

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

# VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików streszczenia

Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego



Szczecin, 10 maja 2021 r.

**KOMITET NAUKOWY:****PRZEWODNICZĄCA:**

prof. dr hab. inż. Urszula Narkiewicz

**CZŁONKOWIE:**

prof. dr hab. inż. Walerian Arabczyk  
prof. dr hab. inż. Waldemar Morawski  
prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil  
prof. dr hab. inż. Elżbieta Filipek  
prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy  
prof. dr hab. inż. Marek Gryta  
dr hab. inż. Jacek Soroka prof. ZUT  
dr hab. inż. Zofia Lendzion-Bieluń, prof. ZUT  
dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, prof. ZUT  
dr hab. Jacek Sośnicki, prof. ZUT  
dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT  
dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT  
dr hab. inż. Elżbieta Gabruś, prof. ZUT  
dr hab. inż. Elwira Wróblewska, prof. ZUT  
dr hab. inż. Iwona Pełech, prof. ZUT  
dr hab. inż. Rafał Pelka, prof. ZUT

**KOMITET ORGANIZACYJNY****PRZEWODNICZĄCA:**

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

**CZŁONKOWIE:**

dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, prof. ZUT  
dr hab. inż. Dariusz Moszyński, prof. ZUT  
dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, prof. ZUT  
dr hab. inż. Elwira Wróblewska, prof. ZUT  
dr hab. inż. Iwona Pełech, prof. ZUT

Wydano za zgodą rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

ISBN 978-83-7663-320-6

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

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

## Spis treści

Aleksander ALBRECHT, Marcin SADŁOWSKI Zastosowanie metody dodatku wzorca położenia refleksów w badaniach dyfraktometrycznych procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza.....	6
Aleksandra BABYSZKO, Agnieszka WANAG, Ewelina KUSIAK-NEJMAN, Antoni W. MORAWSKI Właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu modyfikowanego krzemionką koloidalną, otrzymanego metodą zol-żel .....	8
Adam BURKIEWICZ, Barbara GRZMIL, Agata TARNOWSKA Produkcja nawozów wieloskładnikowych typu np/npk metodą Dorr-Oliver w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA .....	10
Kamila CHOCHOŁOWICZ, Angelika MANAJ, Dominika DĄBROWSKA, Łukasz KUCHARSKI, Anna NÓWAK, Adam KLIMOWICZ Ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych z liści i żołądździ dębu .....	12
Marta CIUKSZA, Jolanta SZOPLIK Analiza możliwości zastąpienia gazu ziemnego mieszaninami gazowych paliw alternatywnych .....	14
Joanna JABŁOŃSKA, Kamila DUBROWSKA, Dawid SOŁODUCHA, Tomasz BOROWSKI, Adrian AUGUSTYNIAK, Marian KORDAS, Rafał RAKOCZY Wpływ ferrocieczy poddanej działaniu wirującego pola magnetycznego na kinetykę wzrostu i żywotność modelowych mikroorganizmów .....	16
Marcelina JÓŹWIAK, Ewa PANKALLA, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Józef HOFFMANN Granulacja dolomitu z dodatkami do celów nawozowych .....	18
Martyna JURKIEWICZ, Robert PEŁECH, Marlena MUSIK Adsorpcja dwuskładnikowa par acetonu i octanu etylu na modyfikowanych węglach aktywnych .....	20
Artur JURKOWSKI, Zofia LENDZION-BIELUŃ Zastosowanie technik TPD-H <sub>2</sub> oraz TPD-N <sub>2</sub> w badaniu katalizatorów żelazowych do syntezy amoniaku.....	22
Damian Krystian KACZMAREK Dikationowe ciecze jonowe z kationami bis-amoniowymi oraz bisfosfoniowymi.....	24
Michalina KAŹMIERCZAK, Mariola BRYCHT, Andrzej LENIART Elektrochemiczne badanie pestycydu fenheksamidu na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem.....	26
Joanna KLEBEKO, Paula OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Ewelina ŚWIĄTEK Modyfikacje strukturalne ibuprofenu jako potencjalne leki do podawania na skórę.....	28
Ewelina KLEM-MARCINIAK, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Daniel SZOPA, Józef HOFFMANN Badania stopnia skompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne.....	30
Aleksandra KRAŚKIEWICZ, Marta WOJCIESZAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Anna SYGUDA, Katarzyna MATERNA Ciecze jonowe jako związki o budowie amfifilowej.....	32
Agata KRAŚKIEWICZ, Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK Kopolimery bezwodnika maleinowego i (met)akrylanów modyfikowane składnikami pochodzenia naturalnego jako kompozycje klejowe do wytwarzania plastrów medycznych .	34

Kinga MARECKA, Dominik NIEWEŚ, Magdalena BRAUN-GIWERSKA, Marta HUCULAK-MĄCZKA Ocena możliwości wykorzystania surowców organicznych w procesie otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych.....	36
Karolina MOZELEWSKA Wpływ wielokrotnego sieciowania na właściwości akrylanowych klejów samoprzylepnych...	38
Michał NIEMCZAK Szeregi homologiczne cieczy jonowych III generacji zawierających aniony fenoksykarboksylanowe .....	40
Małgorzata NOWAK Fotoreaktywne biokompozycje lakierowe na bazie akrylanu epoksydowanego oleju sojowego..	42
Oliwia PASZKIEWICZ, Agata MARKOWSKA-SZCZUPAK Wpływ pola elektromagnetycznego na procesy oczyszczania wody z zastosowaniem katalizatorów tytanowych modyfikowanych platyną .....	44
Jakub PAWŁÓW, Kacper A. PROKOP, Małgorzata GUZIK, Yannick GUYOT, Georges BOULON, Joanna CYBIŃSKA Struktura oraz właściwości spektroskopowe aktywowanych jonem Nd <sup>3+</sup> ortofosforanów typu YPO <sub>4</sub> w formie nano- i mikrokrystalicznej.....	46
Szymon PENKALA, Aleksandra TYC, Jakub ZIELIŃSKI, Krystyna HOFFMANN Środki przeciwzbrylające do nawozów azotowych: właściwości, zastosowanie oraz metodyka badań.....	48
Kacper A. PROKOP, Małgorzata GUZIK, Yannick GUYOT, Georges BOULON, Magdalena WILK-KOZUBEK, Marcin SOBCZYK, Anja-Verena MUDRING, Joanna CYBIŃSKA Użycie cieczy jonowych do wytworzenia nanorozmiarowych materiałów optycznych na bazie LuPO <sub>4</sub> domieszkowanego jonami Nd <sup>3+</sup> .....	50
Piotr RYCHTOWSKI, Agnieszka SKRZYPSKA, Beata TRYBA Właściwości fotokatalityczne TiO <sub>2</sub> do rozkładu etylenu i acetaldehydu .....	52
Tomasz RZEMIENIECKI, Marcin WYSOCKI, Daria SZYMANIAK, Witold STACHOWIAK Ciecze jonowe pochodzące od syntetycznych auksyn z cyklicznymi kationami amfifilowymi	54
Agnieszka SIENKIEWICZ, Agnieszka WANAG, Paulina ROKICKA-KONIECZNA, Ewelina KUSIAK-NEJMAN, Antoni W. MORAWSKI Rola adsorpcji w fotokatalitycznym rozkładzie barwników w obecności nanomateriałów APTES/TiO <sub>2</sub> .....	56
Dorota SKOWROŃSKA, Katarzyna WILPISZEWSKA Ciecze głęboko eutektyczne do plastyfikacji skrobi ziemniaczanej .....	58
Krzysztof SOKOŁOWSKI, Krzysztof LUBKOWSKI, Maciej JABŁOŃSKI, Monika ZIENKIEWICZ Zagospodarowanie szlamów porozkładowych z produkcji bieli tytanowej .....	60
Kamila SPLINTER, Zofia LENDZION-BIELUŃ Otrzymywanie pigmentów żelazowych na bazie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II).....	61
Weronika SROKA, Kornelia ZIELIŃSKA, Łukasz KUCHARSKI, Adam KLIMOWICZ Właściwości ekstraktów z orzecha laskowego ( <i>Corylus avellana</i> L.) możliwe do wykorzystania w kosmetologii.....	63

Witold STACHOWIAK, Marta WOJCIESZAK, Marcin WYSOCKI, Daria SZYMANIAK, Michał NIEMCZAK Sulfonylomocznikowe sole amoniowe .....	65
Patryk STAUS, Grażyna DĄBROWSKA Synteza i właściwości związków z fotokatalicznego układu tlenków Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	67
Daria SZYMANIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Marta WOJCIESZAK, Marcin WYSOCKI Bisamoniowe sole regulujące wzrost roślin.....	69
Alicja SZYMAŃSKA Otrzymywanie węgla aktywnych z liści dębu szypułkowego .....	71
Andrzej ŚCIAŻKO, Krzysztof LUBKOWSKI Wytwarzanie granulowanych nawozów wieloskładnikowych w Grupie Azoty Zakładach Chemicznych „Police” SA.....	73
Ewelina ŚWIĄTEK, Paula OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Joanna KLEBEKO Aminokwasowe pochodne ketoprofenu i naproksenu – synteza, właściwości i potencjał aplikacyjny.....	75
Agata TABERO, Aldona JANKOWSKA Synteza i charakterystyka kompozytów protonoprzewodzących otrzymanych na bazie sit molekularnych oraz imidazolu.....	77
Marta TOKARCZYK, Mateusz WEISBRODT, Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK Spoiwa klejowe z żywicami benzoksazynewymi – badania procesu utwardzania.....	79
Patrycja WAGNER, Adrianna FRANKIEWICZ, Sylwia RÓŻAŃSKA, Jacek RÓŻAŃSKI Właściwości reologiczne roztworów Na-CMC w mieszaninach EtOH/woda i IPA/woda.....	81
Ewelina WARMBIER, Katarzyna ŁUKIAŃSKA, Katarzyna MUJTA, Jacek RÓŻAŃSKI Właściwości reologiczne roztworów gumy guarowej i hydroksypropylometylocelulozy z dodatkiem kompleksów wybranych metali z EDTA.....	83
Agnieszka WOJCIECHOWSKA, Zofia LENDZION-BIELUŃ Efektywność usuwania As(III) i As(V) z roztworów wodnych na modyfikowanych nanocząstkach magnetycznych.....	85
Marta WOJCIESZAK, Witold STACHOWIAK, Daria SZYMANIAK, Anna SYGUDA, Katarzyna MATERNA Asocjacja micelarna w wodnych roztworach morfoliniowych oraz piperidyniowych cieczy jonowych .....	87
Piotr WOŹNIAK Wpływ parametrów procesu na wydajność destylacji membranowej .....	89
Marcin WYSOCKI, Witold STACHOWIAK, Marta WOJCIESZAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Tomasz KLEJDYSZ, Michał NIEMCZAK Ciecze jonowe o działaniu deterentnym z anionem pochodzenia naturalnego.....	91
Edyta ZIELIŃSKA, Barbara GRZMIL, Monika ZIENKIEWICZ Przegląd metod otrzymywania kwasu polifosforowego(v) oraz polifosforanów(v) amonu .....	93
Magda ŻYWICKA, Oliwia SKATULSKA, Patrycja FALBA, Wiktoria RYDZEWSKA, Amelia STRZAŁKOWSKA, Łukasz KUCHARSKI, Adam KLIMOWICZ Ocena właściwości antyoksydacyjnych wanilii płaskolistnej.....	95

## Zastosowanie metody dodatku wzorca położenia refleksów w badaniach dyfraktometrycznych procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza

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

Powszechnie stosowaną metodą modyfikacji materiałów metalicznych jest azotowanie. Spośród znanych metod otrzymywania azotków wyróżnia się reaktywne napylenie magnetronowe, azotowanie wspomagane laserowo, spiekanie plazmowe oraz mielenie w obecności amoniaku lub ciekłego azotu. Obecnie najpopularniejszą metodą, znajdującą zastosowanie zwłaszcza w materiałach proszkowych, jest azotowanie z użyciem gazowego amoniaku [1]. Jednym z materiałów poddawanych temu procesowi, m.in. w związku z polepszeniem właściwości takich jak twardość, odporność na korozję i współczynnik tarcia, jest żelazo [2]. Wyróżnia się wiele faz krystalicznych azotków żelaza, odznaczających się specyficznymi właściwościami. Opanowanie selektywnego procesu otrzymywania tych materiałów jest przedmiotem badań, spośród których szczególnie uzasadnione są analizy *in situ*, umożliwiające zaobserwowanie zmian zachodzących podczas tworzenia się poszczególnych faz.

Podczas badań dyfraktometrycznych przebiegu procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza w wysokotemperaturowej komorze reakcyjnej zaobserwowano znane z literatury zjawisko zmiany położenia powierzchni próbki względem osi goniometru, objawiające się przesunięciem maksimów refleksów dyfrakcyjnych w stosunku do wartości teoretycznej wynikającej z parametrów komórki elementarnej [3]. Zjawisko to znacząco utrudnia poprawną analizę materiałów, zwłaszcza gdy, tak jak w przypadku badania procesu azotowania, istotne jest wyznaczenie stałych sieciowych.

Skuteczną metodą pozwalającą na precyzyjne wyznaczenie położenia kąta odbłyску, wobec wielu czynników (obok wspomnianej stałej sieciowej) mających na nie wpływ, jest metoda dodatku wzorca [4]. Jednym z materiałów stosowanych jako wzorzec jest krzem. Podczas omawianego eksperymentu użyto wysokiej czystości krzemu w postaci proszku. Na podstawie danych literaturowych obliczono teoretyczne wartości stałych sieciowych tego materiału dla zakresu temperatur, w których prowadzono proces azotowania żelaza [5].

Sporządzono jednorodną mieszaninę proszków nanokrystalicznego żelaza i krzemu, którą poddano wstępnej redukcji w wodorze, a następnie stopniowemu azotowaniu i odazotowaniu w mieszaninie amoniakalno-wodorowej. Proces prowadzono w komorze reakcyjnej zainstalowanej w proszkowym dyfraktometrze rentgenowskim Philips X'Pert Pro MPD. Wykorzystano promieniowanie  $\text{CoK}\alpha$  ( $\lambda = 1,790307 \text{ \AA}$ ).

Zastosowane podejście pozwoliło na rozdzielenie wpływu dwóch zjawisk, ekspansji temperaturowej sieci krystalicznej i geometrycznej zmiany położenia próbki, na obserwowany kąt odbłyску. Dzięki temu opisano ilościowo zmianę położenia powierzchni próbki dla różnych

---

\* Adres do korespondencji: Aleksander Albrecht, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: aleksander.albrecht@zut.edu.pl.

wartości potencjału azotowego podczas procesu azotowania. Możliwe stało się zatem wydzielenie składowej przesunięcia położenia refleksu pochodzącej od zmian objętościowych próbki związanych z przemianami fazowymi.

*Badania zostały wykonane w ramach programu „Diamentowy Grant”, projekt nr DI2018003348, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

## **LITERATURA**

- [1] Moszyński D. Nitriding of nanocrystalline iron in the atmospheres with variable nitriding potential. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(28), 15440–15447.
- [2] Mittemeijer E.J., Somers M.A. (red.) *Thermochemical surface engineering of steels*. Woodhead Publishing, Oxford, 2015.
- [3] Zakrzewski A., Zakrzewski M. (red.). *Solid state characterization of pharmaceuticals*. Danbury, ASSA International, 2006.
- [4] Dinnebier R.E., Billinge S.J. *Powder diffraction theory and practice*. Cambridge, RSC Publishing, 2008.
- [5] Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K. *Int. J. Thermophys.*, 2004, 25(1), 221–236.

## **Właściwości fotokatalityczne ditlenku tytanu modyfikowanego krzemionką koloidalną, otrzymanego metodą zol-żel**

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

Coraz większe zanieczyszczenie środowiska sprawia, że konieczne staje się poszukiwanie nowych i efektywnych metod jego oczyszczania. W tym celu stosowane są różnorodne procesy fizykochemiczne i biologiczne. Fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem ditlenku tytanu może być jedną z metod o podwyższonej skuteczności usuwania szkodliwych zanieczyszczeń obecnych w wodzie [1, 2]. Metoda ta pozwala na rozkład zanieczyszczeń do prostych związków nieorganicznych, m.in. dwutlenku węgla i wody, bez konieczności stosowania dodatkowych utleniaczy chemicznych. Tlenek tytanu(IV) ze względu na swoje właściwości jest najczęściej stosowanym półprzewodnikiem w procesach fotokatalitycznych. Fotokatalizatory o podwyższonej aktywności w zakresie promieniowania UV można otrzymać poprzez modyfikację lub domieszkowanie struktury półprzewodnika za pomocą niemetalu i/lub metali. Dużym zainteresowaniem cieszy się modyfikacja  $\text{TiO}_2$  za pomocą  $\text{SiO}_2$ . Dowiedziono, że dodatek  $\text{SiO}_2$  zwiększa powierzchnię właściwą kompozytu, co powoduje wzrost stopnia adsorpcji zanieczyszczeń [3]. Zwiększona adsorpcja zanieczyszczeń na powierzchni krzemionki poprawia z kolei aktywność fotokatalityczną mieszanych tlenków  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  w porównaniu z niemodyfikowanym  $\text{TiO}_2$  [4]. Ponadto krzemionka posiada właściwości hydrofilowe, dzięki czemu jej powierzchnia silnie oddziałuje z cząsteczkami wody, co prowadzi do silnej adsorpcji wody na jej powierzchni [5–7].

