie oleju [ppm] | Pomiar 1 | Pomiar 2 | Pomiar 9 | Pomiar 10 | Średnia |
|----------------------|----------|----------|----------|-----------|------------|
| 50 | 60 | 60,1 | 60,5 | 60,5 | 60,3 ±0,20 |
| 79 | 62,2 | 62,2 | 62,6 | 62,6 | 62,4 ±0,14 |
| 105 | 67,8 | 67,9 | 68,2 | 68,3 | 68,1 ±0,18 |

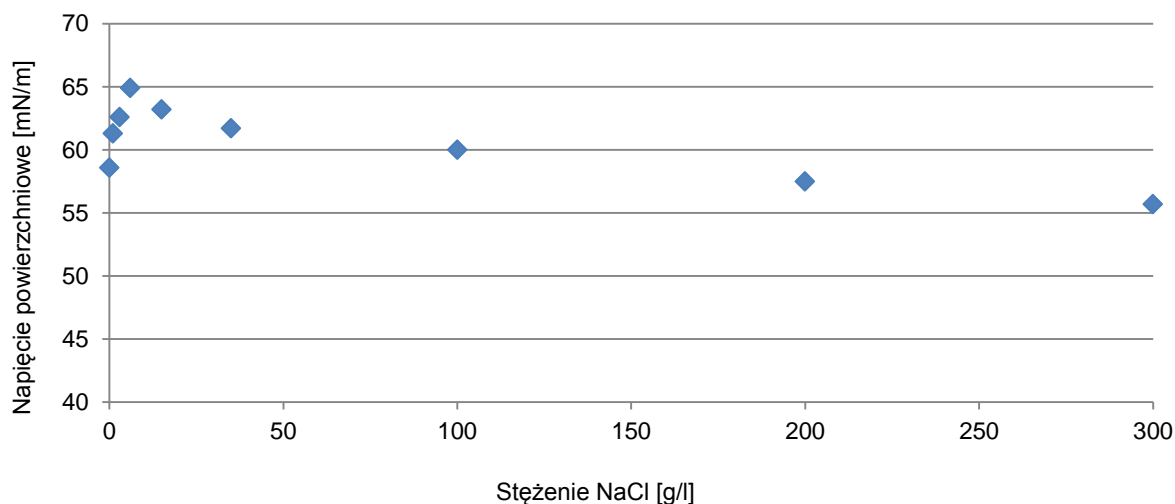


Ryc. 4. Napięcie powierzchniowe emulsji oleju w wodzie: a) emulsje o badanych stężeniach oleju, b) efekt rozcieńczania wodą emulsji zawierającej początkowo 105 ppm oleju

Emulsja + NaCl

Zanieczyszczenia olejowe w czystej wodzie mogą występować w niewielu miejscach, przykładem są kondensaty pary z turbin w elektrowniach. W większości przypadków będą to zanieczyszczenia wód powierzchniowych lub morskich. Woda morska zawiera znaczne ilości soli, stąd w kolejnym etapie badań wykonano pomiary napięcia powierzchniowego roztworów NaCl zawierających 100 ppm oleju. Dla roztworów NaCl wartość napięcia powierzchniowego rośnie liniowo wraz ze wzrostem stężenia [25, 26]. W prowadzonych badaniach taką zależność uzyskano tylko dla roztworów o stężeniu do 6 g NaCl/L (ryc. 5). Po przekroczeniu stężenia soli 6 g/L obserwowano systematyczny spadek wartości napięcia powierzchniowego. Wynik ten może być spowodowany oddziaływaniem pomiędzy jonami soli a wodą. Wraz ze wzrostem stężenia soli coraz więcej cząsteczek wody związanych jest

z jonami soli, co zmniejsza jej oddziaływania z aktywnymi substancjami organicznymi, które gromadzą się na powierzchni roztworu, zmniejszając jego napięcie powierzchniowe [28].

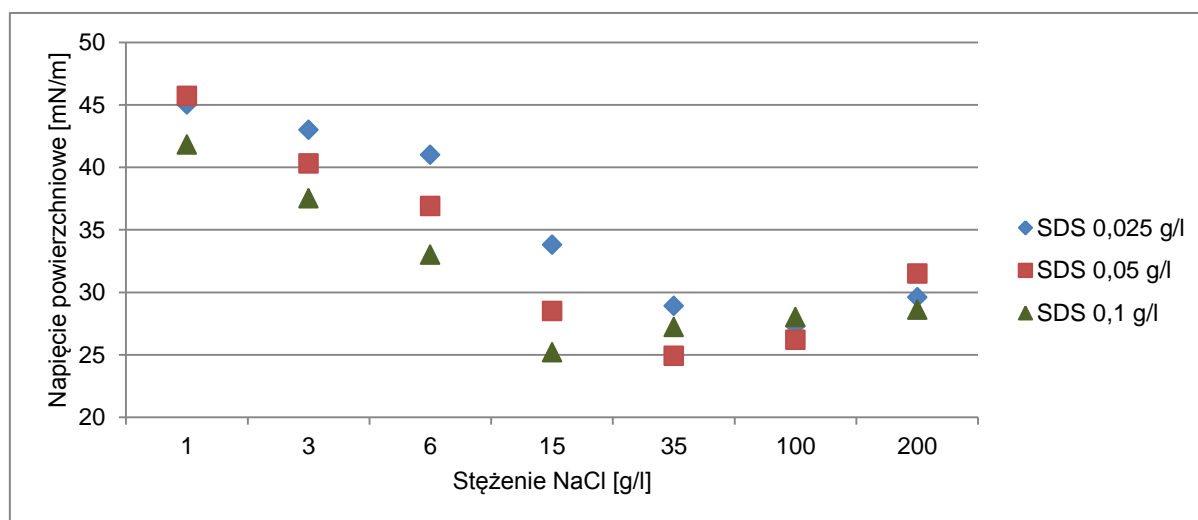


Ryc. 5. Wpływ stężenia soli na wartość napięcia powierzchniowego roztworu zawierającego 100 ppm oleju

Roztwory SDS + NaCl

W pracy [27] wykazano, że obecność soli znacznie zwiększa spadek wartości napięcia powierzchniowego spowodowany obecnością SDS. Przeprowadzone dla 3 stężeń SDS pomiary napięcia powierzchniowego w pełni potwierdziły ten wniosek. Przedstawione na ryc. 6 wyniki wykazały, że największe spadki wartości napięcia powierzchniowego, prawie o 50%, wystąpiły przy wzroście stężenia soli do 15 g/L. Dalsze zwiększanie stężenia NaCl do 100 g/L, nie spowodowało już tak istotnych zmian.

Po przekroczeniu stężeń 100 g NaCl/L wartość napięcia powierzchniowego zaczęła wzrastać. Zaobserwowano również zmętnienie roztworu, co związane jest z powstawaniem miceli i wysalaniem SDS z mieszaniny. Maleje wówczas stężenie SDS wewnątrz roztworu, a stabilne micelle wiążąc SDS, zmniejszają jego stężenie w warstwie powierzchniowej, co powoduje obserwowany wzrost napięcia powierzchniowego dla roztworu 200 g NaCl/L.