Głównym celem badań było otrzymanie aktywnych materiałów na bazie ditlenku tytanu modyfikowanego krzemionką koloidalną, które znalazłyby zastosowanie w procesach degradacji zanieczyszczeń organicznych zawartych w wodzie. Jako modelowe zanieczyszczenie zastosowano błękit metylenowy. Fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane krzemionką otrzymano poprzez hydrolizę izopropanolanu tytanu(IV) i kalcynację w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  w atmosferze argonu przez 3 h. Na etapie otrzymywania zastosowano różne naważki  $\text{SiO}_2$  (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 g).

Uzyskane materiały stanowiły mieszaniny dwóch faz – anatazu i brukitu. Obecność brukitu związana była z zastosowaniem kwasu chlorowodorowego jako katalizatora reakcji hydrolizy izopropanolanu tytanu(IV). Proces fotokatalitycznego rozkładu poprzedzono badaniem adsorpcji (równowagę adsorpcyjną uzyskano po 1 h). Dla wszystkich próbek odnotowano niewielki stopień adsorpcji błękitu metylenowego (ok. 3–5%). Wszystkie otrzymane materiały charakteryzowały się wyższym stopniem usunięcia barwnika z roztworu niż niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$ . Dodatkowo zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości krzemionki wzrasta ak-

---

\* Adres do korespondencji: Aleksandra Babyszko, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: aleksandra.babyszko@zut.edu.pl.



tywność fotokatalityczna. Najlepsze właściwości fotokatalityczne wykazywała próbka o zawartości 0,6 g krzemionki koloidalnej. Ponadto zastosowanie krzemionki koloidalnej jako prekursora krzemu skutkuje otrzymaniem materiałów o większej powierzchni właściwej i objętości porów otrzymanych materiałów. Wszystkie fotokatalizatory  $\text{TiO}_2$  modyfikowane krzemionką koloidalną i kalcynowane w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  charakteryzowały się znacznie większą efektywnością rozkładu błękitu metylenowego niż materiały niekalcynowane.

*Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2017/27/B/ST8/02007, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.*

## LITERATURA

- [1] Lee S.Y., Park S.J. *TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications*. J. Ind. Engin. Chem., 2013, 19(6), 1761–1769.
- [2] Boyjoo Y., Sun H., Liu J., Pareek V.K., Wang S. *A review on photocatalysis for air treatment: from catalyst development to reactor design*. Chem. Engin. J., 2017, 310, 537–559.
- [3] Pal A., Jana T.K., Chatterjee K. *Silica supported TiO<sub>2</sub> nanostructures for highly efficient photocatalytic application under visible light irradiation*. Mater. Res. Bull., 2016, 76, 353–357.
- [4] Fu X., Clark L.A., Yang Q., Anderson M.A. *Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>*. Environ Sci Technol., 1996, 30(2), 647–653.
- [5] Chun H., Yizhong W., Hongxiao T. *Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalyst*. Appl. Catal. B, Environ., 2001, 35(2), 95–105.
- [6] Xie C., Xu Z., Yang Q., Xue B., Du Y., Zhang J. *Enhanced photocatalytic activity of titania–silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation*. Mater. Sci. Engin. B, 2004, 112(1), 34–41.
- [7] Ding Z., Lu G.Q., Greenfield P.F. *Role of the crystallite phase of TiO<sub>2</sub> in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water*. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(19), 4815–4820.

## **Produkcja nawozów wieloskładnikowych typu np/npk metodą Dorr-Oliver w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA**

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

<sup>2</sup> Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA

Nawożenie jest bardzo ważnym i nieodłącznym elementem uprawy roślin. Celem nawożenia, oprócz utrzymania i poprawy żyzności gleby, jest uzupełnienie zasobów naturalnych składników pokarmowych do wartości granicznych oraz uzyskanie dużych plonów o wysokiej jakości przy niskich kosztach. Nawozy mineralne należą do najważniejszych czynników plonotwórczych w produkcji roślinnej. Ich stosowanie powinno mieć charakter zrównoważony. Z uwagi na ciągły wzrost liczby ludności na kuli ziemskiej rola nawożenia nabrała bardzo ważnego znaczenia.

W GA Z.CH. „POLICE” SA produkcja nawozów typu NP/NPK odbywa się na 2 instalacjach według technologii Dorr-Oliver. Proces ten polega na neutralizacji amoniakiem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego i siarkowego(VI). Wprowadzone składniki reagują w saturatorze w kontrolowanych warunkach procesowych. W saturatorze zachodzi neutralizacja kwasów do odpowiedniego poziomu stosunku molowego  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  w produkowanym nawozie. Powstaje mieszanina siarczanu(VI) amonu i fosforanów(V) jedno- lub dwuamonowych, nazywanych dalej pulpą. Pulpą przepływa do mieszalników, gdzie jest rozlewana na wsad nawozowy, zwany zawrotem.

Do mieszalników mogą być doprowadzane inne substraty, jak: sól potasowa i/lub magnezyt w ściśle określonej wielkości, które dozowane są do zawrotu poprzez system wag i przenośników. W mieszalnikach typu „blunger” podczas intensywnego mieszania zachodzi granulacja. Częstki stałe (zawrót) pokrywane są pulpą, a następnie zataczane w granulki podczas ruchu obrotowego wałów granulatora. W optymalnych warunkach pracy granulatora powstają zazwyczaj sferyczne granule.

Wilgotny granulat wprowadzany jest zsyphem do obrotowej suszarni współprądowej. Grubsze bryły rozbijane są w suszarni w jej części wyładowczej, wyposażonej w obrotowy ruszt pomagający w kruszeniu brył. Po wysuszeniu nawóz kierowany jest na sekcję sit w celu wydzielenia z granulatu frakcji właściwej, tzn. mieszczącej się w przedziale pożądanym przez odbiorców zewnętrznych.

Podziarno, nadziarno po zmieleniu oraz część frakcji właściwej zawracane są (tzw. zawrót) z powrotem do granulatorów. Frakcja właściwa kierowana jest w kierunku chłodnicy obrotowej, gdzie nawóz w końcowej części jest powlekany środkiem przeciwbrylającym. Powleczony produkt kierowany jest do magazynu.

Gazy odciągane z granulatorów są oczyszczane na mokro w płuczce z roztworem absorpcyjnym. Z kolei gazy odlotowe z suszarni i odpylania ogólnego oraz z chłodnicy przechodzą przez suche separatory cyklonowe, gdzie oddzielane cząstki są zawracane do granulatora.

---

\* Adres do korespondencji: Adam Burkiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: adam.burkiewicz@grupaazoty.com.

Następnie gazy przechodzą przez dwustopniowy system mokrego oczyszczania złożony z płuczek.

Urządzenia technologiczne i transportowe są dokładnie uszczelnione, a punkty przesypowe są odpylane przez układ suchych odpylaczy. Oddzielone pyły są zawracane do procesu wraz z innymi cząstkami zawrotu [1, 2].

## **LITERATURA**

- [1] Dokumentacja wewnętrzna GA Z.CH. „POLICE” SA. Instrukcja Technologiczna Aparaturowa Instalacji PN1.
- [2] Dokumentacja wewnętrzna GA Z.CH. „POLICE” SA. Instrukcja Technologiczna Aparaturowa Instalacji PN2.

## Ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych z liści i żołądź dębu

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

<sup>2</sup> Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Stres oksydacyjny leży u podstaw wielu chorób i jest definiowany jako brak równowagi między wytwarzaniem wolnych rodników a ich neutralizacją. Reaktywne formy tlenu są cząsteczkami z niesparowanymi elektronami na powłoce walencyjnej, a antyoksydanty to „substancje opóźniające, zapobiegające lub usuwające oksydacyjne uszkodzenie cząsteczki” [1]. Najważniejszymi funkcjami przeciwutleniającej jest przerywanie przebiegu reakcji wolnorodnikowej oraz stabilizacja wolnych rodników. Na terenie Polski występuje wiele roślin o dużym potencjale antyoksydacyjnym. Jedną z nich jest dąb szypułkowy (*Quercus robur* L.), którego aktywność przeciwutleniająca może być wykorzystana w farmacji i kosmetyce [2].

Dąb pochodzi z zachodniej Europy, Azji i północnej Afryki. Stosowany jest od wieków w medycynie niekonwencjonalnej za sprawą właściwości ściągających i przeciwzapalnych. Ma zastosowanie w przypadkach biegunek, zapalenia oskrzeli czy zapalenia skóry [3]. W Polsce dąb szypułkowy stanowi najliczniejszą grupę drzew – ok. 28% [4]. Swoją wysoką aktywność antyoksydacyjną zawdzięcza m.in. związkom fenolowym, takim jak kwasy fenolowe, flawonoidy oraz garbniki, które są też głównym składnikiem o działaniu ściągającym. Steroidy, terpenoidy i saponiny odznaczają się właściwościami przeciwbólowymi, obniżającymi poziom cukru oraz cholesterolu w organizmie. Zawartość cennych składników aktywnych prowadzi także do aktywności przeciwdrobnoustrojowej w kierunku *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* i *Klebsiella pneumonia* [5].

W badaniu zostały wykorzystane liście oraz żołądź dębu rosnącego na terenie Szczecina w dzielnicy Pogodno w prywatnym ogrodzie, zebrane w lipcu oraz październiku 2020 r. Materiał roślinny poddano procesowi naturalnego suszenia w ciemnym i przewiewnym pomieszczeniu. Wsuszone liście oraz żołądź zostały poddane ocenie jakości surowca. Po wyselekcjonowaniu materiału zostały zmielone i przechowywane w tym samym warunkach. Zmieszany surowiec następnie poddano ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami. Ekstrakty sporządzono na bazie 4 rozpuszczalników: metanolu, etanolu, izopropanolu oraz n-propanolu. Użyto rozpuszczalników w 3 stężeniach: 40%, 70% oraz 99% (w przypadku etanolu najwyższe stężenie wyniosło 96%). Ekstrakcja trwała 15, 30 oraz 60 minut. Stężenie surowca roślinnego w rozpuszczalniku każdego ekstraktu wynosiło 10%. Otrzymane ekstrakty odsączały się za pomocą bibuły filtracyjnej i przechowywały w szczelnych probówkach bez dostępu światła.

---

\* Adres do korespondencji: Kamila Chochołowicz, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM, al. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, Polska, e-mail: k.chocholowicz@gmail.com.



Rys. 1. Wysuszone żołędzie ze zbioru październikowego

Pomiar metodą DPPH wykazał, że ekstrakty z lipcowych liści dębu wykazały najwyższą aktywność. Ekstrakt w 99-procentowego metanolu przygotowany w czasie 15 minut uzyskał 80,21% RSA przy 16-krotnym rozcieńczeniu. Z kolei z ekstraktów z liści zbieranych w październiku najwyższy wynik uzyskał ekstrakty w 40-procentowym izopropanolu – 57,08% RSA przy rozcieńczeniu 8-krotnym. Najlepszym ekstraktem z żołędzi, których zbiór przypadł na lipiec, był sporządzony w 70-procentowym n-propanolu w czasie 15 minut, którego aktywność wynosi 85,80% RSA, zaś w przypadku żołędzi październikowych najwyższy potencjał wyniósł 82,65%, przy 4-krotnym rozcieńczeniu dla ekstraktu w 70-procentowym n-propanolu, 15 minut.

W pomiarach metodą ABTS najwyższe aktywności uzyskały ekstrakty z żołędzi październikowych w 40- i 70-procentowym n-propanolu ekstrahowane w czasie 60 minut. Przy 16-krotnym rozcieńczeniu ekstrakt w 40-procentowym izopropanolu wykazał aktywność 47,58% RSA, natomiast ekstrakt w 70-procentowym – 36,22%.

Zawartość polifenoli była najwyższa w ekstraktach w 99-procentowym metanolu (30 minut) z liści dębu zebranych w lipcu –  $10,43 \pm 0,0$  GAE (*gallic acid equivalent*). Żołędzie lipcowe najlepsze wyniki osiągnęły w 70-procentowym n-propanolu (60 minut) –  $12,88 \pm 0,41$  GAE.

Liście dębu z października także cechowały się wysoką zawartością polifenoli. Najwyższy potencjał uzyskano w ekstrakcie w 40-procentowym etanolu (30 minut) –  $8,84 \pm 0,4$  GAE. W przypadku żołędzi zebranych jesienią najwyższą zawartość polifenoli stwierdzono w ekstrakcie w 70-procentowym metanolu (15 minut) –  $10,59 \pm 0,78$  GAE.

## LITERATURA

- [1] Sotler R., Poljšak B., Dahmane R., Jukić T., Jukić D.P., Rotim C., Trebše P., Starc A. Prooxidant activities of antioxidants and their impact on health. *Acta Clin Croat.*, 2019, 58(4), 726–736.
- [2] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.*, 2014, 15(2), 94–99.
- [3] Almeida I.F., Fernandes E., Lima J.L., Costa P.C., Bahia M.F. Protective effect of *Castanea sativa* and *Quercus robur* leaf extracts against oxygen and nitrogen reactive species. *J. Photochem. Photobiol. B.*, 2008, 91(2–3), 87–95.
- [4] Jankowski K., Siwik D. Najgrubsze dęby szypułkowe (*Quercus robur* L.) województwa zachodniopomorskiego. *Inż. Ekol.*, 2020, 21(2), 35–47.
- [5] Uddin G., Rauf A. Phytochemical screening, antimicrobial and antioxidant activities of aerial parts of *Quercus robur* L. *Middle-East J. Med. Plants*, 2012, 1(1), 1–4.

## Analiza możliwości zastąpienia gazu ziemnego mieszaninami gazowych paliw alternatywnych

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Wzrost zapotrzebowania na gaz przez przemysł i odbiorców komunalnych oraz konieczność zwiększenia udziału zielonej energii w ogólnym bilansie paliw wymusiły poszukiwanie metod integracji różnych systemów. Technologia power-to-gas lub biomass-to-gas pozwala na zagospodarowanie nadwyżek energii elektrycznej wytworzonej z odnawialnych źródeł energii i za pomocą elektrolizy wody pozyskanie „zielonego wodoru” lub wytworzenie biogazu w procesie zgazowania biomasy. Takie rozwiązania pozwalają na pozyskanie alternatywnych paliw gazowych (wodoru lub biometanu), które magazynowane są w rurociągach sieci gazowej i razem z gazem ziemnym dostarczane odbiorcom komunalnym lub przemysłowym [1].

Jednak wymiennosc/zastępowalność tradycyjnych paliw gazowych innymi mieszaninami gazowymi jest możliwa po spełnieniu wielu warunków, odnoszących się np. do parametrów jakościowych paliwa gazowego przesyłanego siecią. Ponadto spalanie paliw alternatywnych powinno być bezpieczne i nie powodować istotnego wzrostu emisji zanieczyszczeń do atmosfery, a urządzenia powinny pracować z taką samą sprawnością bez konieczności ich modyfikacji [2]. Spośród parametrów jakościowych [3], decydujących o możliwości przesyłania siecią gazową, należy wymienić: liczbę Wobbego  $W_o$  [MJ/m<sup>3</sup>] (równanie 1), dla której dopuszczalna jest zmienność  $\pm 5\%$ , oraz ciepło spalania  $H_s$  [MJ/m<sup>3</sup>] (równanie 2):

$$W_o = H_s / \sqrt{d} \quad (1)$$

$$H_s = y_a H_{s(a)} + y_{NG} H_{s(NG)} \quad (2)$$

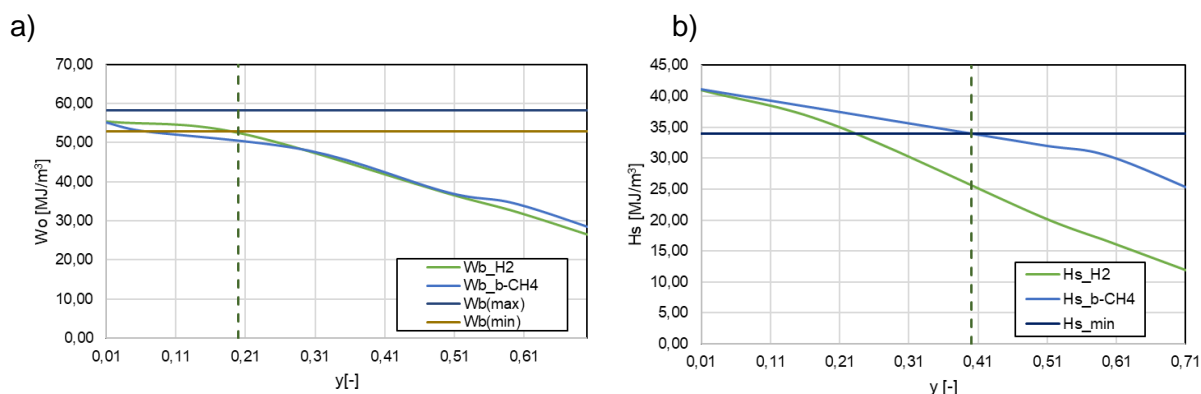
gdzie:  $y_a$ ,  $y_{NG}$  – udziały paliwa alternatywnego (a) lub gazu ziemnego (NG),  $d$  – gęstość względna.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki obliczeń liczby Wobbego  $W_o$  oraz ciepła spalania  $H_s$  mieszanin gazu ziemnego z wodorem lub biometanem i zaznaczono obszar dopuszczalnych zmian tych parametrów. Na tej podstawie wyznaczono dopuszczalny udział wybranego paliwa alternatywnego (wodoru lub biometanu) w strumieniu gazu ziemnego (NG), który może być transportowany siecią gazociągów. Dodawanie dowolnego gazowego paliwa alternatywnego do gazu ziemnego wpływa na obniżenie wartości liczby  $W_o$  oraz ciepła spalania wytworzonej mieszaniny gazowej, co skutkuje wzrostem wielkości strumienia mieszaniny transportowanej siecią rurociągów, która dodatkowo zależy od temperatury otoczenia [4]. W tabeli 1 zestawiono przykładowe wyniki obliczeń liczby  $W_o$ , ciepła spalania oraz wielkości strumieni mieszanin o różnym udziale paliwa alternatywnego dla jednej temperatury otoczenia ( $t = -16^\circ\text{C}$ ). Dodatek paliw alternatywnych wpływa na wzrost wielkości strumieni gazu w sieci gazowej.

---

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

Celem niniejszej pracy jest analiza zmian wybranych parametrów charakteryzujących przepływ mieszanin gazu ziemnego i alternatywnego paliwa gazowego (wodoru lub biometanu), które mogą być transportowane siecią rurociągów i dostarczane do odbiorców bez konieczności dokonywania jakichkolwiek modyfikacji w urządzeniach spalających gaz. Analiza zostanie wykonana na podstawie wyników symulacji przepływu w sieci o sumarycznej długości rurociągów 3477 m, którą dostarczany jest gaz do 31 punktów poboru gazu.



Rys. 1. Zależność wielkości wybranego parametru od udziału paliwa alternatywnego w strumieniu gazu ziemnego: a) liczba Wobbego mieszaniny; b) ciepło spalania mieszaniny

Tabela 1. Wyniki obliczeń ciepła spalania oraz liczby Wobbego dla wybranych mieszanin gazu ziemnego i paliwa alternatywnego, wielkość strumienia mieszaniny dla temperatury otoczenia  $t = -16^{\circ}\text{C}$

Mieszanina	$H_s$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	$W_o$ [MJ/m <sup>3</sup> ]	$Q$ [m <sup>3</sup> /h]
NG	41,31	55,50	437,28
NG + $y_{\text{H}_2} = 0,20$	35,46	52,47	509,31
NG + $y_{\text{b-CH}_4} = 0,06$	40,21	52,96	449,21

## LITERATURA

- [1] Szoplik J., Stelmasińska P. Analysis of gas network storage capacity for alternative fuels in Poland. Energy, 2019, 172, 343–353.
- [2] Wojtowicz R. Analiza przyczyn rozbieżności określania wymienności paliw gazowych za pomocą metod teoretycznych oraz na drodze eksperymentalnej. Nafta – Gaz, 2016, 6, 422–430.
- [3] PN-C-04750:2011: Paliwa gazowe – Klasyfikacja, oznaczenie i wymagania.
- [4] Szoplik J., Ciuksza M. Sterowanie przepływem gazu w sieci na podstawie wyników symulacji przepływu. Instal, 2020, 4, 17–21.

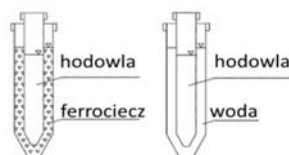
## Wpływ ferrocieczy poddanej działaniu wirującego pola magnetycznego na kinetykę wzrostu i żywotność modelowych mikroorganizmów

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

Procesy biotechnologiczne dążą do intensyfikacji produkcji biomasy przy jednoczesnym zmniejszeniu zużycia energii. W ostatnich latach jedną z badanych metod, które potencjalnie mogą prowadzić do modulacji kinetyki wzrostu hodowli bakteryjnych, jest zastosowanie reaktorów wyposażonych w źródło pola magnetycznego. Szczególnym przypadkiem takiego pola jest wirujące pole magnetyczne (WPM), które jest wytwarzane dzięki superpozycji prądów generowanych przez źródło trójfazowe. Zastosowanie substancji wykazujących właściwości magnetyczne, jak np. ferrocieczy (FC), może powodować zmianę indukcji magnetycznej, co wiąże się z odmiennym wpływem tego czynnika na fizjologię i metabolizm mikroorganizmów [1].

W przedstawionych badaniach oceniono wpływ ferrocieczy ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na bazie wody dejonizowanej) poddanej działaniu WPM ( $f = 50 \text{ Hz}$ ;  $B = 35 \text{ mT}$ ) na hodowlę wybranych bakterii referencyjnych.

Materiał badawczy stanowiły *Escherichia coli* ATCC® 8793™ i *Staphylococcus aureus* FRI137. Eksperyment prowadzono w czterech układach doświadczalnych: WPM + FC, WPM + woda, brak pola + FC oraz brak pola + woda, gdzie FC i woda znajdowały się osobnych probówkach niż hodowle bakteryjne (rys. 1).



Rys. 1. Układ doświadczalny: a) z płaszczem ferrocieczy; b) z płaszczem wodnym

W ramach prac badawczych oceniono parametry takie jak gęstość optyczna hodowli ( $\lambda = 600 \text{ nm}$ ) i żywotność komórek za pomocą resazury. Na podstawie pomiarów utworzono krzywe wzrostu, które opisano modelem Gompertza i na ich podstawie obliczono maksymalny współczynnik wzrostu hodowli w  $\mu_{\text{max}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$  dla danych warunków hodowlanych.

Uzyskane wyniki wskazują na odmienny wpływ badanych czynników na dwa testowane szczepy (tab. 1). Obliczony  $\mu_{\text{max}} \text{ (h}^{-1}\text{)}$  był w przypadku *E. coli* najwyższy dla hodowli inkubowanej z płaszczem wodnym w obecności WPM, a najniższy przy zastosowaniu ferrocieczy i WPM. Z kolei *S. aureus* charakteryzował się najwyższym  $\mu_{\text{max}}$  przy inkubacji z płaszczem ferrocieczy i w obecności WPM, a najniższym przy płaszczu wodnym i obecności WPM.

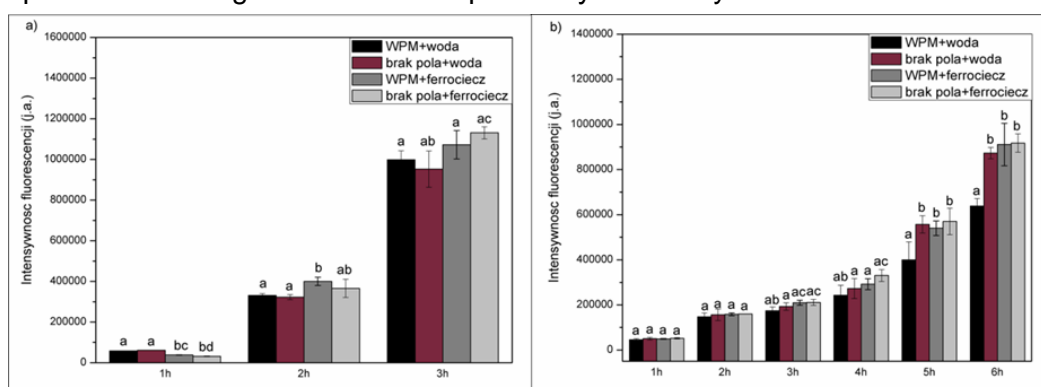
\* Adres do korespondencji: Joanna Jabłońska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: joanna\_jablonska@zut.edu.pl.



Tabela 1. Maksymalny współczynnik wzrostu obliczony na podstawie modelu Gompertza

Szczep	WPM + płaszcz ferrocieczy	WPM + płaszcz wodny	Brak pola + płaszcz ferrocieczy	Brak pola + płaszcz wodny
<i>E. coli</i>	0,0782 h <sup>-1</sup>	0,3581 h <sup>-1</sup>	0,1001 h <sup>-1</sup>	0,2762 h <sup>-1</sup>
<i>S. aureus</i>	0,0189 h <sup>-1</sup>	0,0157 h <sup>-1</sup>	0,0178 h <sup>-1</sup>	0,0180 h <sup>-1</sup>

Wyniki analizy żywotności hodowli wykazały, że *E. coli* w 1. godzinie inkubacji wykazywała większą żywotność w próbach z płaszczem wodnym (rys. 2), natomiast w 2. i 3. godzinie tendencja ta uległa zmianie i najwyższe wartości odnotowano dla prób z płaszczem ferrocieczy. Natomiast żywotność *S. aureus* początkowo nie różniła się pomiędzy układami, jednakże w późniejszych godzinach eksperymentu stwierdzono istotne statystycznie różnice (ANOVA, test Tukeya,  $p \leq 0,05$ ), sugerujące zmniejszoną żywotność hodowli inkubowanej w obecności WPM i płaszcza wodnego w stosunku do pozostałych badanych wariantów.



Rys. 2. Żywotność hodowli bakteryjnych: a) *E. coli*; b) *S. aureus* w różnych punktach czasowych

Otrzymane wyniki wskazują na zróżnicowaną odpowiedź referencyjnej bakterii Gram-ujemnej i Gram-dodatniej. Rezultaty te mogą zostać wykorzystane do doboru odpowiednich warunków hodowlanych, tak aby zwiększyć efektywność otrzymywania biomasy, co może być istotne np. w procesie namnażania bakteriofagów.

Badania zostały wykonane w ramach grantu OPUS 16, nr UMO-2018/31/B/ST8/03170 przyznanego Rafałowi Rakoczemu, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

## LITERATURA

- [1] Konopacka A., Rakoczy R., Konopacki M. The effect of rotating magnetic field on bioethanol production by yeast modified by ferrimagnetic nanoparticles. *J. Magn. Mater.*, 2019, 473, 176–183.

## Granulacja dolomitu z dodatkami do celów nawozowych

<sup>1</sup> Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, Departament Badań i Innowacji

<sup>2</sup> Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Dolomit jest minerałem stanowiącym sól podwójną węglanu wapnia oraz magnezu, który ze względu na swoje właściwości z powodzeniem wykorzystywany jest jako surowiec do produkcji nawozów mineralnych, mineralno-organicznych oraz środków wapnujących. Dodatek dolomitu znacząco poprawia pH gleby, niwelując tym samym zakwaszające działanie nawozów mineralnych. Mączka dolomitowa jest nośnikiem niezbędnych składników do prawidłowego rozwoju roślin, w szczególności wapnia i magnezu [1, 2].

Celem prac było opracowanie warunków granulacji dolomitu, dolomitu z dodatkiem komponentów nawozowych, a także dolomitu z substancjami poprawiającymi właściwości fizykochemiczne otrzymanych produktów oraz wspomagającymi przebieg procesu granulacji.

Dolomit, sól podwójna węglanu wapnia oraz magnezu, ze względu na swoje właściwości z powodzeniem wykorzystywany jest jako surowiec do produkcji nawozów mineralnych, mineralno-organicznych oraz środków wapnujących. Dodatek dolomitu znacząco poprawia pH gleby, niwelując tym samym zakwaszające działanie nawozów mineralnych. Mączka dolomitowa jest nośnikiem niezbędnych składników do prawidłowego rozwoju roślin, w szczególności wapnia i magnezu [1, 2].

Obecnie w Grupie Azoty ZAK SA mączka dolomitowa stosowana jest jako wypełniacz mineralny do produkcji granulowanych nawozów saletrzanych takich jak ZAKsan® (zawierający ok. 8,2% dolomitu), Salmag® (zawierający ok. 22,5% dolomitu) oraz Salmag® z borem (zawierający ok. 21% dolomitu). Wykazuje ona pozytywny wpływ na bezpieczeństwo wytwarzania i magazynowania nawozów saletrzanych, a także ułatwia przebieg procesu granulacji [2].

Sprawdzono lepsza dostępne w Grupie Azoty ZAK SA oraz znane, łatwo dostępne na rynku. Zakres prac obejmował określenie wstępnej metodyki badawczej oraz zestawienie aparatury do laboratoryjnego badania procesu granulacji i oceny właściwości otrzymanych produktów.

Realizując badania, przeprowadzono testy granulacji z dodatkiem komponentów nawozowych takich jak mocznik oraz azotan(V) amonu, określono przydatność lepszczy dostępnych handlowo oraz wpływ warunków fizykochemicznych na przebieg i właściwości otrzymywanego granulatu. Do badań wykorzystano laboratoryjny granulator talerzowy. Zbadano wpływ na proces granulacji, uwzględniając parametry takie jak ilość dodatku dolomitu, cieczy wiążącej, miejsca oraz sposobu jej podawania na granulowaną masę surowca, prędkość obrotową i nachylenie talerza. Testy granulacji wykonano dla różnych konfiguracji ilościowych i jakościowych wyżej wymienionych dodatków. Właściwości otrzymanych produktów oceniano na podstawie analizy sitowej oraz wytrzymałości na ściskanie. Testy granulacji dolomitu prowadzono

---

\* Adres do korespondencji: Marcelina Józwiak, Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn Spółka Akcyjna, ul. Mostowa 30A, 47-220 Kędzierzyn-Koźle, Polska, e-mail: marcelina.jozwiak@grupaazoty.com.

w laboratoryjnym granulatorze talerzowym o średnicy 400 mm, wysokości 100 mm, stałej szybkości obrotów 16–17 rpm oraz stałym kącie pochylenia talerza: 45°.

W próbach granulacji mączki dolomitowej z dodatkami jako ciecz aglomerującą (wiązącą) każdorazowo stosowano wodę oraz roztwory lignosulfonianu sodu i wapnia. Na podstawie wstępnych badań zostały również określone pozostałe parametry procesu granulacji, jak:

- czas granulacji: 5, 10, 15 minut;
- stężenie cieczy wiążącej: 10, 20%;
- ilość cieczy wiążącej: od 10 do 60 natrysków w zależności od układu.

Wydajność procesu granulacji określono na podstawie badań uziarnienia otrzymanych granulatów metodą sitową zgodnie z Polską Normą PN-EN 1235:1999. W tym celu po ostygnięciu materiału otrzymane produkty przesiewano na sitach o rozmiarach oczek 0,5 mm, 1,0 mm, 1,5 mm, 2,0 mm, 2,5 mm, 3,15 mm, 4,0 mm oraz 5,0 mm. Uzyskane w ten sposób frakcje zważono. Na podstawie ich mas obliczono procentowy udział każdej z nich w całkowitej masie otrzymanego produktu.

Badanie wytrzymałości granul na zgniatanie wykonano w ramach oceny jakości granulatu dolomitu i mieszanek z dolomitem. Określono w tym celu wytrzymałość otrzymanych produktów na zgniatanie. Z frakcji próbki o średnicy granul większych niż 3,15 mm, a mniejszych niż 4,0 mm, pobierano 20 losowo wybranych granul i mierzono ich wytrzymałość mechaniczną na zgniatanie przy pomocy aparatu ERWEKA TBH 20.

*Praca realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (K24W03D05), finansowana z subwencji MEN na naukę na rok 2021 nr 821110416.*

## LITERATURA

- [1] Lasota J., Kempf M., Kempf P., Błońska E. Effect of dolomite fertilization on nutritional status of seedlings and soil properties in forest nursery. *Soil Sci. Annual*, 2021, 72(1).
- [2] Kozioł K., Żak K., Sterkowicz H., Biskupski A. Wpływ rodzaju i składu chemicznego mineralnych wypełniaczy węglanowych na jakość nawozów saletrzanych. *X Ogólnopolskie Sympozjum GRANULACJA 2015 Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatów do granulacji*, 2015.

## Adsorpcja dwuskładnikowa par acetonu i octanu etylu na modyfikowanych węglach aktywnych

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

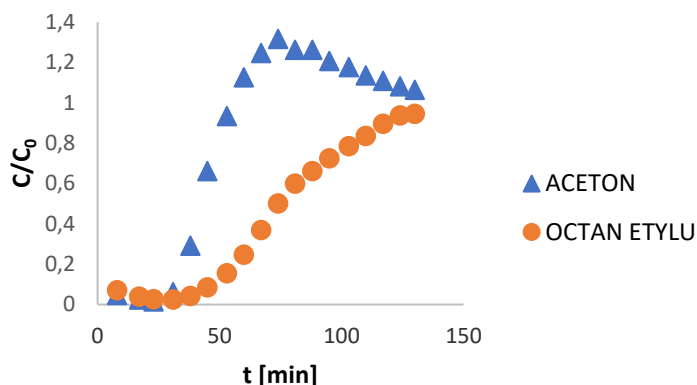
Do lotnych związków organicznych (LZO) zalicza się szereg substancji chemicznych należących do różnych grup związków organicznych, takich jak węglowodory, alkohole, estry, ketony. Ich cechą charakterystyczną jest stosunkowo niska wartość temperatury wrzenia, mieszcząca się w zakresie 50–260°C (w warunkach ciśnienia atmosferycznego). Wysoka prężność par lotnych związków organicznych także przyczynia się do ich łatwego przechodzenia w stan gazu [1].