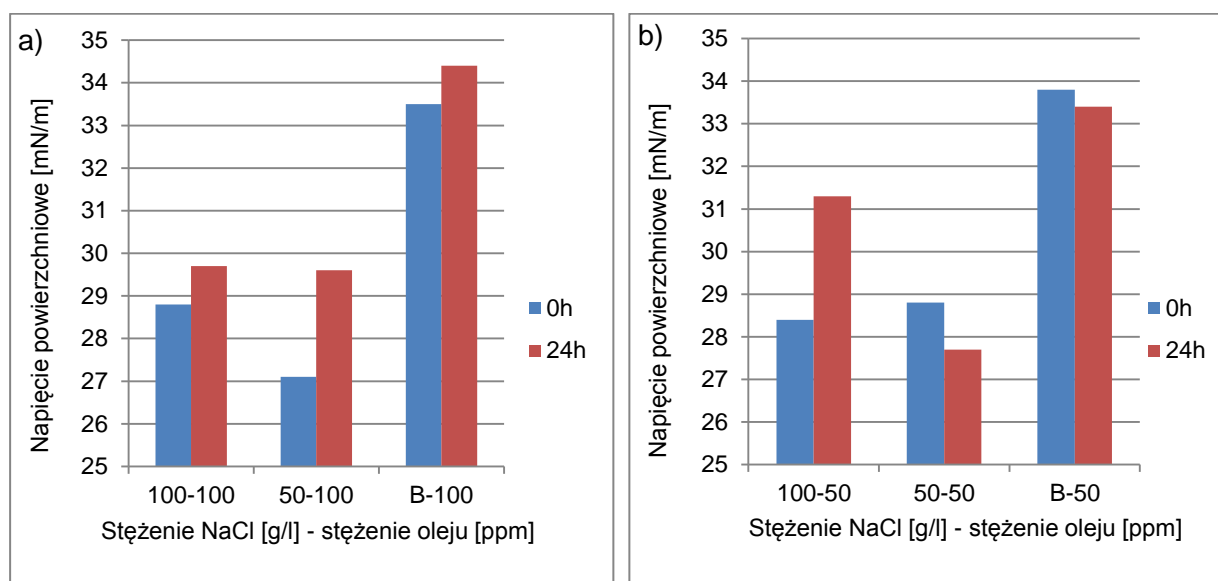


Ryc. 6. Zmiany napięcia powierzchniowego roztworów z SDS w zależności od stężenia NaCl

Roztwór NaCl zanieczyszczony SDS i olejem

Odsalane w procesie MD roztwory mogą być zanieczyszczone zarówno olejami, jak i surfaktantami. Taki rodzaj zanieczyszczenia może nastąpić wskutek odprowadzania do morza wód zęzowych ze statków [29]. Dla oceny tego przypadku przygotowano do badań sześć roztworów (po 500 mL) – dla 2 stężeń oleju (50 ppm i 100 ppm) przygotowano po trzy warianty stężenia NaCl (6, 50 i 100 g/L). Każdy z tych roztworów zawierał SDS w ilości 0,1 g/L. Zaobserwowano, że na powierzchni cieczy tworzyła się błonka olejowa, stąd do badań napięcia powierzchniowego roztwór pobierano za pomocą strzykawki spod powierzchni cieczy. Pomiar przeprowadzono bezpośrednio po sporządzeniu roztworów, a następnie powtórzono po 24 h.

Dla roztworów soli odwzorowujących wodę bałtycką (6 g/L) wartość napięcia powierzchniowego była zbliżona dla obydwu zawartości oleju (ryc. 7, B-50, B-100) i wynosiła ponad 33 mN/m, a po 24 h wartość ta była na podobnym poziomie. Zdecydowanie większe zmiany odnotowano dla roztworów zawierających 100 g NaCl/L. Uzyskane początkowe niskie wartości napięcia powierzchniowego (poniżej 29 mN/m) po 24 h znacznie wzrosły. W tych roztworach po 24 h nastąpiło wytrącenie się białego osadu zawierającego SDS, co spowodowało wzrost napięcia powierzchniowego. Wynik ten jest zgodny z przedstawionym na ryc. 6, gdzie także z podobnych powodów nastąpił wzrost napięcia powierzchniowego po przekroczeniu stężenia NaCl 15 g/L.



Ryc. 7. Napięcie powierzchniowe roztworów zawierających SDS-NaCl oraz olej w ilości: a) 100 ppm, b) 50 ppm

WNIOSKI

Stała kontrola parametrów roztworów jest konieczna do oceny skuteczności i wydajności procesów oczyszczania ścieków technikami membranowymi. Jednym z tych parametrów jest napięcie powierzchniowe, którego zbyt niska wartość (poniżej 30 mN/m) może spowodować zwilżanie hydrofobowych membran podczas procesu destylacji membranowej. Praca ta miała na celu pokazanie, jak oleje i surfaktanty zanieczyszczające roztwory soli wpływają na

napięcie powierzchniowe tych roztworów. Na podstawie uzyskanych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

1. Wartość napięcia powierzchniowego badanych roztworów NaCl różniła się w zależności od producenta danej soli. Przyczyną tego jest występowanie śladowych zanieczyszczeń, co wskazuje, że nawet niewielka ilość zanieczyszczeń w odsalanej wodzie może istotnie zmieniać jej napięcie powierzchniowe.
2. Wartość napięcia powierzchniowego wzrasta wraz ze wzrostem zawartości oleju w emulsji. Jest to zjawisko korzystne, gdyż pozwala zastosować znaczny stopień załężenia nadawy w procesie MD, bez niebezpieczeństwa zwilżenia membran.
3. Niskie stężenia soli w zakresie do 6 g/l pozytywnie wpływają na wzrost napięcia powierzchniowego emulsji, natomiast wysokie stężenia soli obniżają tą wartość.
4. Związki o charakterze jonowym, takie jak NaCl, silnie wpływają na obniżenie napięcia powierzchniowego roztworu SDS. Po osiągnięciu minimalnej wartości napięcia powierzchniowego ~ 25 mN/m wraz z dalszym wzrostem stężenia soli wzrasta wartość napięcia. Obserwuje się wówczas zmętnienie roztworu, co związane jest z wytrącaniem SDS z mieszaniny.

PODZIĘKOWANIE

Praca wykonana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr 2018/29/B/ST8/00942

LITERATURA

- [1] Neff J.M. Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water. Elsevier, 2002.
- [2] Włodarczyk-Makuła M. Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania 2016, 21.1, 12–16.
- [3] Fakhru'l-Razi A., Pendashteh A., Abdullah L.C., Biak D.R., Madaeni S.S., Abidin Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J. Hazard. Mater. 2009, 170, 530–551.
- [4] Gospodarek J., Kołoczek H. Wpływ zanieczyszczenia gleby substancjami ropopochodnymi na występowanie ślimaków. Pol. J. Agronom. 2012, 11, 10–14.
- [5] Kościelnik B., Kalasiński Ł. Projektowanie separatorów zanieczyszczeń olejowych ze stacji benzynowej. Inż. Ekol. 2016, 48, 113–118.
- [6] Gao S., McClements D.J. Influence of disperse phase transfer on properties of nanoemulsions containing oil droplets with different compositions and physical states. Food Biophys. 2019, 14, 355–364.
- [7] 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.
- [8] Zouboulis A.I., Avranas A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2000, 172, 153–161.
- [9] López-Vazquez C.M., Fall C. Improvement of a gravity oil separator using a designed experiment. Water Air Soil Pollut. 2004, 157, 33–52.
- [10] Young G.A., Wakley W.D., Taggart D.L., Andrews S.L., Worrell J.R. Oil-water separation using hydrocyclones: An experimental search for optimum dimensions. J. Pet. Sci. Eng. 1994, 11, 37–50.