Źródłami emisji lotnych związków organicznych mogą być procesy produkcji żywic syntetycznych, pestycydów, wyrobów skórzanych, klejów, farb, lakierów, czy też procesy rafinacji ropy naftowej. Ich obecność w atmosferze przyczynia się do powstawania zanieczyszczeń wtórnych w postaci toksycznego ozonu troposferycznego i azotanu peroksyacetylu [2]. Karty charakterystyk lotnych związków organicznych szczegółowo opisują uczulające, drażniące i toksyczne działanie na organizm człowieka, a zwłaszcza na jego układ oddechowy i nerwowy. Udowodniono, że cząsteczki LZO mogą znajdować się w oddechu i płynach ustrojowych pacjentów chorujących na raka płuc. Przypuszcza się, że istnieje charakterystyczna grupa LZO, które występują w komórkach raka płuc, dlatego niewykluczone, że znajdą zastosowanie jako biomarkery w diagnostyce onkologicznej [3]. Dopuszczalne maksymalne zawartości LZO dla farb i lakierów zostały określone w dyrektywie 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady Europejskiej z dnia 21 kwietnia 2004 r. w celu zapobiegania i redukcji zanieczyszczeń powietrza [4].

Adsorpcja jest jedną z metod, która pozwalają na odzyskanie lotnych związków organicznych ze strumieni przemysłowych. W literaturze opisano wiele badań na temat adsorpcji lotnych związków organicznych na różnych adsorbentach, jednak zazwyczaj badacze skupiają się na układach jednoskładnikowych [5]. Sui i in. przeprowadzili proces adsorpcji mieszaniny par octanu n-butyłu i p-ksylenu na węglu aktywnym. Badania wskazują, że izotermy adsorpcji jednego składnika mogą być dobrze opisane za pomocą równania Langmuira, natomiast równowagę w układzie wieloskładnikowym można wyrazić za pomocą rozszerzonego modelu Langmuira lub teorii IAS (ang. *ideal adsorbed solution theory*, IAST). Użyty przez badaczy adsorbent wykazywał większe powinowactwo względem p-ksylenu, który wypierał ze złoża adsorpcyjnego octan n-butyłu. Jest to typowy przykład adsorpcji konkurencyjnej [6].

---

\* Adres do korespondencji: Martyna Jurkiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-332 Szczecin, Polska, e-mail: martyna.jurkiewicz@zut.edu.pl.



Rys. 1. Krzywa przebicia dla adsorpcji mieszaniny par aceton–octan etylu na niemodyfikowanym węglu aktywnym WG-12

W niniejszej pracy przedstawiono badania adsorpcji mieszaniny dwuskładnikowej z fazy gazowej na węglu aktywnym WG-12 (Grand Activated Sp. z o.o.). Celem badań było określenie wpływu modyfikacji węgla aktywnego na selektywność adsorpcji mieszaniny par aceton–octan etylu. Zbadano wpływ stężenia substancji modyfikującej i temperatury prażenia zmodyfikowanego adsorbentu na proces adsorpcji, a otrzymane wyniki porównano z danymi dotyczącymi adsorpcji na adsorbencie niemodyfikowanym. Dzięki analizom chromatograficznym określano zmiany stężenia wylotowego i na podstawie tych danych sporządzono krzywe przebicia złożeń. Zaobserwowano, że podczas adsorpcji par powyższych LZO zachodzi adsorpcja konkurencyjna. Obecność odpowiednich grup funkcyjnych na powierzchni węgla aktywnego wyznaczono za pomocą miareczkowania Boehma. Analiza elementarna potwierdziła zmiany składu pierwiastkowego w modyfikowanych adsorbentach.

## LITERATURA

- [1] Rumchev K., Brown H., Spickett J. Volatile organic compounds: Do they present a risk to our health? *Rev. Environ. Health*, 2007, 22, 67–82.
- [2] He C., Cheng J., Zhang X., Douthwaite M., Pattison S., Hao Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: A review based on pollutant sorts and sources. *Chem. Rev.*, 2019, 119, 4471–4568.
- [3] Hakim M., Broza Y.Y., Barash O., Peled N., Phillips M., Amann A., Haick H. Volatile organic compounds of lung cancer and possible biochemical pathways. *Chem. Rev.*, 2012, 112, 5949–5966.
- [4] Dyrektywa 2004/42/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 21 kwietnia 2004 r., <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2004L0042:20101210:PL:PDF>, data dostępu: 10.03.2021.
- [5] Li X., Zhang L., Yang Z., Wang P., Yan Y., Ran J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review, *Sep. Purif. Technol.*, 2020, 235, 1–16.
- [6] Sui H., Jiang P., Li X., Liu J., Li X., He L. Binary Adsorption Equilibrium and Breakthrough of n-Butyl Acetate and p-Xylene on Granular Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, 58, 8279–8289.

## Zastosowanie technik TPD-H<sub>2</sub> oraz TPD-N<sub>2</sub> w badaniu katalizatorów żelazowych do syntezy amoniaku

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

Badanie temperaturowo programowalnej desorpcji wodoru (TPD-H<sub>2</sub>) jest techniką powszechnie stosowaną w badaniu katalizatorów do syntezy amoniaku. Wyniki uzyskane tą techniką są często podstawą do wyznaczania liczby miejsc aktywnych w reakcji syntezy amoniaku oraz szacowania aktywności katalizatorów. Jednak na podstawie informacji literaturowych można zauważyć, że aktywność katalizatora nie zawsze jest zależna od liczby miejsc aktywnych wyznaczonych na podstawie adsorpcji wodoru. Technika TPD-H<sub>2</sub> pozwala na uzyskanie informacji o liczbach miejsc aktywnych o energii wystarczającej do przeprowadzenia dysocjacyjnej adsorpcji wodoru, jednak liczba tych miejsc niekoniecznie jest proporcjonalna do liczby miejsc aktywnych o energii wystarczającej do dysocjacyjnej adsorpcji azotu, procesu limitującego szybkość syntezy amoniaku.

Celem pracy było porównanie korelacji pomiędzy TPD-H<sub>2</sub> oraz TPD-N<sub>2</sub> a aktywnością w reakcji syntezy amoniaku na wybranych układach katalitycznych.

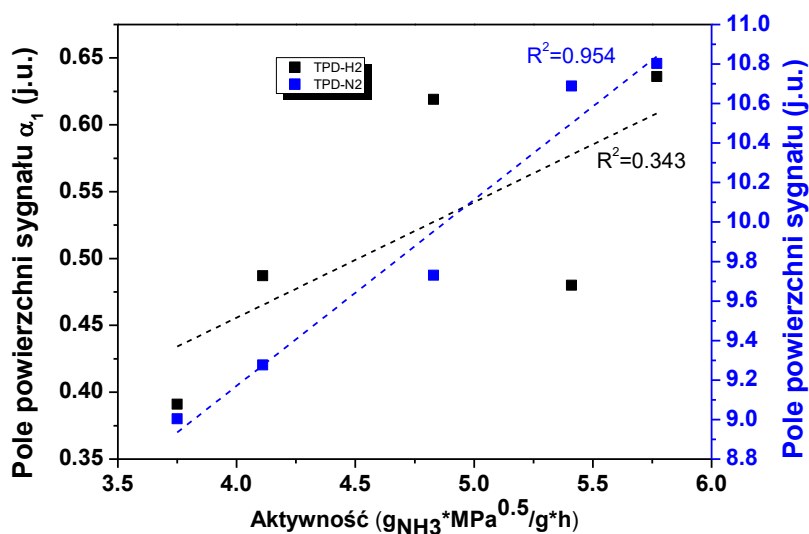
Badaniom poddano dwa katalizatory przemysłowe oznaczone jako IND-M (katalizator o strukturze magnetytu) i IND-W (katalizator o strukturze wustytu) oraz trzy prekursor katalizatorów o strukturze wustytu, otrzymane w laboratoryjnej instalacji do wytopu katalizatorów. Prekursory katalizatorów różniły się strukturą, zawartością promotorów oraz aktywności w reakcji syntezy amoniaku. Skład chemiczny i fazowy prekursorów przedstawiono w tabeli 1.

Skład chemiczny katalizatorów określono przy użyciu techniki ICP-OES, skład fazowy techniką XRD, stosunek jonów żelaza Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> w prekursorach wustytowych poprzez zmianę parametrów sieciowych obserwowanych w badaniu techniką XRD [1]. Ilość miejsc aktywnych zmierzono przy użyciu techniki temperaturowo-programowalnej, stosując wodór (TPD-H<sub>2</sub>) oraz azot (TPD-N<sub>2</sub>) dla katalizatorów aktywowanych w temperaturze 500°C. Aktywność katalizatorów w reakcji syntezy amoniaku zbadano przy użyciu reaktora sześciokanałowego pod ciśnieniem 10 MPa i w temperaturze 450°C.

Tabela 1. Skład chemiczny oraz stosunek molowy jonów Fe<sup>2+</sup> do Fe<sup>3+</sup> prekursorów katalizatorów

Sample	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R = Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
IND-M	0,83	2,80	0,24	3,65	0,50
IND-W	0,49	2,04	0,97	2,25	5,85
W-20	0,45	2,02	0,23	2,01	9,11
W-22	0,37	1,75	1,15	1,80	7,23
W-23	0,44	2,19	1,25	2,45	8,99

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



Rys. 1. Pole powierzchni sygnału w badaniu TPD-H<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub> od stałej szybkości reakcji syntezy amoniaku w temperaturze 450°C

Uzyskane wyniki z badań TPD przedstawiono na rysunku 1 w postaci zależności pola powierzchni ilości desorbowanego gazu od aktywności katalizatora w reakcji syntezy amoniaku w temperaturze 450°C. Wyniki z badania TPD-H<sub>2</sub> poddano dekonwolucji na rozdzielanie sygnału pochodzącego od wodoru dysocjacyjnie zaadsorbowanego na powierzchni katalizatora [2]. Zależność pomiędzy ilością desorbowanego azotu a aktywnością w reakcji syntezy amoniaku posiada wysoki współczynnik determinacji  $R^2 = 0,954$ . Porównując z uzyskanymi wynikami z badania TPD-H<sub>2</sub> o dopasowaniu równym  $R^2 = 0,343$ , możemy stwierdzić, że zastosowanie techniki TPD-N<sub>2</sub> jest metodą, która dokładniej wyznacza ilości miejsc aktywnych w badaniu katalizatorów żelazowych stosowanych w reakcji syntezy amoniaku.

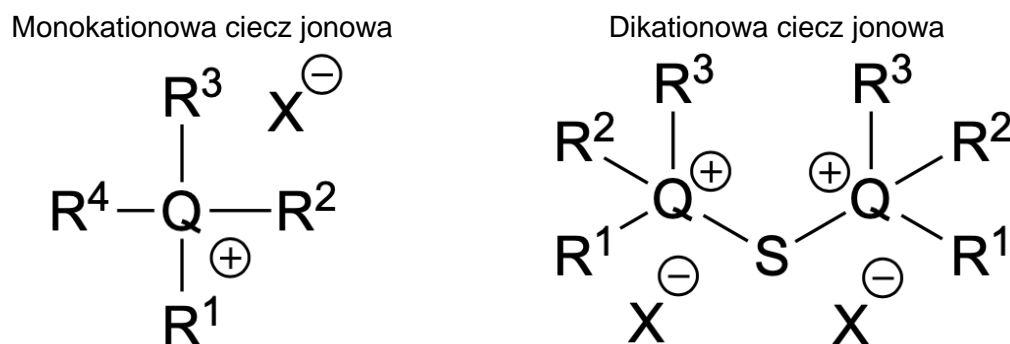
## LITERATURA

- [1] Jurkowski A., Lenzion-Bieluń Z. Determination of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> mole ratio based on the change of precursor lattice parameters of wustite based iron catalysts for the ammonia synthesis. Pol. J. Chem. Technol., 2019, 21, 48–52.
- [2] Arabczyk W., Jasińska I., Pelka R. Measurements of the relative number of active sites of iron catalyst for ammonia synthesis by hydrogen desorption. Catal. Today, 2011, 1, 97–101.

## Dikationowe ciecze jonowe z kationami bis-amoniowymi oraz bisfosfoniowymi

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

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) to grupa związków organicznych składających się głównie z monokationu oraz jednego anionu, a ich cechą charakterystyczną jest temperatura topnienia poniżej 100°C. Od kilku lat znacznie większe zainteresowanie wzbudzają jednak dikationowe ciecze jonowe (ang. *dicationic ionic liquids*, DILs). W odróżnieniu od monokationowych ILs składają się one z kationów bisamoniowych lub bisfosfoniowych, które zbudowane są z dwóch czwartorzędowych atomów azotu lub fosforu połączonych łącznikiem (zwanym również mostkiem łączącym, ang. *spacer*). Ponieważ istnieją znacznie większe możliwości dostosowania ich właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej poprzez dobieranie odpowiednich podstawników lub łącznika, mają one większy potencjał aplikacyjny w wielu obszarach nauki oraz przemysłu. Ponadto dane literaturowe jednoznacznie wskazują, że DILs są bardziej stabilne termicznie oraz chemicznie niż ILs, a co więcej – są także lepszymi surfaktantami. Do najważniejszych zastosowań DILs należy zaliczyć wykorzystanie jako smary, rozpuszczalniki do reakcji wysokotemperaturowych, fazy stacjonarne w chromatografii gazowej, media separacyjne oraz katalizatory reakcji estryfikacji i transestryfikacji [1–6].

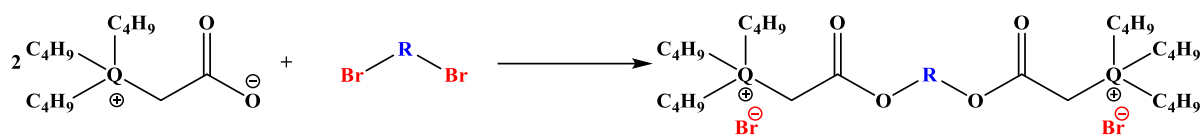


Rys. 2. Struktury monokationowych oraz dikationowych cieczy jonowych

W wyniku przeprowadzonych prac badawczych opracowano wydajne metody otrzymywania dibromków bisamoniowych oraz bisfosfoniowych, które w łączniku alkilowym zawierały dwa wiązania estrowe. Proces otrzymywania został przedstawiony na rys. 2.

\* Adres do korespondencji: Damian Krystian Kaczmarek, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 61-161 Poznań, Polska, e-mail: damian.kaczmarek@put.poznan.pl.





R:  $-C_4H_8-$ ;  $-C_8H_{16}-$ ;  $-C_{12}H_{24}-$ , Q = N; P

Rys. 2. Schemat syntezy soli bisamoniowych oraz bisfosfoniowych

Efektom przeprowadzonych syntez było uzyskanie soli bisamoniowych oraz bisfosfoniowych z wydajnością przekraczającą 94%. Struktury otrzymanych produktów potwierdzono za pomocą analizy widm protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na otrzymanych widmach zaobserwowano charakterystyczne przesunięcia chemiczne w zależności od czwartorzędowego atomu oraz łącznika. Różnice w strukturze powodowały zarówno zmiany w wartościach przesunięć chemicznych podstawników alkilowych, jak i spacerów. Ponadto dla otrzymanych soli określono takie parametry charakterystyczne jak temperatura topnienia, współczynnik refrakcji oraz rozpuszczalność.

*Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2019/33/N/ST4/02292, finansowanego przez Narodowego Centrum Nauki.*

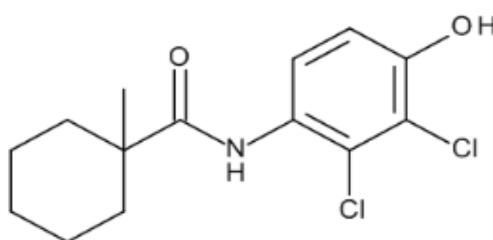
## LITERATURA

- [1] Lipińska-Ojrzanowska A., Walusiak-Skorupa J. Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy. *Med. Pr.*, 2014, 65, 675–682.
- [2] Grabińska-Sota E. Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2004, 11–18.
- [3] Vetter A.C., Nikitin K., Gilheany D.G. Long sought synthesis of quaternary phosphonium salts from phosphine oxides: inverse reactivity approach. *Chem. Commun.*, 2018, 54, 5843–5846.
- [4] Nikitina E.V., Zeldi M.I., Pugachev M.V., Sapozhnikov S.V., Shtyrlin N.V., Kuznetsova S.V., Evtygin V.E., Bogachev M.I., Kayumov A.R., Shtyrlin Y.G. Antibacterial effects of quaternary bisphosphonium and ammonium salts of pyridoxine on *Staphylococcus aureus* cells: A single base hitting two distinct targets? *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 2016, 32, 1–7.
- [5] Qiuling Z., Zhinong G. Synthesis and surface-active property of bis-quaternary ammonium-sodium sulfate surfactant[J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2006, 4, 434–437.
- [6] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F.. Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. *RSC Advances*, 2016, 7, 217–224.