- [11] Milić J.K., Murić A., Petrinić I., Simonić M. Recent developments in membrane treatment of spent cutting-oils: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 7603–7616.
- [12] Alkudhiri A., Darwish N., Hilal N. Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination* 2012, 287, 2–18.
- [13] Khalifa A., Ahmad H., Antar M., Laoui T., Khayet M. Experimental and theoretical investigations on water desalination using direct contact membrane distillation. *Desalination* 2017, 404, 22–34.
- [14] Julian H., Meng S., Li H., Ye Y., Chen W. Effect of operation parameters on the mass transfer and fouling in submerged vacuum membrane distillation crystallization (VMDC) for inland brine water treatment. *J. Membr. Sci.* 2016, 520, 679–692.
- [15] Jafari A., Kebria M.R., Rahimpour A., Bakeri G. Graphene quantum dots modified polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofibrous membranes with enhanced performance for air gap membrane distillation. *Chem. Eng. Process. Process. Intens.* 2018, 126, 222–231.
- [16] Choudhury M.R., Anwar N., Jassby D., Rahaman M.S. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019, 269, 370–399.
- [17] Kebria M.R., Rahimpour A. Membrane distillation: Basics, advances, and applications. in *advances in membrane technologies*. IntechOpen, 2020.
- [18] 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.
- [19] Thomas N., Mavukkandy M.O., Loutatidou S., Arafat H.A. Membrane distillation research & implementation: Lessons from the past five decades. *Sep. Purif. Technol.* 2017, 189, 108–127.
- [20] Eykens L., De Sitter K., Dotremont C., De Schepper W., Pinoy L., Van Der Bruggen B. Wetting resistance of commercial membrane distillation membranes in waste streams containing surfactants and oil. *Appl. Sci.* 2017, 7, 118.
- [21] Gryta M., Barancewicz M. Influence of morphology of PVDF capillary membranes on the performance of direct contact membrane distillation. *J. Membrane Sci.* 2010, 358, 158–167.
- [22] Broze G., Durbut P. Surfactant solubility. *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, Dekker, 1999.
- [23] Gryta M., Bastrzyk J., Lech D. Evaluation of fouling potential of nanofiltration membranes based on the dynamic contact angle measurements. *Pol. J. Chem. Tech.* 2012, 14, 97–104.
- [24] Lenyk M., Zak G. Badania właściwości powierzchniowych nowych dodatków detergentowo-dyspergujących i demulgujących. *Nafta-Gaz* 2010, 9, 825–834.
- [25] Kowalczyk P.B., Drzymała J. Łupek miedzionośny II. WGGG PW, 2016.
- [26] Muneer A.F. Effect of pre-heating on the surface tension of NaCl solution. *Hebron University Res. J.* 2017, 7, 17–47.
- [27] Vargaftik N.B. International table of the surface tension of water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1983, 12, 817–820.
- [28] Kinoshita K., Parra E., Needham D. Adsorption of ionic surfactants at microscopic air-water interfaces using the micropipette interfacial area-expansion method: Measurement of the diffusion coefficient and renormalization of the mean ionic activity for SDS. *J. Colloid Interface Sci.* 2017, 504, 765–779.
- [29] Magnusson K., Jalkanen J.P., Johansson L., Smailys V., Telemo P., Winnes H. Risk assessment of bilge water discharges in two Baltic shipping lanes. *Mar. Pollut. Bull.* 2017, 126, 575–584.

Modelowanie matematyczne adsorpcyjnego wychwytywania ditlenku węgla z gazów spalinowych

Kamila Zabielska*, Tomasz Aleksandrak, Elżbieta Gabruś

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Globalne ocieplenie jest spowodowane emisją gazów cieplarnianych, m.in. ditlenku węgla. Jedną z perspektywicznych metod redukcji emisji CO₂ do atmosfery są procesy separacji oparte na cyklicznych procesach adsorpcji. Projektowanie instalacji adsorpcyjnej powinno być wsparte modelowaniem procesu. W pracy przedstawiono metodykę budowania modelu matematycznego z równań niezbędnych do jednoznacznego opisu procesu wychwytywania ditlenku węgla w instalacji adsorpcyjnej zmiennotemperaturowo-zmiennociśnieniowej (TPSA). Model składa się z równań bilansu masy, ciepła i pędu. Na podstawie opracowanego modelu przeprowadzono symulację etapu adsorpcji procesu TPSA dla różnych warunków procesowych.

WPROWADZENIE

Globalne ocieplenie, spowodowane emisją gazów cieplarnianych, głównie ditlenku węgla, zwiększa się z dnia na dzień. Największy wzrost szkodliwych gazów odnotowuje się w sektorze energetycznym, transportowym i przemysłowym. W następnych dziesięcioleciach możemy spodziewać się dalszego powiększania skali emisji gazów cieplarnianych, jeśli nie zostaną wprowadzone restrykcyjne zmiany w światowej polityce klimatycznej [1, 2].

Jedną z możliwości ograniczania emisji ditlenku węgla jest jego wychwytywanie i składowanie (ang. *carbon capture and storage*, CCS). Na CCS składają się technologie zwiększenia stężenia CO₂ w strumieniu spalin do poziomu powyżej 90% przed sprężeniem i magazynowaniem. Do wychwytywania ditlenku węgla ze strumienia gazu spalinowego stosuje się następujące metody: wychwytywanie przed spalaniem (ang. *pre-combustion*), wychwytywanie po spalaniu (ang. *post-combustion*) i spalanie tlenowe węgla (ang. *oxy-combustion*) [1–3].

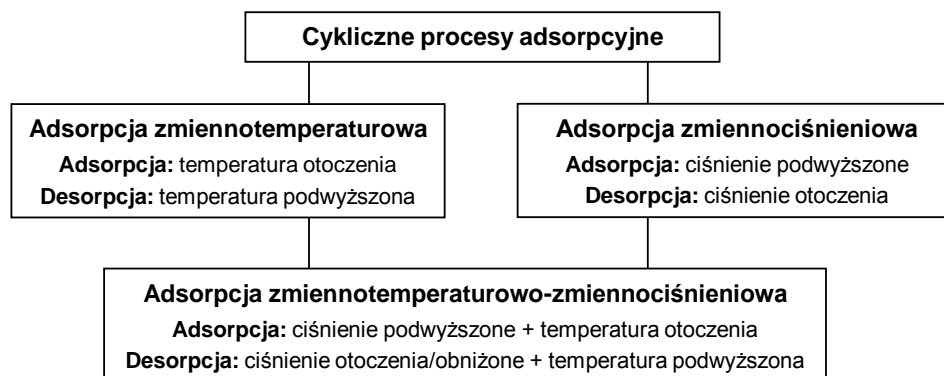
Jedną z metod wychwytywania i zatrzymywania CO₂ są procesy separacji oparte na adsorpcji ze strumienia gazów spalinowych na nieruchomym złożu wybranego adsorbentu. Jako adsorbent do wychwytywania ditlenku węgla znalazł zastosowanie zeolit 13X, charakteryzujący się rosnącą wraz ze wzrostem ciśnienia pojemnością adsorpcyjną w stosunku do CO₂, wysoką selektywnością dla CO₂ względem N₂ oraz możliwością regeneracji *in situ* i wielokrotnego zastosowania bez wymiany złoża. Separacja ditlenku węgla z mieszaniny gazów spalinowych z zastosowaniem metody adsorpcyjnej jest jedną z metod pozwalających na poprawę jakości powietrza i redukcji emisji gazów cieplarnianych do otoczenia [3, 4].

Do realizacji separacji gazów techniką adsorpcyjną stosuje się kolumnową instalację adsorpcyjno-desorpcyjną, pracującą cyklicznie w następujących po sobie etapach adsorpcji i regeneracji (desorpcji). Aby zagwarantować ciągłość procesu separacji w instalacjach

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

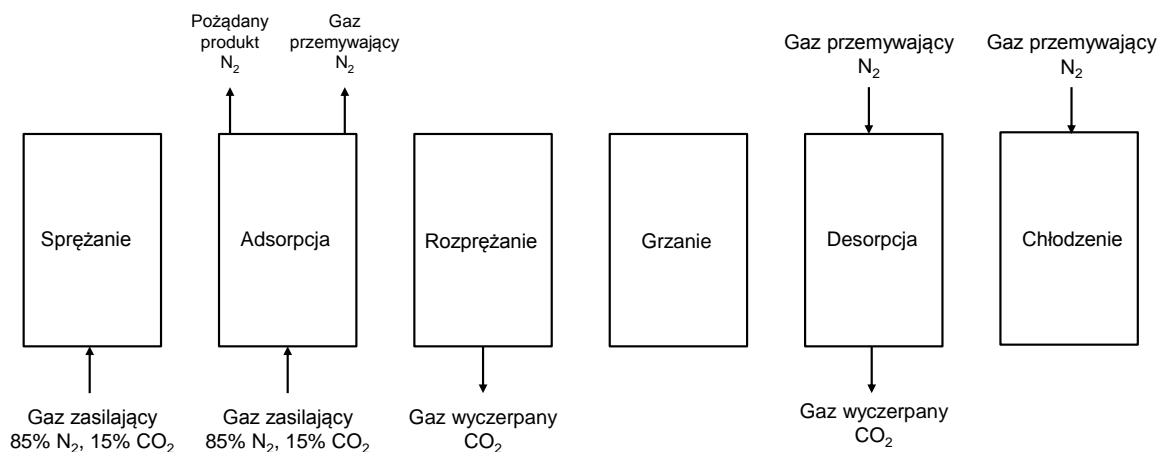
adsorpcyjnych, niezbędne są co najmniej dwa identyczne złoża. Strumień zanieczyszczonego gazu wprowadzany jest do wlotu kolumny adsorpcyjnej, w której następuje wzrost ciśnienia, co jest korzystne dla adsorpcji ditlenku węgla z mieszaniny gazowej. Oczyszczony gaz zawiera głównie azot, który rozdzielany jest na dwa strumienie: jeden jest produktem, a drugi stosowany jest do płukania drugiego złoża. Proces regeneracji złoża adsorbentu zachodzi w wyniku podwyższania temperatury i/lub obniżania ciśnienia w adsorberze, co sprzyja desorpcji zaadsorbowanego wcześniej ditlenku węgla, który jest usuwany ze złoża.

Cykliczne procesy adsorpcji z fazy gazowej dzielimy na dwie podstawowe grupy: zmiennociśnieniowe (ang. *pressure swing adsorption*, PSA) i zmiennotemperaturowe (ang. *temperature swing adsorption*, TSA), w których decydującą rolę odgrywa odpowiednio parametr operacyjny ciśnienie lub temperatura (ryc. 1). W przypadku związków trudno desorbujących się (ditlenek węgla) należy zwiększyć ilość energii potrzebną do procesu desorpcji, dlatego stosuje się zmianę temperatury i ciśnienia, aby zwiększyć wydajność procesu. W tym przypadku stosuje się modyfikację procesów cyklicznych polegającą na połączeniu procesów PSA i TSA w proces TPSA (ang. *temperature pressure swing adsorption*). Taka kombinacja umożliwi zmianę dwóch głównych parametrów procesowych, co daje większe możliwości, ale i komplikuje sterowanie procesem i w konsekwencji wymaga optymalizacji. Narzędziem niezbędnym do przeprowadzenia optymalizacji procesu TPSA jest wiarygodny model matematyczny [1, 5, 6].



Ryc. 1. Podział procesów adsorpcyjnych do separacji ditlenku węgla [1, 4, 7]

Połączony proces adsorpcji zmiennotemperaturowo-zmiennociśnieniowej składa się z sześciu etapów: sprężania, adsorpcji, rozprężania, grzania, desorpcji, chłodzenia. Każdy z adsorberów adsorbuje gaz sekwencyjnie do momentu przebiccia złoża. Główną zaletą procesu TPSA jest pełniejsze wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej zeolitu dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia gazu zasilającego, z kolei połączenie efektu grzania złoża i obniżania ciśnienia desorpcji pozwala na wydajniejszą regenerację. Na ryc. 2 przedstawiono etapy pracy kolumny adsorpcyjnej w systemie TPSA [3, 6, 7].



Ryc. 2. Schemat pracy kolumny adsorpcyjnej do wychwytywania ditlenku węgla z gazów spalinowych w systemie TPSA [5, 6]

Podczas projektowania instalacji adsorpcyjnej i analizowania skuteczności wychwytywania ditlenku węgla z gazów spalinowych konieczne jest opracowanie odpowiedniego modelu matematycznego. Model powinien ujmować wszystkie istotne dla procesu TPSA mechanizmy transportu masy, ciepła i pędu, a jego założenia dotyczące poszczególnych etapów procesu powinny być zgodne z analizą danych eksperymentalnych, przewidywaniem zakresu warunków procesowych realizowanych w praktyce i ich optymalizacją [8, 9].

Celem pracy jest: 1) analiza istniejących modeli matematycznych adsorpcji ditlenku węgla pod kątem przydatności do modelowania cyklicznego procesu TPSA, 2) przedstawienie etapów budowania/tworzenia własnego modelu matematycznego procesu TPSA, 3) opracowanie i analiza założeń do modelu matematycznego na podstawie własnych badań doświadczalnych oraz literatury dotyczącej wychwytywania ditlenku węgla.

WYBÓR RÓWNAŃ DO MODELU MATEMATYCZNEGO

Proces TPSA zastosowano do usuwania ditlenku węgla z modelowej mieszaniny gazu składającego się z: 85% CO₂ i 15% N₂. Skład tego gazu jest zbliżony do składu gazu spalinowego. Model opracowano dla jednej warstwy adsorbentu składającej się z zeolitu 13X, charakteryzującego się odpornością na wysokie temperatury [10]. Podstawowe właściwości fizyczne zeolitu 13X oraz parametry kolumny instalacji cyklicznego procesu TPSA przedstawiono w tabeli 1. Adsorbent usypany został jako nieruchome złożo w aparacie cylindrycznym o średnicy wewnętrznej 26 mm do wysokości 500 mm.

Tabela 1. Charakterystyka zeolitu 13X i kolumny adsorpcyjnej procesu TPSA [11]

| Adsorbent zeolit 13X | | Adsorber | |
|--|---------|--------------------------|-------------------|
| Kształt | kulisty | materiał | stal kwasoodporna |
| Gęstość nasypowa adsorbentu [kg/m ³] | 700 | średnica wewnętrzna [mm] | 26 |
| Średnica ziarna adsorbentu [mm] | 3 | średnica zewnętrzna [mm] | 30 |
| Średnica porów ziarna adsorbentu [nm] | 1 | wysokość [mm] | 500 |

Szczegółowy opis i metodyka pomiarowa oraz schemat instalacji TPSA zostały przedstawione we wcześniejszej pracy [12]. Wstępne badania doświadczalne procesu adsorpcji zmiennotemperaturowo-zmiennociśnieniowej wykonano przy parametrach operacyjnych przedstawionych w tabeli 2, co pozwoliło na określenie niezbędnych długości czasów grzania i chłodzenia złoża w zależności od temperatury oraz przepływu gazu przemycającego (czystego azotu). Te dane posłużyły do analizy różnic w czasie trwania poszczególnych etapów w „bezgrzewczym” procesie PSA oraz TPSA z etapami grzania/chłodzenia, co jest kluczowym zagadnieniem przy opracowaniu własnego modelu badanego procesu. Podczas tych badań nie badano składu gazu.

Tabela 2. Zestawienie parametrów stosowanych do badań doświadczalnych procesu TPSA

| Etap | Strumień wlotowy [L/min] | Strumień przemycający [mL/min] | Ciśnienie [bar] | Temperatura [°C] | Grzanie [°C] | Czas trwania [s] |
|----------------------|--------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|--------------|------------------|
| I etap sprężania | 4,74 | brak | 5 | 25 | nie | 3 |
| II etap adsorpcji | 4,74 | brak | 5 | 25 | nie | 58 |
| III etap rozprężania | 4,74 | brak | 5 | 25 | nie | 8 |
| IV etap grzania | brak | brak | 1 | 25–100 | 100 | 240 |
| V etap desorpcji | brak | 180 | 1 | 100 | 100 | 1000 |
| VI etap chłodzenia | brak | 180 | 1 | 25–100 | nie | 7200 |

Poprawnie zbudowany model matematyczny powinien składać się z równań różniczkowych cząstkowych dotyczących bilansu masy, energii i pędu wraz z równaniami opisującymi szybkość transportu i równowagę adsorpcji. Ze względu na złożoność pełnego układu równań różniczkowych i problem ich rozwiązania poszukuje się uproszczeń modeli matematycznych, polegających na uwzględnieniu tylko niezbędnych równań, co można zweryfikować na podstawie wyników badań doświadczalnych dla danego układu adsorpcyjnego i na podstawie literatury.