## Elektrochemiczne badanie pestycydu fenheksamidu na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej

Obiektem badań w prezentowanej pracy jest fenheksamid (rys. 1), który jest nowoczesnym pestycydem hydroksyanilidowym. Należy on do grupy fungicydów o wysokiej skuteczności i jest stosowany przeciwko szarej pleśni truskawek, borówek, winogron i malin, ale także przeciwko zgniliznie brunatnej i twardzikowej jabłoni i owoców pestkowych [1].



Rys. 1. Struktura chemiczna fenheksamidu

Wcześniejsze badania woltamperometryczne pokazały, że możliwe jest oznaczenie fenheksamidu na różnych niemodyfikowanych elektrodach węglowych, takich jak: elektroda z węgla szklanego (GCE) oraz pastowe elektrody węglowe na bazie grafitu (CPE) i węgla szklanego (GCPE), a także na CPE modyfikowanej wielościennymi nanorurkami węglowymi (CPE-MWCNTs) [2]. Niemniej jednak elektrochemiczne utlenianie fenheksamidu, który w swojej strukturze chemicznej posiada grupę hydroksylową (jest pochodną fenolu), prowadziło do powstania niepożądanych produktów utleniania. To z kolei powodowało tworzenie filmów polimerowych, które przylegały do powierzchni elektrod roboczych, powodując ich dezaktywację i spowalnianie dalszego procesu utleniania. Dlatego też niezwykle istotna była obróbka powierzchni tych elektrod roboczych pomiędzy każdym pomiarem (czyszczenie mechaniczne: za pomocą tlenku glinu w przypadku GCE oraz usuwanie zużytej pasty w przypadku CPE, GCPE i CPE-MWCNTs i polerowanie na kawałku bibuły). Procedura mechanicznego czyszczenia powierzchni elektrod jest jednak praco- i czasochłonna. Jako alternatywę dla wymienionych elektrod można zastosować elektrodę diamentową domieszkowaną borem (BDDE), która – ze względu na swoje unikatowe właściwości – znalazła szerokie zastosowanie w elektroanalizie związków organicznych o znaczeniu biologicznym. BDDE posiada m.in.: bardzo szeroki zakres potencjałów w środowiskach wodnych i niewodnych, niski i stabilny prąd tła, doskonale polaryzowalną powierzchnię, odporność na dezaktywację oraz wysoką odporność mechaniczną na zanieczyszczenia [3]. Poza tym w celu zapobiegania negatywnym skutkom pasywacji, a także reaktywacji powierzchni BDDE, wzmocnienia sygnału analitycznego czy

\* Adres do korespondencji: Michalina Kaźmierczak, Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź, Polska, e-mail: michalina.kazmierczak@edu.uni.lodz.pl.

zapewnienia powtarzalnych i odtwarzalnych wyników stosuje się aktywację elektrochemiczną *in situ* powierzchni BDDE.

W związku z powyższym w prezentowanej pracy zbadalam aktywność elektrochemiczną fenheksamidu na BDDE. Badania wykonałam za pomocą voltamperometrii fali prostokątnej (SWV). W pierwszym etapie dobrałam optymalne warunki pomiaru (elektrolit podstawowy i jego pH) i stwierdziłam, że fenheksamid ulega utlenianiu na BDDE w szerokim zakresie pH buforu Brittona-Robinsona (BRB) od 2,0 do 12,0. Jako elektrolit podstawowy do dalszych badań wybrałam BRB o pH 2,0. Wyzaczyłam także liniową zależność natężenia prądu pikowego od stężenia fenheksamidu na BDDE w zakresie 7,0–100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (czułość = 0,0114  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ ) oraz obliczyłam granicę wykrywalności (LOD = 2,1  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) i granicę oznaczalności (LOQ = 6,9  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). W następnym etapie zbadalam wpływ sposobu aktywacji elektrochemicznej *in situ* (anodowej i katodowej) powierzchni BDDE na sygnał utleniania fenheksamidu. Stwierdziłam, że najskuteczniejszym sposobem zapobiegania negatywnym skutkom pasywacji powierzchni BDDE jest aktywacja anodowa w 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  roztworze kwasu siarkowego(VI) (przyłożenie wysokiego potencjału dodatniego +2,4 V przez 300 s). Następnie wyznaczyłam również liniową zależność natężenia prądu pikowego od stężenia fenheksamidu na aktywowanej anodowo BDDE (AP-BDDE) w zakresie 3,0–100,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (czułość = 0,0265  $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$ ) oraz obliczyłam granicę wykrywalności (LOD = 0,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) i granicę oznaczalności (LOQ = 2,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Uzyskane wyniki pokazały, że zastosowanie AP-BDDE nie tylko pozwala zapobiec negatywnym skutkom blokowania powierzchni BDDE, ale również umożliwia uzyskanie lepszych parametrów analitycznych (szerszy zakres liniowości, wyższą czułość, niższe LOD i LOQ, lepszą powtarzalność) niż na nieaktywowanej elektrochemicznie BDDE. Dodatkowo zastosowanie anodowej aktywacji *in situ* powierzchni BDDE pozwoliło uzyskać porównywalne lub nawet lepsze wyniki od tych uzyskanych na GCE CPE, GCPE i CPE-MWCNTs [2] bez konieczności stosowania praco- i czasochłonnej mechanicznej obróbki powierzchni elektrod roboczych.

*Badania finansowane ze Studenckiego Grantu Badawczego Uniwersytetu Łódzkiego.*

## LITERATURA

- [1] Malandrakis A., Koukiasas N., Veloukas T., Karaoglanidis G. Baseline sensitivity of *Monilinia laxa* from Greece to fenhexamid and analysis of fenhexamid-resistant mutants. *Crop Prot.*, 2013, 46, 13–17.
- [2] Brycht M., Łukawska A., Frühbauerová M., Pravcová K., Metelka R., Skrzypek S., Sýs M., Rapid monitoring of fungicide fenhexamid residues in selected berries and wine grapes by square-wave voltammetry at carbon-based electrodes. *Food Chem.*, 2021, 338, 127975.
- [3] Muzyka K., Sun J., Fereja T.H., Lan Y., Zhang W., Xu G. Boron-doped diamond: Current progress and challenges in view of electroanalytical applications. *Anal. Methods*, 2019, 11, 397–414.

## Modyfikacje strukturalne ibuprofenu jako potencjalne leki do podawania na skórę

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

W zwalczaniu bólu miejscowego, stanów zapalnych głębiej położonych tkanek czy wywoływania działania ogólnego coraz większe znaczenie zyskują preparaty lecznicze podawane miejscowo. Stanowią one bezpieczną alternatywę dla leków podawanych drogą pokarmową, szczególnie w przypadku współistnienia schorzeń układowych. Ze względu na szereg korzyści wynikających z ich stosowania, m.in. eliminację potencjalnego rozkładu substancji leczniczej w przewodzie pokarmowym oraz jej interakcji z innymi równolegle podawanymi lekami, zminimalizowanie ryzyka wywołania poważnych działań ubocznych czy też uzyskanie efektu terapeutycznego przy zastosowaniu niższych dawek leku, stanowią one konkurencję dla innych postaci farmaceutycznych analgetyków [1, 2].

Ibuprofen, popularny przedstawiciel grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (ang. *nonsteroidal anti-inflammatory drugs*, NSAIDs), jest jednym z najczęściej stosowanych w farmakoterapii bólu. Z przewodu pokarmowego ibuprofen wchłania się bardzo szybko, jednak podobnie jak w przypadku pozostałych leków z grupy NSAIDs jego systemowe stosowanie wiąże się z wystąpieniem wielu działań niepożądanych i powikłań. Z tego względu preparaty stosowane miejscowo zawierające ibuprofen mogą stanowić interesującą alternatywę terapeutyczną [2, 3].

Bardzo niska rozpuszczalność w wodzie, zwłaszcza w niskim pH, która cechuje ibuprofen, utrudnia dopasowanie formulacji preparatu tak, aby możliwe było osiągnięcie efektywnego przenikania substancji leczniczej przez poszczególne warstwy skóry do naczyń krwionośnych. Stąd też oprócz wprowadzenia odpowiednich promotorów przenikania (takich jak alkohole, glikole, terpeny [4]) stosuje się modyfikacje samej cząsteczki ibuprofenu (przekształcenie w postaci soli [5], estrów [6], amidów [7, 8]), poprawiające profil bezpieczeństwa i biodostępność substancji aktywnej [9,10].

Celem niniejszych badań było otrzymanie pochodnych ibuprofenu w postaci soli estrów alkiowych L-waliny o zwiększonej rozpuszczalności w wodzie i wodnych roztworach buforów o różnym pH, w tym odzwierciedlających skład płynów ustrojowych. Obecność przeciwnonu dla cząsteczki substancji leczniczej, uzyskanej z naturalnych i nietoksycznych surowców, zakłada możliwość zwiększenia przenikalności przez skórę ibuprofenu, a tym samym zastosowania otrzymanych pochodnych w postaci preparatów podawanych miejscowo o efektywniejszym działaniu. Ponadto ze względu na postać organicznych soli powinny one minimalizować występowanie skutków ubocznych, które zwykle wywołują formy kwasowe tych leków.

---

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

*Badania zostały wykonane w ramach grantu nr LIDER/53/0225/L-11/19/NCBR/2020 pt. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych modyfikacji leków o zwiększonej przenikalności przez skórę”, finansowanego przez NCBiR.*

## **LITERATURA**

- [1] Alkilani A., McCrudden M., Donnelly R. Transdermal drug delivery: Innovative pharmaceutical developments based on disruption of the barrier properties of the stratum corneum. *Pharmaceutics*, 2015, 7, 438–470.
- [2] Benson H.A., Watkinson A.C. (ed.). *Transdermal and topical drug delivery: principles and practice*. Hoboken, Wiley, 2012.
- [3] Bjarnason I., Hayllar J., Macpherson A., Russell A. Side effects of nonsteroidal anti-inflammatory drugs on the small and large intestine in humans. *Gastroenterology*, 1993, 104, 1832–1847.
- [4] Patel A., Bell M., O'Connor C., Inchley A., Wibawa J., Lane M.E. Delivery of ibuprofen to the skin. *Int. J. Pharm.*, 2013, 457, 9–13.
- [5] Bustamante P., Peña M., Barra J. The modified extended Hansen method to determine partial solubility parameters of drugs containing a single hydrogen bonding group and their sodium derivatives: benzoic acid/Na and ibuprofen/Na. *Int. J. Pharm.*, 2000, 194, 117–124.
- [6] Redasani V., Bari S., Synthesis and evaluation of mutual prodrugs of ibuprofen with menthol, thymol and eugenol. *Eur. J. Med. Chem.*, 2012, 56, 134–138.
- [7] Galanakis D., Kourounakis A., Tsiakitzis K., Doulgkeris C., Rekka E., Gavalas A., Kravaritou C., Charitos C., Kourounakis P. Synthesis and pharmacological evaluation of amide conjugates of NSAIDs with L-cysteine ethyl ester, combining potent antiinflammatory and antioxidant properties with significantly reduced gastrointestinal toxicity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, 14, 3639–3643.
- [8] Peikova L., Tsvetkova B. Amide-based prodrugs of nonsteroidal anti-inflammatory drugs. *Pharmacia*, 2013, 60.
- [9] Malinowska M., Sikora E., Ogonowski J. Percutaneous penetration of active cosmetics ingredients. *Wiad. Chem.*, 2013, 67, 3–4, 321–344.
- [10] Abualhasan M., Assali M., Jaradat N., Tarayra R. Synthesis and formulation of ibuprofen pro-drugs for enhanced transdermal absorption. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, 2014, 7, 352–354.

## **Badania stopnia skompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne**

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Konieczność dostarczania roślinom mikroelementów spowodowała rozwój przemysłu nawozowego. Mikroskładniki aplikowane są w postaci soli nieorganicznych jako dodatek do stałych nawozów makroskładnikowych oraz do nawozów płynnych, w postaci szkliw oraz w formie skompleksowanej lub schelatowanej. Zastosowanie soli nieorganicznych powoduje, że mikroskładniki są przyswajalne przez rośliny jedynie w wąskim zakresie pH i należy je stosować w nadmiarze [1, 2, 3].

Kleszczowa struktura chelatów sprawia, że stabilizują one jony mikroelementowe w szerokim zakresie pH oraz w efektywny sposób uzupełniają niedobory. Rozporządzeniu (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. [4] w sprawie nawozów zalegalizowano nawozowe chelatory pochodzenia syntetycznego oraz substancje kompleksujące pochodzenia naturalnego. Substancje syntetyczne o właściwościach chelatujących należą do grupy związków aminopolikarboksylowych. Związki te tworzą stabilne chelaty z jonami mikroelementów w stosunku molowym równym 1 : 1, są dobrze rozpuszczalne w wodzie, posiadają wysokie stałe trwałości, jednak po uwolnieniu jonu mikroelementowego nadal są aktywne w roztworze glebowym. Najczęściej stosowaną substancją chelatującą jest EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) lub jego sól. Wśród związków pochodzenia antropogenicznego EDTA występuje w najwyższym stężeniu w wodach europejskich. Obecność związków APCA w środowisku może mieć na nie negatywny wpływ. Niski stopień biodegradacji może powodować remobilizację metali ciężkich i radioaktywnych z osadów dennych i rzecznych, a w konsekwencji ich obecność w łańcuchu pokarmowym. Zawartość bioprzyswajalnego azotu w strukturze APCA może powodować eutrofizację wód [5, 6, 7, 8].

Przy produkcji nawozów na bazie chelatów najważniejszym parametrem jest stopień skompleksowania mikroskładników, który powinien wynosić co najmniej 80% deklarowanej rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroelementu [4, 9, 10].

Aktualnym problemem badawczym jest poszukiwanie nowych związków, które będą posiadały właściwości chelatujące, będą rozpuszczalne w wodzie oraz pozwolą w efektywny sposób dostarczyć roślinie mikroskładników na glebach o różnym odczynie. Istotne jest, by związki te były biodegradowalne, a stopień skompleksowania jonów mikroelementowych wynosił minimum 80% całkowitej, rozpuszczalnej w wodzie ilości jonów metalu.

Alternatywą dla stosowania związków aminopolikarboksylowych może stać się zastosowanie komponentów należących do grupy związków fosfonowych. Konieczne jest jednak przeprowadzenie serii badań związanych ze stopniem skompleksowania jonów mikroelementowych oraz badań rolniczych świadczących o ewentualnej efektywności takich chelatów.

---

\* Adres do korespondencji: Ewelina Klem-Marciniak, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska, e-mail: ewelina.klem@pwr.edu.pl.

Celem badań było określenie stopnia skompleksowania jonów manganu(II) przez kwas aminometylofosfonowy (AMPA) i kwas 2-aminoetylofosfonowy (ciliatyna) oraz ich *N*-podstawione pochodne w środowisku wodnym metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej. Określenie stopnia skompleksowania pozwoli określić możliwość zastosowania takich związków w przemyśle nawozowym jako chelatory.

Jony manganu(II) nie zostały schelatowane przez AMPA i ciliatynę oraz ich *N*-podstawione pochodne w wymaganym stopniu równym 80% całkowitej rozpuszczalnej w wodzie zawartości kationów, dlatego substancje te nie mogą zostać zastosowane jako chelatory tego mikroelementu w przemyśle nawozowym.

*Praca realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (K24W03D05), finansowana z subwencji MEN na naukę na rok 2021 nr 821110416.*

## LITERATURA

- [1] Knepper T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Anal. Chem.*, 2003, 22(10), 708–724.
- [2] Hoffmann J., Hoffmann K. Nawozy mikroelementowe. *Przem. Chem.*, 2006, 85, 8–9, 827–830.
- [3] Finck A. Fertilizers and fertilization. Introduction and practical guide to crop fertilization. Weinheim, Verlag Chemie, 1982.
- [4] Rozporządzenie (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, Dz.U. UE 170/1.
- [5] Schmidt C.K., Brauch H. Impact of aminopolycarboxylates on aquatic organisms and eutrophication: Overview of available data. *Environ. Toxic.*, 2004, 19(6), 620–637. DOI: 10.1002/tox.20071.
- [6] Oviedo C., Rodriguez J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. *Quim. Nova*, 2003, 26, 901–905. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600020.
- [7] Klem-Marciniak E., Hoffmann K., Hoffmann J. The aerobic biodegradation of EDDHA and EDDHSA in water under the static test conditions. *Desal. Water Treat.*, 2018, 134, 1–6. DOI: 10.5004/dwt.2018.22280
- [8] Klem-Marciniak E., Hoffmann K., Hoffmann J., Porwoł M. Badania biodegradacji chelatorów nawozowych w środowisku wodnym w warunkach testu kinetycznego. *Przem. Chem.* 2017, 96(11), 2253–2255. DOI: 10.15199/62.2017.11.7.
- [9] Klem-Marciniak E. Technologia mikroelementowych chelatów EDDHA i EDDHSA do celów nawozowych [rozprawa doktorska]. Wrocław, Politechnika Wroclawska, 2020.
- [10] Klem-Marciniak E., Huculak-Mączka M., Hoffmann J., Hoffmann K., Badania stopnia skompleksowania jonów cynku przez wybrane czynniki chelatujące. *Przem. Chem.*, 2020, 99(8), 1218–1221. DOI: 10.15199/62.2020.8.21.