Wyznaczenie rzeczywistej równowagi i kinetyki adsorpcji na danym adsorbencie pozwala uniknąć błędów związanych z różnicami właściwości produktów pochodzących od różnych producentów oraz umożliwia identyfikację mechanizmów transportu masy, wyznaczenie oporów transportu masy i ciepła oraz spadków ciśnienia. Dostępne w literaturze modele należy ocenić pod kątem tego, czy uwzględniają istotne dla badanego układu adsorpcyjnego zagadnienia i są wystarczające do sformułowania matematycznego naszego problemu [8, 9, 13].

Istnieje wiele publikacji, w których przedstawiono modelowanie matematyczne separacji ditlenku węgla z mieszaniny gazów spalinowych metodą adsorpcyjną z zastosowaniem zeolitu 13X (tab. 3). Autorzy prac przedstawiają swoje własne projekty instalacji adsorpcyjnych, jednak w etapie konstruowania modelowania często wybierają równania

i modele zbliżone do siebie, co nie oznacza uzyskania identycznych wyników badań, ponieważ parametry instalacji i konkretnego układu adsorbent–adsorbat indywidualizują model i możliwości jego rozwiązania. W tabeli 3 zestawiono publikacje dotyczące modelowania matematycznego z ostatniego dwudziestolecia [13–22].

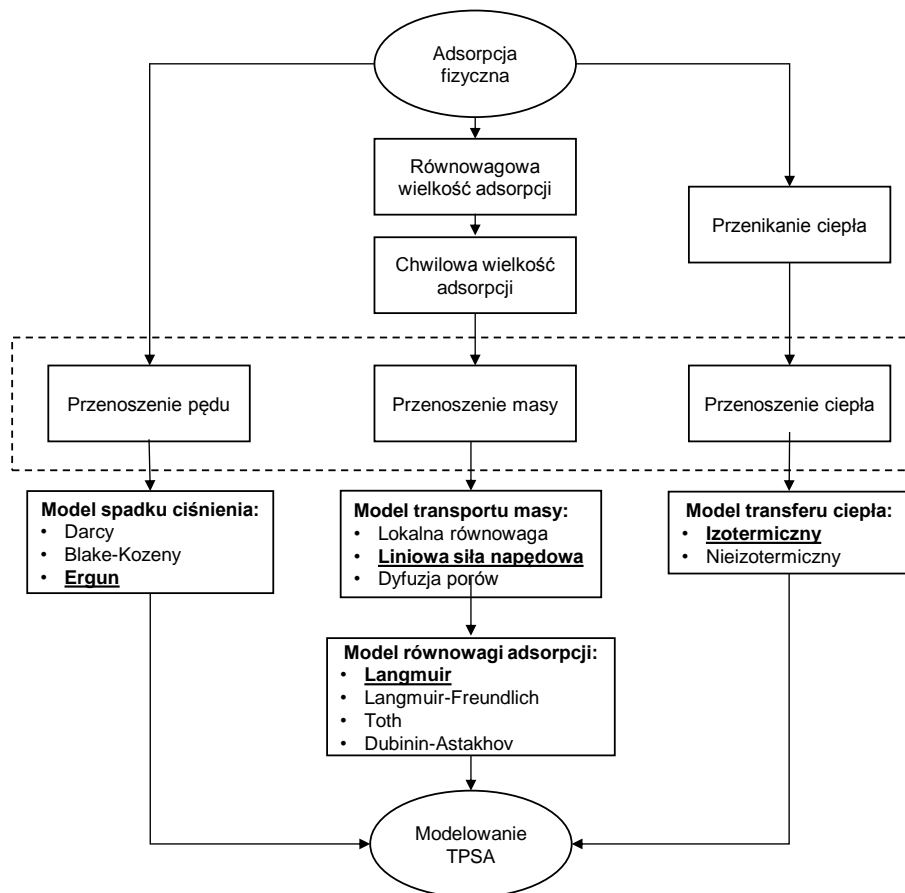
Tabela 3. Zestawienie publikacji dotyczących modelowania matematycznego separacji ditlenku węgla metodą adsorpcyjną z zastosowaniem zeolitu 13X [13–22]

| Autorzy | Typ procesu | Mieszanka gazowa | Model transferu masy | Model izotermy | Model spadku ciśnienia | Model transferu ciepła |
|----------------------------|-------------|---|----------------------|----------------|------------------------|------------------------|
| Ko i in. (2003) | PSA | 85% N ₂ 15% CO ₂ | LDF | Langmuir | Darcy | izotermiczny |
| Chou i Chen (2004) | VSA | 80% N ₂ 20% CO ₂ | LE | Langmuir | – | nieizotermiczny |
| Xiao i in. (2008) | VPSA | 88% suche powietrze/ 12% CO ₂ | LE | Langmuir | Ergun | nieizotermiczny |
| Agarwal i in. (2010) | PSA | gazy spalinowe | LDF | Langmuir | Ergun | izotermiczny |
| Dantas i in. (2009) | PSA | 80–90% N ₂ 10–20% CO ₂ | LDF | Toth | Ergun | nieizotermiczny |
| Mulgundmath i in. (2012) | TPSA | 90% N ₂ 10% CO ₂ | LDF | Langmuir | – | izotermiczny |
| Krishnamurthy i in. (2014) | VSA | 85% N ₂ 15% CO ₂ | LDF | Langmuir | Darcy | nieizotermiczny |
| Nikolaidis i in. (2016) | PSA/VSA | 85% N ₂ 15% CO ₂ | LDF | Langmuir | Ergun | izotermiczny |
| Yousefi i in. (2017) | TPSA | CH ₄ /CO ₂ | LDF | Langmuir | Ergun | nieizotermiczny |
| Li i in. (2018) | PSA | N ₂ /CO ₂ | LDF | Toth | Ergun | nieizotermiczny |

LDF – liniowa siła napędowa, LE – lokalna równowaga

Z zestawienia (tab. 3) wynika, że większość autorów do opisu transportu masy wybiera model liniowej siły napędowej (ang. *linear driving force*, LDF). Równanie to znalazło szerokie zastosowanie w modelowaniu cyklicznych procesów adsorpcji ze względu na swoją prostotę i dobre odwzorowanie rzeczywistych zjawisk. Do opisu równowagi adsorpcji autorzy najczęściej wybierają model izotermy Langmuira. Jest to uzasadniony wybór, ponieważ izotermy adsorpcji zarówno ditlenku węgla, jak i azotu na zeolicie 13X są typu I, a dla tego typu izoterm odpowiednie jest zastosowanie tego właśnie modelu. Niektórzy autorzy stosują model izotermy Totha, który jest rozszerzeniem modelu Langmuira i uwzględnia niejednorodność powierzchni adsorbentu. Równanie Totha jest trójparametryczne i zwykle lepiej odwzorowuje dane doświadczalne, ale złożona forma matematyczna może niepotrzebnie komplikować możliwości rozwiązania pełnego modelu procesu TPSA. Spadek ciśnienia w kolumnie adsorpcyjnej autorzy najczęściej opisują modelem Erguna. Wybór ten jest podyktowany dość prostą formą matematyczną tego równania przy jednoczesnej wysokiej dokładności w opisie spadku ciśnienia. Największe rozbieżności dotyczą bilansu ciepła. W większości prac autorzy zastosowali nieizotermiczny model, natomiast w kilku przypadkach jest to model izotermiczny. Na podstawie własnych badań wstępnych można stwierdzić, że dla układu CO₂–N₂–zeolit 13X odpowiednim wyborem jest model nieizotermiczny, ponieważ w etapie adsorpcji temperatura złoża wzrasta, z powodu dużego ciepła adsorpcji CO₂ na zeolicie 13X, z około 298 K do około 333 K. Szczegółowy schemat

konstruowania modelu matematycznego procesu zmiennociśnieniowej i zmiennotemperaturowej adsorpcji do wychwytywania CO₂ przedstawiono na ryc. 3, na którym podkreślono wybrane równania do własnego modelowania.