## Ciecze jonowe jako związki o budowie amfifilowej

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

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) są stosunkowo nowym zagadnieniem we współczesnej chemii. Jest to grupa związków, która dzięki swoim charakterystycznym właściwościom zyskała na popularności. Od prawie 20 lat rozwijane są nowe metody syntezy ILs i możliwości ich zastosowań. Cechą, która wyróżnia ciecze jonowe na tle innych związków organicznych, jest temperatura topnienia niższa niż 100°C [1, 2]. ILs są nietlne, a przez to bezpieczne zarówno dla środowiska, jak i ludzkiego zdrowia. Dodatkowo cechują się stabilnością w szerokim zakresie temperatur oraz napięć, mają zdolność rozpuszczania wielu substancji organicznych i nieorganicznych. Ciecze jonowe często nazywane są związkami projektowanymi, dzięki czemu mogą być wykorzystywane jako medium wielu syntez. Charakteryzują się odmienną kinetyką i termodynamiką prowadzonych procesów, przez co często obserwuje się poprawę parametrów prowadzonej reakcji. Ponadto ILs znajdują zastosowanie w inżynierii chemicznej, m.in. jako ekstrahenty związków organicznych i metali ciężkich. Wykorzystywane są także jako smary, wypełnienia kolumn chromatograficznych. Ciecze jonowe cieszą się dużym zainteresowaniem w elektrochemii ze względu na szerokie okno elektrochemiczne czy ze względu na swoją stabilność stosowane są również jako elektrolity w bateriach oraz ogniwach [1–3].

Ciecze jonowe stanowią szeroką grupę, w skład której wchodzi związek o budowie amfifilowej. Aktywne powierzchniowo ciecze jonowe (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs), zwane także surfaktantami, charakteryzują się asymetryczną strukturą cząsteczki. Jeden koniec cząsteczki ma budowę polarną, drugi niepolarną lub słabo polarną, najczęściej pochodzenia węglowodorowego. Skutkiem takiej budowy jest odmienne zachowanie się molekuly w stosunku do faz polarnych i niepolarnych. Część niepolarna otacza się cząsteczkami niepolarnymi, np. cząsteczkami substancji oleistych, unika natomiast sąsiedztwa cząsteczek polarnych, np. wody, stąd nazywana jest często ugrupowaniem hydrofobowym. Część polarna natomiast otacza się substancjami polarnymi, jak np. wodą, stąd nazywana jest ugrupowaniem hydrofilowym. Jedną z konsekwencji takiego zachowania jest adsorpcja cząstki amfifilowej na granicy faz, kolejną jest tworzenie struktur ciekłokrystalicznych lub tworzenie dużych agregatów molekularnych, czyli miceli [1, 4, 5].

Celem badań było określenie aktywności powierzchniowej w roztworach wodnych wybranych cieczy jonowych. Wpływ budowy analizowanych związków na ich aktywność powierzchniową określono na podstawie pomiarów przewodności elektrycznej. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono parametry: krytyczne stężenie micelowania (CMC), sprawność ( $pC_{20}$ ) i efektywność ( $\Pi_{CMC}$ ) obniżania napięcia międzyfazowego.

Uzyskane wyniki badań udowodniły, że analizowane związki można zaliczyć do cieczy jonowych o aktywności międzyfazowej. Ponadto wzrost stężenia cieczy jonowych w roztworach

---

\* 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.



wodnych prowadzi do skokowych zmian wielu parametrów fizykochemicznych powyżej punktu CMC.

## LITERATURA

- [1] Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J. Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids. *Tetrahedron*, 2014, 70, 4784–4789.
- [2] Pernak A.M. Zastosowanie cieczy jonowych w diagnostyce histopatologicznej wybranych nowotworów głowy i szyi [rozprawa doktorska]. Poznań, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, 2011.
- [3] Majewska E. Ciecze jonowe w procesach ekstrakcji metali i związków organicznych z produktów spożywczych. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2015, 1(98), 5–15.
- [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*. Rijeka, In.Tech., 2017, 97–155.
- [5] Pernak J. Synthesis and application of quaternary ammonium salts. *Technologia chemiczna na przełomie wieków*. Gliwice: Wydaw. Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, 2000.

## **Kopolimery bezwodnika maleinowego i (met)akrylanów modyfikowane składnikami pochodzenia naturalnego jako kompozycje klejowe do wytwarzania plastrów medycznych**

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

Plastry medyczne są wykorzystywane przede wszystkim do aplikacji na skórę, dlatego kleje stosowane do ich produkcji powinny się charakteryzować szczególnymi cechami. Ważne jest to, aby przyczepiały się do powierzchni po zastosowaniu jedynie nieznacznego nacisku i były z niej usuwane za pomocą niewielkiej siły, bez pozostawiania resztek kleju. Ponadto powinny dobrze przylegać do różnych rodzajów skóry (zarówno suchej, jak i wilgotnej), pozwalając jej oddychać. Dodatkowo w ich składzie nie powinny się znajdować nieprzereagowane monomery lub środki sieciujące, stabilizatory ani środki powierzchniowo czynne, które mogłyby powodować podrażnienia i uszkodzenia naskórka [1]. Składnikami kompozycji klejowych wykorzystywanych do produkcji plastrów medycznych są najczęściej kopolimery akrylanowe. Coraz częściej jednak zauważalny jest trend produkcji różnych materiałów, w tym także klejów samoprzylepnych, z udziałem składników pochodzenia naturalnego oraz w procesach bezpieczniejszych dla środowiska naturalnego (bez udziału rozpuszczalników, energooszczędnych).

W prezentowanej pracy przedstawiono spoiwa klejowe, które otrzymano na drodze fotoindukowanej polimeryzacji w masie monomerów akrylanowych (akrylanu butylu (BA), metakrylanu butylu (BMA)) i bezwodnika maleinowego (MAh) inicjowanej przez rozpad fotoinicjatora z grupy tlenków acylofosfiny (Omnirad TPO, IGM Resins), przy czym ich skład różnił się zawartości MAh (05; 1 lub 2 mole). Zastosowano bezwodnik maleinowy jako monomer ze względu na to, że jest podatny na reakcję polimeryzacji i różne modyfikacje, ponieważ posiada w swojej strukturze pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny, zawierający wiązanie podwójne i dwie grupy karbonylowe. Z literatury znane są zastosowania kopolimerów bezwodnika maleinowego i akrylanów, np. kopolimer z metakrylanem izobornylu (o dobrych właściwościach błonotwórczych, stosowany do produkcji kosmetyków do makijażu skóry i ust) [2]. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano syropy poliakrylanowe, które modyfikowano związkami pochodzenia naturalnego – alkoholami terpenowymi (geraniol, citronelol, eugenol, linalol oraz mentol). Zastosowanie wspomnianych związków reaktywnych miało na celu otwarcie pierścienia bezwodnika maleinowego, czyli estryfikację bezwodnika maleinowego znajdującego się w syropach poliakrylanowych w strukturze terpolimeru poli(akrylan butylu-co-metakrylan butylu-co-bezwodnik maleinowy) lub w formie wolnej (niezwiązanej), zwiększenie gęstości usieciowania filmów klejowych, a także uzyskanie właściwości adhezyjnych zbliżonych do wartości otrzymanych w trakcie badania komercyjnych plastrów samoprzylepnych (tj. adhezja w zakresie od 1 do 9 N/25 mm i kleistość od 0,5 do 4,8 N). Dodatkowo alkohole terpenowe stosowano ze względu na ich potencjalne działanie przeciwzapalne lub chłodzące (w przypadku mentolu),

---

\* Adres do korespondencji: Mateusz Weisbrodt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: mateusz.weisbrodt@zut.edu.pl.

a także przyjemny zapach. Otrzymane kompozycje klejowe sieciowano promieniowaniem UV o dawce od 0,5 do 22 J/cm<sup>2</sup>, aby utworzyć taśmy samoprzylepne. Na podstawie badań przeprowadzonych metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) stwierdzono, że w skład wytworzonych syropów poliakrylanowych wchodziły terpolimery poli(akrylan butylu-co-metakrylan butylu-co-bezwodnik maleinowy), zawierające ok. 12% bezwodnika maleinowego oraz ok. 40–48% (met)akrylanów. Pozostała część monomerów nie uległa kopolimeryzacji i pozostawała w syropach poliakrylanowych w formie wolnej (niezwiązanej). Ponadto nie wszystkie związki reaktywne dodawane do syropów poliakrylanowych reagowały w procesie estryfikacji z bezwodnikiem maleinowym. Najlepszą zdolność do reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego wykazał citronelol. Z kolei w trakcie pomiarów właściwości adhezyjnych filmów klejowych zaobserwowano zniszczenie kohezyjne próbek, świadczące o ich niskiej gęstości usieciowania spowodowanej niskimi ciężarami cząsteczkowymi polimerów uzyskanych na etapie fotopolimeryzacji w masie, obecnością w kompozycjach klejowych nieprzereagowanych monomerów (szczególnie bezwodnika maleinowego), związków reaktywnych (np. mentolu, linalolu) oraz produktów estryfikacji bezwodnika maleinowego.

Podsumowując, wykonane badania wykazały, że kopolimery monomerów (met)akrylanowych i bezwodnika maleinowego modyfikowane składnikami pochodzenia naturalnego pozwalają na wytworzenie filmów klejowych, potencjalnie mogących stanowić spoiwa w plastrach medycznych, co wymaga jednakże dokładniejszego zweryfikowania.

## LITERATURA

- [1] Czech Z., Kurzawa R. Acrylic pressure-sensitive adhesive for transdermal drug delivery systems. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106, 2398–2404.
- [2] Musa O.M. (red.). *Handbook of maleic anhydride based materials*. Bridgewater, Springer, 2016.

## Ocena możliwości wykorzystania surowców organicznych w procesie otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Substancje humusowe stanowią grupę naturalnych związków makromolekularnych, powstałych w wyniku rozkładu substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego [1–3]. Ich bogatym źródłem są surowce węglowe, szczególną uwagę poświęca się wykorzystaniu pokładów torfu, węgla brunatnych czy leonardyów jako potencjalnych surowców do ich otrzymywania [4]. Dzielą się ze względu na swoją rozpuszczalność na huminy, kwasy huminowe oraz kwasy fulwowe [5]. Kwasy fulwowe wykazują działanie przeciwzapalne i przeciwbiegunkowe [6]. Stabilizują florę jelitową, poprawiają funkcjonowanie układu odpornościowego zwierząt. Substancje humusowe wykazują również działanie przeciwwirusowe. Zwiększają odporność włókien kolagenowych oraz przyspieszają ich dojrzewanie na skutek wiązania się z nimi [7].

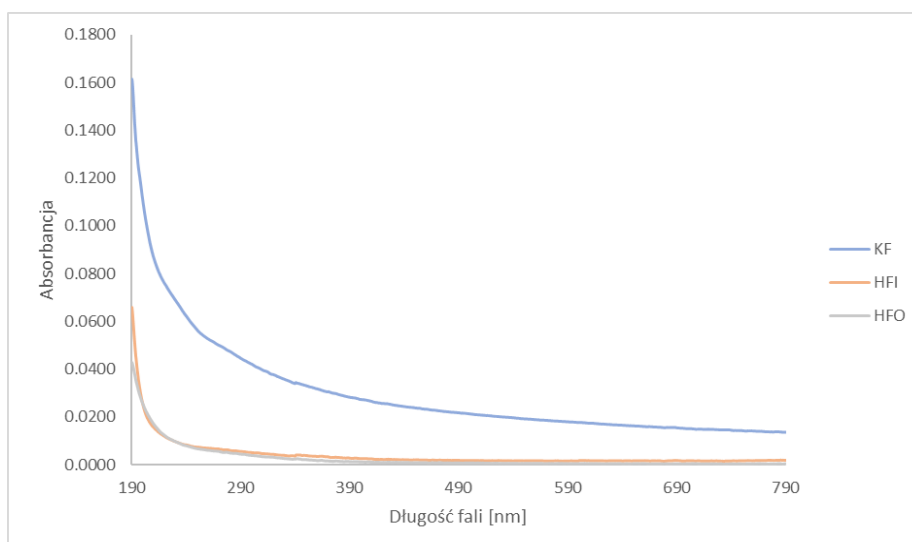
Celem badań było określenie możliwości wykorzystania zmodyfikowanych procedur ich ekstrakcji prowadzących do wytworzenia funkcjonalnych produktów humusowych, dedykowanych m.in. do zastosowań w rolnictwie, przemyśle farmaceutycznym czy żywnościowym [8]. Potencjał wykorzystania tej grupy związków w nowych gałęziach przemysłu wymaga zastosowania mniej agresywnych warunków ich pozyskiwania. W tym celu zaproponowano metodę ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami (ang. *ultrasound-assisted extraction*, UAE) z wykorzystaniem wody jako ekstrahenta. Opracowana metoda pozwala na otrzymanie frakcji kwasów fulwowych, które dzięki obecności w swojej strukturze molekularnej licznych grup funkcyjnych, m.in. karboksylowych i fenolowych, mają zdolność wiązania kationów mikroelementowych, co stanowi o przydatności tej grupy związków w kontekście wykorzystania ich jako komponentów nawozów czy suplementów diety.

Kwasy humusowe ekstrahowano z torfu, stosując ultradźwięki o mocy 200, 300 lub 400 mW/cm<sup>-2</sup>. Jako czynnik ekstrahujący wykorzystano 0,5-molowy NaOH lub wodę. Kwasy fulwowe (KF) rozdzielono na żywicy makroporowatej DAX-8 na frakcję hydrofilową (HFI) zawierającą rozpuszczone węglowodany, kwasy tłuszczowe, peptydy i inne substancje pochodzenia roślinnego oraz mikroorganiczno, także na hydrofobową (HFO), zawierającą właściwą frakcję kwasów fulwowych. Tę drugą wymywano z kolumny 0,1-molowym NaOH. Następnie wykonano widma UV-Vis dla 250-krotnie rozcieńczonych próbek o odczynie obojętnym.

Ocena jakościowa otrzymywanych frakcji jest możliwa m.in. poprzez poddanie ich analizie spektrofotometrycznej. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe widma UV-Vis dla hydrofobowej frakcji kwasów fulwowych, otrzymanej w procesie ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami, z wykorzystaniem wody jako ekstrahenta.

---

\* Adres do korespondencji: Dominik Nieweś, Politechnika Wroclawska, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska, e-mail: dominik.niewes@pwr.edu.pl.



Rys. 1. Przykładowe widma UV-Vis dla frakcji kwasów fulwowych, otrzymanych w procesie ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami z wykorzystaniem wody jako ekstrahenta

Widma frakcji hydrofobowej zawierają lokalne maksima absorpcji, zbliżone do tych obecnych we frakcji kwasów fulwowych przed zastosowaniem kolumny. Widma frakcji hydrofilowej są ich pozbawione. Zastosowanie żywicy DAX-8 pozwala na efektywne frakcjonowanie kwasów fulwowych. Otrzymane widma frakcji HFO i HFI są do siebie podobne, co świadczy o tym, że nawet dla procesu wspomaganego ultradźwiękami użycie wody jako ekstrahenta pozwala na otrzymanie kwasów fulwowych.

*Praca realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (K24W03D05), finansowana z subwencji MEN na naukę na rok 2021 nr 821110416.*

## LITERATURA

- [1] Hayes M.H., Clapp C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Sci.*, 2001, 166, 723–737.
- [2] Piper C., Jefferson B., Jarvis P. Development of a rapid fractionation tool for natural organic matter, Centre for water sciences. Cranfield, Cranfield University, 2010.
- [3] MacCarthy P. The principles of humic substances. *Soil Sci.*, 2001, 11, 738–751.
- [4] Huculak-Mączka M., Braun-Giwierska M., Nieweś D., Mulica M., Hoffmann J., Hoffmann K. Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania kwasów humusowych. *Proceedings of ECOPOle*, 2018, 12, 499–504.
- [5] Stevenson J.F. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. New York, John Wiley & Sons, 1982.
- [6] Qin Y., Zhang M., Dai W., Xiang C., Li B., Jia Q. Antidiarrhoeal mechanism study of fulvic acids based on molecular weight fractionation. *Fitoterapia*, 2019, 137.
- [7] Klöcking R., Helbig B. Medical aspects and applications of humic substances. *Biopolym. Online*, 2001, 3–16.
- [8] Ołędzki R., Hristova A. Bioactive components in functional products and their role in human nutrition. *Eng. Sci. Technol.*, 2017, 24, 40–61.