Ryc. 3. Schemat konstruowania modelu matematycznego wychwytywania ditlenku węgla metodą adsorpcyjną [13]

MODEL MATEMATYCZNY CYKLICZNEGO PROCESU TPSA DO WYCHWYTYWANIA DITLENKU WĘGLA

Założenia modelu matematycznego procesu TPSA

Na podstawie przeglądu literatury przyjęto następujące założenia upraszczające dla nierównowagowego, nieizotermicznego cyklicznego procesu TPSA w zastosowaniu do usuwania ditlenku węgla z modelowej mieszaniny gazowej:

- przepływ płynu przez złożę jest opisany przez model z przepływem tłokowym fazy gazowej z dyspersją osiową masy i ciepła,
- faza gazowa spełnia prawo gazu doskonałego,
- promieniowe gradienty temperatury oraz stężenia są pomijalnie małe,
- szybkość transportu masy jest reprezentowana przez LDF,
- izosteryczne ciepło adsorpcji ma wartość stałą,
- izoterma adsorpcji opisana jest przez rozszerzony model Langmuira,
- nie występuje równowaga termiczna między fazą gazową i ziarnami ciała stałego,
- model spadku ciśnienia reprezentowany jest przez model Erguna,

- właściwości fizyczne substancji adsorbowanych oraz ścianki kolumny adsorpcyjnej są niezależne od temperatury i ciśnienia,
- temperatura płaszcza grzewczego kolumny podczas etapu regeneracji złoża ma wartość stałą.

Bilans masy składnika

Zgodnie z wyżej wymienionymi założeniami różniczkowe równanie bilansu masy składnika i w warstwie adsorbentu k w fazie gazowej sformułowano następująco [13, 24, 25]:

$$-D_{ax_{i,k}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + w \frac{\partial C_i}{\partial z} + \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1 - \varepsilon_{bk}}{\varepsilon_{bk}} \rho_{sk} \frac{\partial q_{i,k}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

Model liniowej siły napędowej

Szybkość adsorpcji została opisana modelem liniowej siły napędowej (LDF), za pomocą równania [19, 24]:

$$\frac{\partial q_{i,k}}{\partial t} = k_{i,k} (q_{i,k}^* - q_{i,k}) \quad (2)$$

Model LDF znajduje zastosowanie do analizy dynamiki kolumny adsorpcyjnej i do projektowania procesów adsorpcyjnych ze względu na swoją prostotę i spójność analityczną.

Bilans energii dla fazy stałej i gazowej

Bilans energii dla fazy gazowej można opisać następującym równaniem [23, 24]:

$$-k_{ga} \cdot \varepsilon_{bk} \cdot \frac{\partial T_{gaz}}{\partial z^2} + C_{pg} \cdot w \cdot \rho_g \cdot \frac{\partial T_{gaz}}{\partial z} + \varepsilon_{bk} \cdot C_{pg} \cdot \rho_g \cdot \frac{\partial T_{gaz}}{\partial t} + h_k \cdot a_{pk} \cdot (T_{gaz} - T_{st}) + \frac{4 \cdot H_w}{d_p} (T_{gaz} - T_{ot}) = 0 \quad (3)$$

Bilans energii dla fazy stałej przedstawia równanie [23, 24]:

$$-k_s \cdot \frac{\partial T_{st}}{\partial z^2} + C_{ps} \cdot \rho_s \cdot \frac{\partial T_{st}}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^{nc} (C_{psi} \cdot q_i) \frac{\partial T_{st}}{\partial t} + \rho_s \sum_{i=1}^{nc} (\Delta H_{i,k} \frac{\partial q_{i,k}}{\partial t}) - h_k \cdot a_{pk} (T_{gaz} - T_{st}) = 0 \quad (4)$$

Model równowagi adsorpcji

Równowagowe stężenie składnika $q_{i,k}^*$ dla pojedynczego składnika opisano za pomocą równania izoterm adsorpcji Langmuira [7]:

$$q_{i,k}^* = \frac{A_{L_{i,k}} \cdot \exp\left(\frac{B_{L_{i,k}}}{T_{st}}\right) \cdot C_i \cdot R \cdot T_{st}}{1 + C_{L_{i,k}} \exp\left(\frac{D_{L_{i,k}}}{T_{st}}\right) \cdot C_i \cdot R \cdot T_{st}} \quad (5)$$

Dla układu dwuskładnikowego zastosowano rozszerzone równanie Langmuira:

$$q_{i,k}^* = \frac{A_{L_{i,k}} \cdot \exp\left(\frac{B_{L_{i,k}}}{T_{st}}\right) \cdot C_i \cdot R \cdot T_{st}}{1 + \sum_i C_{L_{i,k}} \exp\left(\frac{D_{L_{i,k}}}{T_{st}}\right) \cdot C_i \cdot R \cdot T_{st}} \quad (6)$$

Model spadku ciśnienia

W modelu spadku ciśnienia zastosowano równanie Erguna, które uwzględnia warunki spadku ciśnienia i zmiany prędkości [13, 19]:

$$\Delta p = \frac{150\mu}{r_p^2} w + \frac{1,75\rho_g(1 - \varepsilon_{bk})^2}{r_p \varepsilon^2} w^2 \quad (7)$$

Parametry modelu matematycznego

Obliczenie parametrów występujących w równaniach modelu matematycznego (1–7) jest konieczne do uzyskania adekwatnego rozwiązania.

Współczynnik dyspersji osiowej obliczono na podstawie równania [15]:

$$D_{ax_{i,k}} = 0,73 \cdot D_{m_i} + \frac{w \cdot r_{pk}}{\varepsilon_{bk} \cdot \left(1 + 9,49 \frac{\varepsilon_{bk}}{w \cdot d_{pk}}\right)} \quad (8)$$

Współczynnik dyspersji osiowej nie oddziałuje w dużej mierze na proces adsorpcji w fazie gazowej, ale jego zastosowanie korzystnie wpływa na stabilność obliczeń numerycznych.

Do obliczenia współczynnika dyfuzji molekularnej zastosowano równania Fullera i Giddingsa [26]:

$$D_{m_i} = \frac{9,86 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1,75}}{P \cdot \left(v_{d_i}^{1/3} + v_{d_{pow}}^{1/3}\right)^2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_{pow}}\right)^{1/2} \quad (9)$$

Współczynnik kinetyczny przenikania masy $k_{i,k}$ obliczono z równania [23]:

$$\frac{1}{k_{i,k}} = \frac{d_{pk}}{6 \cdot k_{f_{i,k}}} + \frac{d_{pk}^2}{60 \cdot \varepsilon_{pk} \cdot k_{p_{i,k}}} \quad (10)$$

Współczynnik oporu w filmie gazu otaczającego ziarno adsorbentu został obliczony z poniższego równania [23]:

$$k_{f_{i,k}} = \frac{Sh_{i,k} \cdot D_{m_i}}{d_{pk}} \quad (11)$$

Współczynnik dyfuzji w porach adsorbentu obliczono na podstawie równania [23, 24]:

$$k_{p_{i,k}} = \tau_k \cdot \left(\frac{1}{D_{K_{i,k}}} + \frac{1}{D_{m_i}}\right) \quad (12)$$

Współczynnik dyfuzji Knudseny zdefiniowano jako [23]:

$$D_{K_{i,k}} = 97 \cdot r_{pk} \cdot \left(\frac{T_g}{M_i}\right)^{0,5} \quad (13)$$

Do wyznaczenia współczynnika wnikania ciepła pomiędzy fazą gazową a fazą stałą adsorbentu zastosowano następujące równanie [23]:

$$\alpha_k = j_k \cdot C_{pg} \cdot w \cdot \rho_g \cdot Pr \quad (14)$$

Wartość współczynnika j_k jest uzależniona od liczby Reynoldsa.