## Wpływ wielokrotnego sieciowania na właściwości akrylanowych klejów samoprzylepnych

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

Samoprzylepne kleje (PSA) są stosowane do wytwarzania różnorodnych materiałów, takich jak taśmy montażowe, etykiety, folie ochronne, taśmy maskujące, banery reklamowe, a także do produkcji szerokiego asortymentu samoprzylepnych produktów medycznych w postaci plastrów, bandaży, taśm operacyjnych oraz elektrod biomedycznych. Są również wykorzystywane do łączenia ze sobą różnych materiałów, takich jak metal, papier, tworzywa sztuczne, szkło, drewno czy skóra. Charakteryzuje je stały poziom adhezji oraz kohezji, a także doskonała odporność na starzenie, zarówno w temperaturze pokojowej, jak i podwyższonej. Wysokiej jakości kleje samoprzylepne wykazują dużą odporność wobec działania światła, tlenu i wilgoci [1, 2].

Kleje samoprzylepne to materiały na bazie polimerów odznaczają się następującymi właściwościami:

- charakteryzują się przyczepnością (adhezją) do niemal każdej powierzchni w temperaturze pokojowej, już przy niewielkim nacisku,
- nie zmieniają swoich właściwości fizycznych podczas łączenia dwóch powierzchni,
- podczas procesu sklejanego nie zachodzi żadna reakcja chemiczna.

Najważniejszymi właściwościami cechującymi materiały samoprzylepne są [3]:

1. Kleistość – lepność warstwy samoprzylepnej bez nacisku.
2. Adhezja – przyczepność warstwy samoprzylepnej bez podłoża pod określonym naciskiem.
3. Kohezja – wytrzymałość mechaniczna warstwy samoprzylepnej kleju.
4. Skurcz – zmiana wymiarów warstwy samoprzylepnej po usieciowaniu.

Siła wiązania kleju samoprzylepnego i trwałość połączenia klejowego zależą zarówno od przyczepności kleju do łączonych podłoży, jak i od wewnętrznej wytrzymałości kleju, czyli od spójności. PSA jest generalnie formułowany z polimeru bazowego jako składnika determinującego kohezję, a także z lepkich żywic i plastyfikatorów jako składników determinujących przyczepność i opcjonalnie z dalszych adiuwantów jako substancji do rozwijania określonych właściwości [4].

Termin „adhezja” odnosi się do przywierania kompozycji klejowej do powierzchni jednego lub większej liczby podłoży. Termin „kohezja” dotyczy wewnętrznej wytrzymałości kompozycji kleju, tj. oddziaływań między cząsteczkami kleju.

Kleje akrylowe mają niską przyczepność początkową i potrzebują więcej czasu na utwalenie. Są niewrażliwe na wilgoć, bardzo odporne na ozon oraz promieniowanie UV, a przy tym

---

\* Adres do korespondencji: Karolina Mozelewska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych, 70-322 Szczecin, Polska, ul. Pułaskiego 10, e-mail: karolina\_mozelewska@zut.edu.pl.

mają też inne zalety: akrylowa taśma samoprzylepna jest wysoce przezroczysta, dlatego stosuje się ją m.in. do łączenia szkła lub przezroczystego tworzywa sztucznego. Nie żółknie ze względu na wysoką odporność na starzenie. Jest też niezwykle odporna na temperatury i dlatego stanowi najlepsze rozwiązanie w przypadku długoterminowych zastosowań na zewnątrz. Osiąga doskonałą przyczepność i dobrą odporność na odrywanie na podłożach polarnych, tj. podłożach o wysokiej energii powierzchniowej, takich jak polichlorek winylu (PVC), poliester (PET), aluminium lub stal. Dzięki swoim właściwościom taśmy samoprzylepne z klejem akrylowym stanowią doskonały wybór w przypadku zastosowań wymagających trwałości i wytrzymałości. Na przykład do mocowania części w nowych samochodach, montażu modułów fotowoltaicznych na panelach, umieszczania magnesów w silnikach elektrycznych, tworzenia mebli z metalu i szkła lub utrzymywania modułów elewacji na swoim miejscu [5, 6].

Sieciowanie klejów samoprzylepnych to proces, który ma bardzo duży wpływ na ich właściwości i zastosowanie. Jedną z najbardziej skutecznych technik sieciowania jest sieciowanie promieniowaniem ultrafioletowym. W niniejszej pracy zbadano wpływ wielokrotnego usieciowania kleju na jego właściwości samoprzylepne, biorąc pod uwagę różną grubość kleju, dawkę promieniowania UV oraz rodzaj zastosowanych źródeł UV.

Wszystkie badane taśmy charakteryzowały się dobrymi właściwościami samoprzylepnymi. Jednak najwyższe wartości kohezji uzyskano, sieciując filmy klejowe pod lampą o niższym natężeniu UV (lampa UV-SPOT), natomiast najwyższe parametry adhezji i kleistości przy sieciowaniu folii pod lampą o wyższym natężeniu promieniowania (lampa UV-Aktiprint). W pracy wykazano również, że dla uzyskania najlepszych właściwości kleju PSA preferowane jest sieciowanie jednorazowe wyższą dawką promieniowania UV w porównaniu z sieciowaniem wielokrotnym, pomimo tej samej całkowitej dawki UV, a także przy zastosowaniu kleju o większej gramaturze w celu uzyskania najwyższej adhezji, kohezji i kleistości.

## LITERATURA

- [1] Dahlquist C.A. Creep. W: Satas D. (ed). Handbook of pressure-sensitive adhesive technology. Third Edition. Warwick, Satas & Associates, 1999.
- [2] Czech Z., Wesółowska M., Butwin A. Solvent-borne but water-soluble. Eur. Coating J. 2008, 4, 46–49.
- [3] Mirski Z., Piwowarczyk T. Historia klejenia – od prehistorii do dzisiaj. Prz. Spawalnictwa, 2008, 8, 3–11.
- [4] Silva L., Öchsner A., Adams R. Handbook of adhesion technology. Cham, Springer, 2011.
- [5] Czech Z., Bartkowiak M., Mozelewska K. Influence of unsaturated photoinitiators on acrylic pressure-sensitive adhesive properties. Int. J. Adhesion Adhes, 2021, 107.
- [6] Lee J.G., Shim G.S., Park J.W., Kim H.J., Han K.Y. Kinetic and mechanical properties of dual curable adhesives for display bonding process. Int. J. Adhesion Adhes, 2016, 70, 249–259.

## Szeregi homologiczne cieczy jonowych III generacji zawierających aniony fenoksykarboksylanowe

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

Cieczami jonowymi nazywa się związki chemiczne organiczne o budowie jonowej. W temperaturze poniżej 100°C związki te są cieczami, co wyróżnia je spośród innych związków jonowych, będących najczęściej krystalicznymi ciałami stałymi [1]. Głównymi zaletami cieczy jonowych są niska lotność, stabilność termiczna oraz bardzo szeroki zakres temperatur ich występowania w stanie ciekłym [2]. W 2007 r. usystematyzowano zgromadzony zasób wiedzy na temat cieczy jonowych i podzielono ciecze jonowe na trzy generacje [3].

Pierwsza generacja to sole organiczne o możliwych do zaprojektowania unikatowych właściwościach fizycznych. Za pomocą odpowiedniej kombinacji kation-anion można sterować temperaturą topnienia, gęstością, lepkością, stabilnością termiczną, przewodnictwem czy też hydrofobowością związku. Druga generacja powstała poprzez połączenie właściwości fizycznych z chemicznymi. W ten sposób mamy dodatkowy wpływ na takie parametry, jak: reaktywność chemiczna, chiralność, palność, solwatacja, okno elektrochemiczne czy wielkość strumienia energii podczas rozkładu. Trzecia generacja cieczy jonowych skupia się na związkach, które oprócz dobranych właściwości fizycznych i chemicznych odznaczają się aktywnością biologiczną. Do biologicznych własności można m.in. zaliczyć aktywność przeciwdrobnoustrojową wobec bakterii i grzybów czy też właściwości farmakologiczne [3, 4].

W toku badań zsyntezowano i scharakteryzowano dwa szeregi homologiczne cieczy jonowych III generacji zawierających kationy 1-alkilo-1-metylopiperydyniowe oraz aniony 4-chloro-2-metylofenoksybutanianowy (MCPB) oraz 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowy (2,4-DP). Ciecze jonowe zostały otrzymane w 3 etapach – pierwszy polegał na otrzymaniu prekursorów (bromków 1-alkilo-1-metylopiperydyniowych) w reakcji czwartorzędowania prowadzonej w acetonitrylu. Wydajność dla tego etapu mieściła się w przedziale ok. 80–95%. Drugi etap polegał na syntezie produktów pośrednich – wodorotlenków 1-alkilo-1-metylopiperydyniowych, które w trzecim etapie zubożono w reaktorze Mettler Toledo EasyMax za pomocą odpowiednich fenoksykwasów.

W drugim oraz trzecim etapie syntezy zamiast wody zastosowano środowisko alkoholowe, co znacząco ułatwiło proces odparowania rozpuszczalnika, szczególnie w przypadku związków zawierających długie podstawniki alkilowe. Ciecze jonowe z anionami MCPB oraz 2,4-DP otrzymano z wysokimi wydajnościami, które mieściły się w zakresie 91–98%. Długość podstawnika alkilowego oraz budowa anionu miały wpływ na postać produktów w temperaturze pokojowej – większość związków była cieczami charakteryzującymi się wysoką lepkością, co pozwala je zakwalifikować jako ciecze jonowe.

---

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



Po potwierdzeniu struktur otrzymanych cieczy jonowych wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne, takie jak rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach, gęstość oraz lepkość. Stwierdzono, że otrzymane cieczy jonowe są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej polarności, takich jak metanol czy DMSO. Natomiast struktura anionu miała decydujący wpływ na rozpuszczalność w wodzie – związki z anionem MCPB były dobrze rozpuszczalne, podczas gdy z 2,4-DP okazały się nierozpuszczalne. Żaden ze związków nie rozpuścił się w najmniej polarnym rozpuszczalniku – heksanie, natomiast w toluenie i chloroformie większość produktów okazała się dobrze rozpuszczalna.

W temperaturze 20°C gęstość otrzymanych cieczy jonowych była wyższa od wody i mieściła się w przedziale 1,06–1,11 g/cm<sup>3</sup> dla cieczy jonowych z anionem MCPB oraz 1,14–1,19 g/cm<sup>3</sup> dla cieczy jonowych z anionem 2,4-DP. Co ciekawe, wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego bądź wzrostem temperatury parametr ten malał dla wszystkich analizowanych produktów, co jest zgodne z danymi literaturowymi i wynika ze wzrostu objętości molowej analizowanych cząsteczek.

W temperaturze pokojowej wartości lepkości zsyntezowanych produktów z anionem MCPB mieściły się w przedziale 1,7–13 Pa·s, natomiast parametr ten był znacznie wyższy dla produktów z anionem 2,4-DP (92–250 Pa·s). Oznacza to, że obecność dodatkowego atomu chloru w pierścieniu w miejsce grupy metylowej prowadzi do wzrostu oddziaływań międzycząsteczkowych, które w głównej mierze decydują o wartości tego parametru.

Wyniki aktywności biologicznej przeprowadzone w warunkach szklarniowych pozwoliły potwierdzić, że aktywność herbicydowa pochodząca od obu anionów zostaje zachowana. Uzyskane produkty można zatem zaliczyć do cieczy jonowych III generacji, wykazujących aktywność chwastobójczą. Największą efektywnością charakteryzowały się związki o długości łańcucha odpowiednio C<sub>10</sub> dla produktów z anionem MCPB oraz C<sub>12</sub> dla produktów z anionem 2,4-DP. Oznacza to, że koncepcja szeregów homologicznych okazuje się bardzo skuteczna w poszukiwaniach cieczy jonowych III generacji, posiadających pożądane właściwości fizykochemiczne przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej aktywności biologicznej.

*Badania zostały częściowo sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki*

## LITERATURA

- [1] Rogers R.D., Seddon K.R. Ionic liquids – solvents of the future? *Science*, 2003, 302, 792–793.
- [2] Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 123–150.
- [3] Hough W.L., Smiglak M., Rodríguez H., Swatoski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J. E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.*, 2007, 31, 1429–1436.
- [4] Kudłak B., Owczarek K., Namieśnik J. Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents – a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, 22, 11975–11992.

## Fotoreaktywne biokompozycje lakierowe na bazie akrylanu epoksydowanego oleju sojowego

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Biosurowce stanowią ważną alternatywę dla surowców syntetycznych, m.in. z uwagi na ich dobre właściwości fizykochemiczne oraz stosunkowo niskie koszty otrzymywania, a także dlatego, że często pozyskiwane są z zasobów odnawialnych lub w wyniku przetwarzania odpadów roślinnych [1]. Przykładem zasobów odnawialnych stosowanych do produkcji fotoreaktywnych biosurowców są oleje roślinne. Zazwyczaj wymagają wstępnej obróbki chemicznej, w wyniku której możliwe jest uzyskanie materiałów biologicznych, mogących w przyszłości zastąpić surowce pochodzenia petrochemicznego. Szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się akrylowane oleje roślinne i ich pochodne, które mają zastosowanie w „zielonych” fotoutwardzalnych polimerach, głównie ze względu na szereg technicznych i komercyjnych korzyści [2, 3, 4].

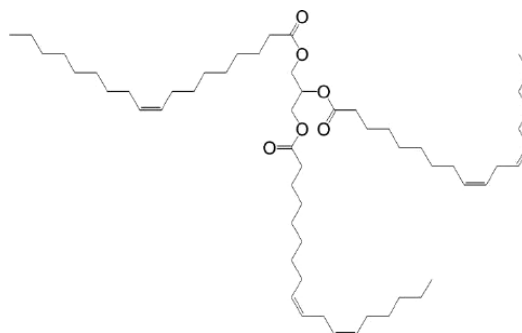
Obecnie w technologii UV zastosowanie znajdują pierwsze fotoreaktywne biooligomery. Firmy Allnex czy Arkema mają w swojej ofercie oligomery i monomery pochodzenia naturalnego. Od niedawna są to akrylany, metakrylany oraz akrylowane i epoksydowane oleje.

Jedną z najchętniej stosowanych substancji pochodzenia naturalnego do syntezy fotoreaktywnych biosurowców jest olej sojowy (rys. 1), który wytwarza się przez tłoczenie ziaren soi zwyczajnej. Schematyczne przedstawienie struktury oleju sojowego widoczne jest na rysunku 1. Olej sojowy poddaje najczęściej procesom epoksydacji i już w tej postaci może być stosowany jako oligomer [3, 4]. Jednak w celu poprawy właściwości fizykochemicznych i zwiększenia reaktywności w obecności promieniowania UV oligomer ten jest często dalej modyfikowany przy pomocy czynnika akrylującego. Akrylan epoksydowanego oleju sojowego (AESO) można otrzymać z epoksydowanego oleju sojowego (ESO), poprzez akrylowanie przy pomocy akrylanu 2-hydroksyetylu z użyciem  $\text{HBF}_4$  jako katalizatora reakcji. Schemat reakcji akrylowania przedstawiono na rysunku 2. AESO jest obecnie jednym z najczęściej stosowanych biokomponentów w technologii UV [3, 5].

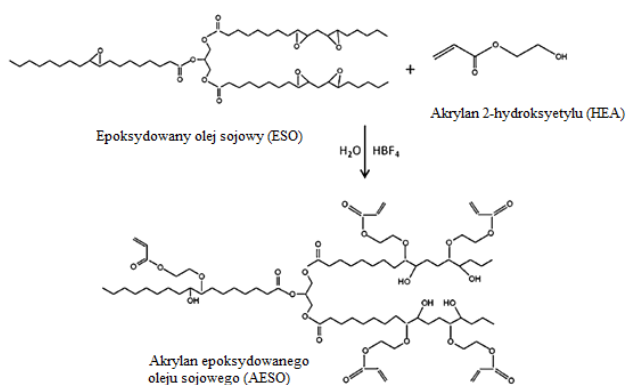
Dodatek biokomponentów wpływa pozytywnie na właściwości otrzymywanych produktów polimerowych, takich jak np. twardość, adhezja czy elastyczność. Stosowanie ich w zastępstwie produktów pochodzenia petrochemicznego ma szansę zrewolucjonizować wiele gałęzi przemysłu [2, 4].

---

\* Adres do korespondencji: Małgorzata Nowak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: nowak.malgorzata@zut.edu.pl.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie struktury oleju sojowego [5]



Rys. 2. Schemat syntezy akrylanu epoksydowanego oleju sojowego [3]

W ramach realizowanej przeze mnie pracy doktorskiej przygotowałam serię kompozycji bazujących na akrylanie epoksydowanego oleju sojowego (AESO) z fotoinicjatorami rodnikowymi I rodzaju. Powłokę lakierową otrzymałam w wyniku reakcji polimeryzacji i fotosieciowania następujących komponentów: oligomerów (met)akrylanowych, biokomponentu w postaci oligomeru akrylanowego epoksydowanego oleju sojowego oraz monomerów (met)akrylanowych i fotoinicjatora rodnikowego. Otrzymane powłoki lakierowe utwardzone zostały pod lampami UV-A o różnym natężeniu promieniowania.