Liczba Sherwooda jest obliczona na podstawie następującego równania [23]:

$$Sh = 2 + 1,1 \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{0,6} \quad (15)$$

Liczbę Prandla obliczono z poniższego równania [23]:

$$Pr = \frac{\mu_g \cdot C_{pg}}{k_g \cdot M_g} \quad (16)$$

Liczba Reynoldsa jest wyznaczana z równania [23]:

$$Re = \frac{d_{pk} \cdot \rho_g \cdot w}{\mu_g} \quad (17)$$

Współczynnik przewodzenia ciepła fazy gazowej k_{gk} obliczono z równania wykorzystującego analogię przewodzenia ciepła z dyfuzją masy [23]:

$$k_{gk} = C_{pg} \cdot \sum_i (D_{ax_{i,k}} \cdot y_i) \cdot \rho_g \quad (18)$$

Symulacje cyklicznego procesu TPSA

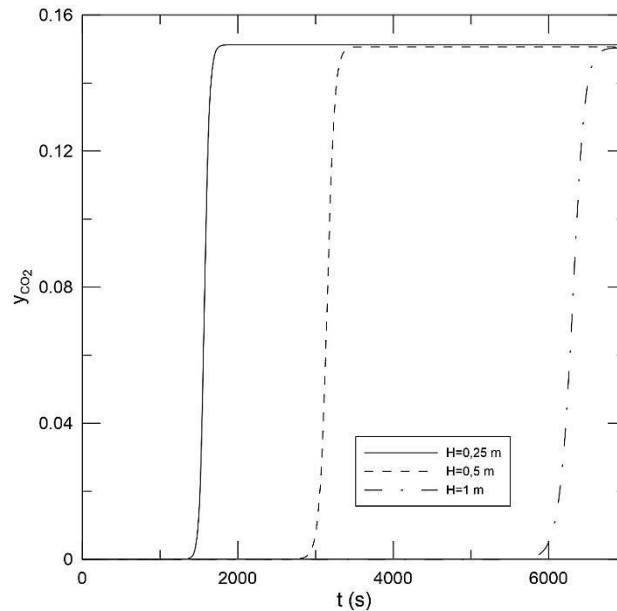
Na podstawie przedstawionych równań (1–18) modelu cyklicznego procesu TPSA zostały przeprowadzone symulacje tego procesu. Równania różniczkowe cząstkowe zostały zamienione na odpowiadające im układy równań różniczkowych zwyczajnych za pomocą numerycznej metody linii [27]. Złoże zostało podzielone na 30 części. Obliczenia zostały wykonane w programie Matlab z zastosowaniem integratora *ode23s*.

Przeprowadzono symulacje, w której zmieniano dwa parametry, tj. wysokość złoża adsorbentu ($H = 0,25 \text{ m}; 0,5 \text{ m}; 1 \text{ m}$) oraz stężenie ditlenku węgla na wlocie do instalacji TPSA ($y_{CO_2} = 0,1; 0,15; 0,2$). Dane termodynamiczne dla badanego układu (parametry izoterm adsorpcji oraz izosteryczne ciepło adsorpcji) zostały przedstawione w naszych poprzednich pracach [28, 29]. Pozostałe główne parametry symulowanego etapu adsorpcji przedstawiono w tabeli 4.

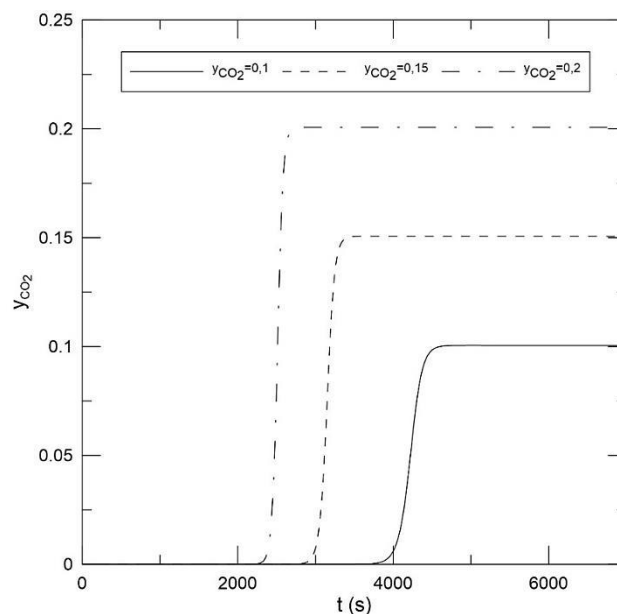
Tabela 4. Główne parametry symulowanego etapu adsorpcji procesu TPSA do wychwytywania CO₂

| Parametr | Wartość |
|--|---------|
| Temperatura strumienia wlotowego [K] | 298 |
| Prędkość gazu na wlocie do kolumny [m/s] | 0,014 |
| Ciśnienie początkowe w kolumnie [bar] | 5 |
| Temperatura otoczenia [K] | 299 |

Wyniki symulacji przedstawiono na ryc. 4 i 5, które pokazują, że wzrost wysokości złoża skutkuje wydłużeniem czasu ochronnego (przebiecia) złoża, co jest korzystne, ale wzrost stężenia ditlenku węgla na wlocie do kolumny powoduje, że czas ochronny złoża zostaje skrócony.



Ryc. 4. Krzywa wyjścia ditlenku węgla w etapie adsorpcji procesu TPSA dla różnych wysokości złoża przy stężeniu wlotowym $y_{CO_2} = 0,15$



Ryc. 5. Krzywa wyjścia ditlenku węgla w etapie adsorpcji procesu TPSA dla różnych stężeń wlotowych ditlenku węgla przy wysokości złoża adsorbentu $H = 0,5$ m

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Do usuwania ditlenku węgla ze strumieni gazowych zaproponowano cykliczny proces adsorpcji zmiennotemperaturowo-zmiennociśnieniowej na zeolitowych sitach molekularnych 13X. Proces ten łączy zalety procesów TSA i PSA, ponieważ podwyższone ciśnienie

w etapie adsorpcji zwiększa wielkość adsorpcji ditlenku węgla, a jednocześnie zastosowanie obniżonego ciśnienia i podwyższonej temperatury w etapie regeneracji ułatwia jego desorpcję. Dzięki takiej kombinacji parametrów proces TPSA umożliwia lepsze wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej zeolitu.

Do opisu matematycznego cyklicznego procesu TPSA do wychwytywania ditlenku węgla z mieszaniny gazów zaproponowano model nierównowagowy i nieizotermiczny, uwzględniający dyspersję osiową masy i ciepła. Przeprowadzono symulację etapu adsorpcji procesu TPSA dla dwóch kluczowych parametrów operacyjnych (wysokość złoża adsorbentu oraz stężenie ditlenku węgla na wlocie do kolumny), uzyskując krzywe wyjścia (przebiecia) odzwierciedlające jakościowo poprawnie pracę złoża adsorbentu.

W kolejnym etapie badań zostanie przeprowadzona weryfikacja otrzymanych wyników obliczeń za pomocą własnych danych doświadczalnych, które pozwolą na doprecyzowanie modelu i uzyskanie możliwości symulacji pracy instalacji adsorpcyjnej i optymalizacji wszystkich parametrów operacyjnych.

SPIS OZNACZEŃ

| | | |
|----------|---|--------------------|
| a_p | powierzchnia właściwa adsorbentu | 1/m |
| A_L | parametr równania izotermy langmuira | mol/kg |
| B_L | parametr równania izotermy Langmuira | K |
| C | koncentracja molowa | mol/m ³ |
| C_L | parametr równania izotermy Langmuira | – |
| C_{pg} | pojemność cieplna fazy gazowej | J/mol K |
| C_{ps} | pojemność cieplna adsorbentu | J/kg K |
| d_p | średnica zastępcza ziarna adsorbentu | mm |
| D_{ax} | współczynnik dyspersji osiowej | m ² /s |
| D_m | współczynnik dyfuzji molekularnej | m ² /s |
| D_K | współczynnik dyfuzji Knudsena | m ² /s |
| D_L | parametr równania izotermy Langmuira | K |
| k_f | współczynnik oporu przenikania masy w filmie | m/s |
| k_g | przewodność cieplna fazy gazowej | W/m K |
| k_p | współczynnik dyfuzji w porach ziarna | m ² /s |
| k_s | współczynnik przewodzenia ciepła złoża adsorbentu | W/m K |
| M | masa molowa | kg/mol |
| P | ciśnienie | Pa |
| Pr | liczba Prandtla | – |
| q | stężenie składnika adsorbowanego w fazie stałej | mol/kg |
| q^* | równowagowe stężenie składnika adsorbowanego w fazie stałej | mol/kg |
| r_p | promień porów ziaren adsorbentu | m |
| R | uniwersalna stała gazowa | J/mol K |
| Re | liczba Reynoldsa | – |
| Sc | liczba Schmidta | – |
| Sh | liczba Sherwooda | – |

| | | |
|-----------|--|---------|
| t | czas | s |
| T | temperatura | K |
| T_{gaz} | temperatura fazy gazowej | K |
| T_{ot} | temperatura otoczenia | K |
| T_{st} | temperatura fazy stałej (adsorbentu) | K |
| w | prędkość fazy gazowej liczona na przekrój pustej kolumny | m/s |
| x | ułamek molowy w fazie ciekłej | mol/mol |
| y | ułamek molowy w fazie gazowej | mol/mol |
| z | współrzędna wysokości złoża | m |

Litery greckie

| | | |
|-----------------|---|--------------------|
| α_k | współczynnik wnikania ciepła | W/m ² K |
| ε_b | porowatość złoża | – |
| ε_p | porowatość ziarna adsorbentu | – |
| μ_g | lepkość fazy gazowej | Pa s |
| ρ_g | gęstość fazy gazowej | kg/m ³ |
| ρ_s | gęstość adsorbentu | kg/m ³ |
| ν_d | kinematyczny współczynnik lepkości fazy gazowej | m ² /s |
| | czas bezwymiarowy | – |

Indeksy

| | |
|-----|---------------|
| i | składnik i |
| k | adsorbent k |

LITERATURA

- [1] Sreenivasulu B., Gayatri D.V., Sreedhar I., Raghavan K.V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2015, 41, 1324–1350.
- [2] Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P. Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy* 2012, 46, 431–441.
- [3] Ben-Mansour R., Habib M.A., Bamidele O.E., Basha M., Qasem N.A., Peedikakkal A., Laoui T., Ali M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – a review. *Appl. Energy* 2016, 161, 225–225.
- [4] Hinkov I., Lamari F.D., Langlois P., Dicko M., Chilev C., Pentchev I. Carbon dioxide capture by adsorption (review). *J. Chem. Technol. Metall.* 2016, 51, 609–626.
- [5] Wiheeb A.D., Helwani Z., Kim J., Othman M.R. Pressure swing adsorption technologies for carbon dioxide capture. *Sep. Purif. Rev.* 2016, 45, 108–121.
- [6] Grande C.A. Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *ISRN Chem. Eng.* 2012, 982934.
- [7] Thomas W.J., Crittenden B. Adsorption technology and design. Butterworth Heinemann, 1998.
- [8] 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.* 2013, 52, 8311–8322.
- [9] Shafeeyan M.S., Daud W.M., Shamiri A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.* 2014, 92, 961–988.
- [10] Lee S.-Y., Park S.-J. A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 23, 1–11.

- [11] Hurtgral, Karta charakterystyki substancji chemicznej – zeolit 13X.
- [12] Zabielska K., Gabruś E., Aleksandrak T. Cykliczne procesy adsorpcyjne w wychwytywaniu ditlenku węgla. Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej. Zastosowania metod inżynierii chemicznej. Wydaw. Uczelniane ZUT w Szczecinie, 2019.
- [13] 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. *Appl. Energy* 2018, 221, 437–449.
- [14] Ko D., Siriwardane R., Biegler L.T. Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO₂ Sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 339–348.
- [15] Chou C.-T., Chen C.-Y., Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption. *Sep. Purif.* 2004, 39, 51–65.
- [16] Xiao P., Zhang J., Webley P., Li G., Singh R., Todd R. Capture of CO₂ from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption. *Adsorption.* 2008, 14, 575–582.
- [17] Agarwal A., Biegler L.T., Zitney S.E. Superstructure-based optimal synthesis of PSA cycles for post-combustion CO₂ capture. *Aiche J.* 2010, 56, 1813–1828.
- [18] Dantas T.L., Amorim S.M., Luna F.M., Jr I.J., de Azevedo D.C., Rodrigues A.E. Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon and nitrogen-enriched activated carbon: surface changes, equilibrium, and modeling of fixed-bed adsorption. *Sep. Sci. Technol.* 2009, 45, 73–84.
- [19] Mulgundmath V.P., Jones R.A., Tezel F.H., Thibault J. Fixed bed adsorption for the removal of carbon dioxide from nitrogen: Breakthrough behaviour and modelling for heat and mass transfer. *Sep. Purif.* 2012, 85, 17–27.
- [20] Krishnamurthy S., Rao V.R., Guntuka S., Sharratt P., Haghpanah R., Rajendran A., Amanullah M., Karimi I.A., Farooq S. CO₂ capture from dry flue gas by vacuum swing adsorption: a pilot plant study. *Aiche J.* 2014, 60, 1830–1842.
- [21] Nikolaidis G.N., Kikkinides E.S., Georgiadis M.C. Model-based approach for the evaluation of materials and processes for post-combustion carbon dioxide capture from flue gas by PSA/VSA processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016, 55, 635–646.
- [22] Yousefi H., Mehrpooya M., Naeiji E. Modeling and optimization of currently in operation natural gas desulfurization process using adsorption separation method. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2017, 120, 220–233.
- [23] Qazvivni O.T., Fatemi S. Modeling and simulation pressure-temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas: a commercial case study. *Sep. Purif. Technol.* 2015, 139, 88–103.
- [24] Gholami M., Talaie M.R., Aghamiri S.F. The development of a new LDF mass transfer correlation for adsorption on fixed beds. *Adsorption* 2016, 22, 195–203.
- [25] Song C., Kansha Y., Fu Q., Ishizuka M., Tsutsumi A. Reducing energy consumption of advanced PTSA CO₂ capture process – Experimental and numerical study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016, 64, 69–78.
- [26] Zarzycki R. Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska. WNT, 2005.
- [27] Schiesser W.E., Griffiths G.W. A compendium of partial differential equation models. *Method of Lines Analysis with Matlab.* Cambridge University Press, 2009.
- [28] Zabielska K., Aleksandrak T., Gabruś E. Adsorption equilibrium of carbon dioxide on zeolite 13X at high pressures, *Chem. Process Eng.* 2018, 39, 309–321.
- [29] Aleksandrak T., Zabielska K., Gabruś E. Experimental study and equilibrium modeling of nitrogen adsorption on zeolite 13X, 46th International Conference of the Slovak Society of Chemical Engineering, 2019.