## LITERATURA

- [1] Zhang Ch., Garrison T.F., Madbouly S.A., Kessler M.R. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Prog. Polym. Sci.*, 2017, 71, 91–143.
- [2] Dai J., Ma S., Wu Y., Zhu J., Liu X. Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings, *Prog. Org. Coat.*, 2015, 87, 49–54.
- [3] Rengasamy S., Mannari V. Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties, *Prog. Org. Coat.*, 2013, 76, 78–85.
- [4] Liu R., Luo J., Ariyasivam S., Liu X., Chen Z. High biocontent natural plant oil based UV-curable branched oligomers. *Prog. Org. Coat.*, 2017, 105, 143–148.
- [5] Petrović Z.S. Polyurethanes from vegetable oils. *Polym. Rev.*, 2008, 48, 109–155.

## Wpływ pola elektromagnetycznego na procesy oczyszczania wody z zastosowaniem katalizatorów tytanowych modyfikowanych platyną

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Jednym z głównych efektów wzrostu ludności na świecie jest wzrost popytu na wodę pitną (przewyższona podaż per capita). Z tego powodu zanieczyszczenia wód nie tylko wpływają na środowisko, ale również mają ogromny wpływ na zdrowie ludzi i produkcję żywności. Z danych Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) wynika, że zła sanitacja wody odpowiada za 80% chorób w krajach rozwijających (10% w skali globalnej). To właśnie dlatego czystość mikrobiologiczna wody powinna stać się również priorytetem w poszukiwaniach tanich i efektywnych technologii jej oczyszczania. W ostatnich latach nastąpiła intensyfikacja badań zmierzających do opracowania nowych, ekologicznych metod pozwalających na zwiększenie bezpieczeństwa mikrobiologicznego wody pitnej w wyniku skutecznej eliminacji drobnoustrojów. Wydaje się, że warunki ten spełniają procesy zaawansowanego utleniania AOP, polegające na generowaniu *in situ* wysoko reaktywnych form tlenu ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), które powodują utlenianie zanieczyszczeń organicznych i patogennych mikroorganizmów. Jedną z najbardziej obiecujących metod wydaje się fotokataliza heterogeniczna z użyciem ditlenku tytanu jako fotokatalizatora. Kolejnym rozwiązaniem jest technologia magnetycznego uzdatniania wody (ang. *magnetic water treatment*, MWT), polegająca na wykorzystaniu zwiększonej separacji i adsorpcji cząstek lub materiałów o właściwościach magnetycznych w stacjonarnym (SPM), oscylacyjnym (OPM) i pulsacyjnym polu magnetycznym (PPM) oraz wirującym polu magnetycznym (WPM) [1]. Połączenie obu metod dotychczas nie było badane. Celem pracy były badania wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na właściwości antybakteryjne ditlenku tytanu.

Eksperymenty zostały przeprowadzone w samodzielnie zaprojektowanym i zbudowanym reaktorze z generatorem WPM. W doświadczeniach zastosowano dwa referencyjne szczepy bakterii: Gram ujemne *Escherichia coli* K12 (ATCC 29425) oraz Gram dodatnie *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461). Wykonano serię eksperymentów z zastosowaniem fotokatalizatorów, których właściwości fizykochemiczne zamieszczono w tabeli 1. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wirujące pole magnetyczne nie spowodowało znacznej zmiany w liczbie bakterii należących do obu szczepów. Nie potwierdzają tego wyniki otrzymane przez inne zespoły badawcze [2, 3]. Zastosowanie bazowego fotokatalizatora HomoP25 oraz WPM wywołało efekt pełnej dezynfekcji po 5 godzinach prowadzenia procesu w przypadku bakterii *E. coli*. Liczba Gram dodatnich bakterii *S. epidermidis* uległa zmniejszeniu o dwa logarytmy. Najlepsze właściwości przeciwdrobnoustrojowe posiadał fotokatalizator 0.5Pt-HomoP25-O2. Dezaktywacja bakterii nastąpiła już po 2 godzinach prowadzenia procesu wspomaganego działaniem wirującego pola magnetycznego. Żaden z zastosowanych fotokatalizatorów nie wykazał właściwości toksycznych wobec zastosowanych szczepów bakteryjnych.

---

\* Adres do korespondencji, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: po43902@zut.edu.pl.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne zastosowanych fotokatalizatorów

Nazwa	XRD						BET	
	kompozycja krystalitów [%wag.]		rozmiar krystalitu [nm]				średnica cząstki fotokatalizatora [nm]	SSA [m <sup>2</sup> /g]
	anataz	rutyl	anataz	rutyl	Pt	PtOx		
HomoP25	77,0	13,8	25,3	39,6	–	–	119,1	52,0
0.5Pt-HomoP25-O2					6,1	1,5	–	–

## LITERATURA

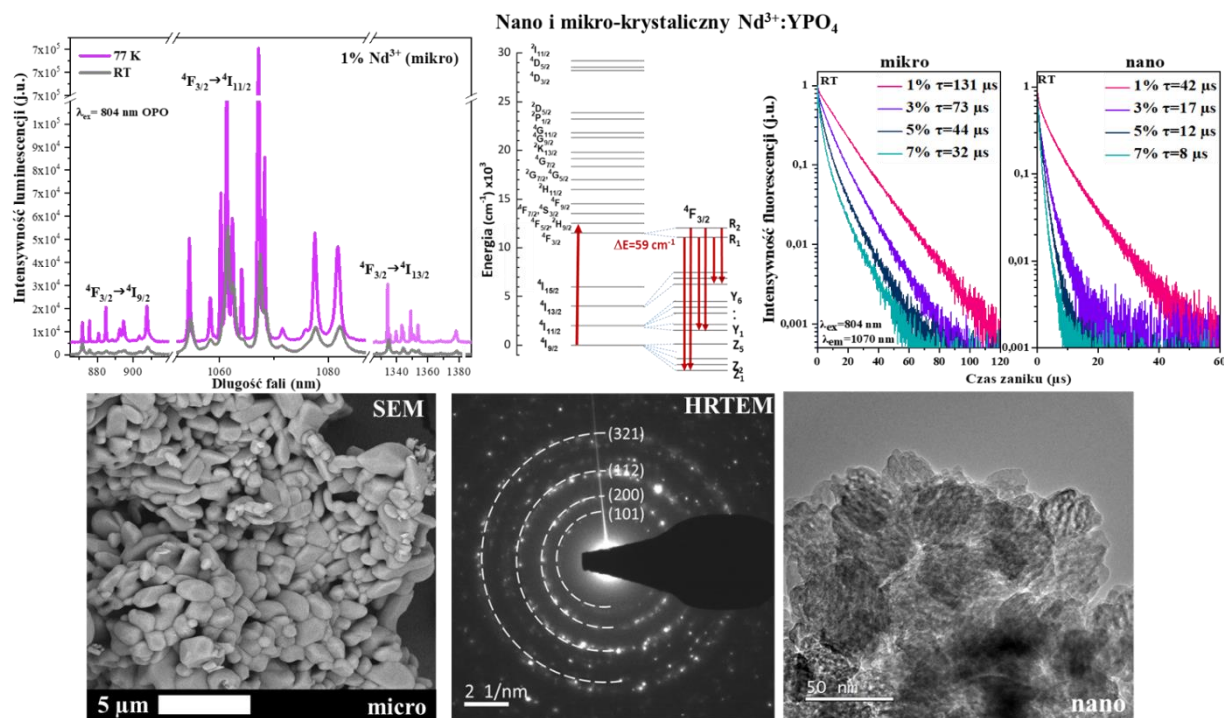
- [1] Curry R.D., McDonald K.F., Clevenger T.E., Nichols L.M. Microbial inactivation in water using pulsed electric fields and magnetic pulse compressor technology. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 2006, 34(4), 1386–1393.
- [2] Konopacki M., Rakoczy R. The analysis of rotating magnetic field as a trigger of Gram-positive and Gram-negative bacteria growth. *Biochem. Eng. J.*, 2019, 141, 25–267.
- [3] Junka A.F., Rakoczy R., Szymczyk P., Bartoszewicz M., Sedghizadeh P.P, Fijałkowski K. Application of rotating magnetic fields increase the activity of antimicrobials against wound biofilm pathogens. *Sci. Rep.*, 2018, 8, 167.

## Struktura oraz właściwości spektroskopowe aktywowanych jonem Nd<sup>3+</sup> ortofosforanów typu YPO<sub>4</sub> w formie nano- i mikrokryształicznej.

<sup>1</sup> Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

<sup>2</sup> Université Claude Bernard Lyon 1, Institute Lumière Matière (ILM)

Charakteryzujące się wyjątkowymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi ortofosforany okazały się doskonałymi sieciami macierzystymi dla jonów lantanowców. Dlatego też od wielu lat cieszą się ogromnym zainteresowaniem badaczy na całym świecie. Jednak pomimo że istnieje ogromna liczba prac poświęconych tej grupie związków aktywowanych różnymi jonami ziem rzadkich, liczba publikacji poświęconych badaniom struktury i właściwości jonu Nd<sup>3+</sup> osadzonego w YPO<sub>4</sub> jest niewielka, a pewne zjawiska spektroskopowe nadal pozostają niewyjaśnione.



Rys. 1. Widma emisji oraz krzywe czasów zaniku stanu wzbudzonego  $4F_{3/2}$  jonu Nd<sup>3+</sup> w matrycy YPO<sub>4</sub> dla materiałów proszkowych w formie mikro- i nanokryształicznej oraz ich morfologia zbadana technikami TEM i SEM

Głównym celem niniejszych badań było przeanalizowanie wpływu metody syntezy na właściwości strukturalne i spektroskopowe ortofosforanu itru aktywowanego jonem Nd<sup>3+</sup>. Stosując dwie metody syntezy, tj. reakcję w ciele stałym oraz współstrącania, otrzymano odpowiednio

\* Adres do korespondencji: Jakub PawłóW, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-838 Wrocław, Polska, e-mail: jakub.pawlow1@gmail.com

materiały mikrokryształiczne o rozmiarach ziaren od 800 nm do 3  $\mu\text{m}$ , jak również nanokryształiczne o rozmiarach ziaren rzędu 20–40 nm. Otrzymano materiały czyste fazowo. Za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (PXRD) oraz skaningowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM i HRTEM) przeanalizowano morfologię otrzymanych materiałów oraz ich czystość fazową.

Ze względu na zbliżone wartości promienia jonowego dla  $\text{Y}^{3+}$  (1,019 Å) oraz  $\text{Nd}^{3+}$  (1,109 Å, l.k. 8), istotnym aspektem badań była analiza substytucji jonów itru w matrycy ortofosforanowej jonami neodymu. W tych badaniach bardzo pomocna była rola jonu  $\text{Nd}^{3+}$  jako sondy strukturalnej, w celu określenia liczby nieekwiwalentnych pozycji krystalograficznych jonu  $\text{Nd}^{3+}$  w matrycy. Właściwości spektroskopowe zbadano przy użyciu wysokorozdzielczych technik, takich jak niskotemperaturowa spektroskopia absorpcyjna w temperaturze 4,2 K oraz selektywnie wzbudzana spektroskopia emisyjna w 77 K, biorąc pod uwagę rolę jonu domieszki.

Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono rozszczepienie poziomu emitującego jonu  $\text{Nd}^{3+} \ ^4\text{F}_{3/2}$  ( $\Delta E = 59 \text{ cm}^{-1}$ ) oraz zaproponowano schemat poziomów energetycznych. Ponadto zaobserwowano dość nietypowe dla jonu  $\text{Nd}^{3+}$  czasy zaników luminescencji w niskiej temperaturze [1].

*Badania zostały wykonane w ramach grantu NCN HARMONIA 9 nr UMO-2017/26/M/ST5/00563.*

## LITERATURA

- [1] Pawłów J., Prokop K.A., Guzik M., Guyot Y., Boulon G., Cybińska J. Nano/micro powders of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{YPO}_4$  and  $\text{LuPO}_4$  under structural and spectroscopic studies. An abnormal temporal behavior of f-f photoluminescence. *J. Lumin.* DOI:10.1016/j.jlumin.2021.117997

## **Środki przeciwbrylające do nawozów azotowych: właściwości, zastosowanie oraz metodyka badań**

Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

Zjawisko zbrylania nawozów jest jednym z podstawowych problemów występujących podczas stosowania oraz przechowywania nawozów sztucznych. Istotą zbrylania jest powstawanie połączeń między granulami nawozowymi wskutek czynników fizycznych oraz chemicznych. Za występowanie tego zjawiska w nawozach saletrzanych w dużej mierze odpowiedzialne są właściwości azotanu amonu. Dzięki właściwościom higroskopijnym azotanu amonu pochłania wilgoć z powietrza, która warunkuje występowanie zjawiska zbrylania granulek nawozu. Woda nieodprowadzona ze stopu AN w procesie produkcji oraz pochłonięta z powietrza w trakcie przechowywania przyczynia się do występowania zjawisk fizycznych oraz chemicznych będących powodem zbrylania. Obecność wody w nawozie umożliwia utworzenie się cienkiej warstwy nasyconego roztworu na powierzchni granulek. Stężenie azotanu amonu w tym roztworze zależne jest od warunków fizycznych, których zmiany skutkują krystalizowaniem azotanu amonu na powierzchni granulek. Wskutek oddziaływania napięcia powierzchniowego roztwór dociera do powierzchni styku granulek, gdzie po krystalizacji następuje utworzenie „mostków krystalicznych” powodujących trwałe złączenie granulek [1, 2].

W celu zapobiegania zbrylaniu się nawozów opartych na azotanie amonu wykorzystywanych jest kilka metod, m.in.: minimalizacja wody zawartej w stopie podczas produkcji, stosowanie dodatków do stopu pochłaniających wilgoć, kontrola rozmiaru i kształtu granulek, stosowanie środków przeciwbrylających oraz przechowywanie nawozu w warunkach izotermicznych i stałej wilgotności względnej o wartości poniżej wilgotności krytycznej. Spośród wymienionych metod pierwsze cztery są powszechnie stosowane. Ostatnia metoda jest skuteczna, ale trudna w realizacji oraz nieuzasadniona ekonomicznie w przypadku końcowego odbiorcy. Stosowanie środków przeciwbrylających jest najprostszą z wymienionych metod, zapewniającą pożądaną skuteczność [3, 4].

Pierwotnie jako środki przeciwbrylające do nawozów sztucznych stosowano pudry obojętne, jak: ziemia krzemkowa, glina kaolinowa oraz talk. Ich działanie polega głównie na tworzeniu bariery mechanicznej oraz dezaktywacji roztworów powstających na powierzchni granulek. Antyzbrylacze tego typu nie są obecnie stosowane ze względu na trudności operacyjne, w szczególności problemy związane z pyleniem podczas magazynowania, transportu i użytkowania [4, 5].

Współczesne antyzbrylacze różnią się przede wszystkim mechanizmem działania. W zależności od składu wykazują działanie barierowe przed wilgocią, wpływają na procesy zarodkowania i krystalizacji, modyfikowanie wytrzymałości tworzących się wiązań, zmianę napięcia powierzchniowego i inne. Antyzbrylacze występują najczęściej w postaci stałych lub półstałych

---

\* Adres do korespondencji: Aleksandra Tyc, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: aleksandra.tyc@pwr.edu.pl.



wosków pochodzących z ropy naftowej, pełniących funkcje bazy i bariery hydrofobowej. Drugą część formułacji stanowią dodatki pełniące funkcję składników aktywnych. W formułacjach jako dodatki stosowane są najczęściej aminy alifatyczne różnej rzędowości, środki powierzchniowo czynne, kwasy tłuszczowe oraz ich sole i estry, mydła, alkohole tłuszczowe i inne. Najpopularniejszymi dodatkami są aminy tłuszczowe oraz środki powierzchniowo czynne. Aminy tłuszczowe są jednymi z najpopularniejszych dodatków stosowanych w formułacjach antyzbrylaczy. Wykazują one działanie obniżające energię międzyfazową powierzchni kryształów i roztworu, prowadząc tym samym do blokowania zarodków krystalicznych. Środki powierzchniowo czynne minimalizują przemieszczanie się roztworu w miejsca styku granul, dzięki czemu utrudniają tworzenie się mostków krystalicznych w tych miejscach [3].

Przeprowadzono badania higroskopijności oraz zbrylania próbek nawozów pokrytych antyzbrylaczymi. Badanie higroskopijności przeprowadzono w eksykatorach zawierających roztwór kontrolujący wewnątrz wilgotność względną, które umieszczono w termostатовanym pomieszczeniu. Jako czynnik kontrolujący wilgotność względną użyto kwas siarkowy. Na dnie pięciu eksykatorów umieszczono roztwór kwasu siarkowego o zadanym stężeniu. W każdym kolejnym eksykatorze umieszczono roztwór o większym stężeniu, zapewniając tym samym utrzymanie w eksykatorach wilgotności względnych kolejno: 45%, 50%, 55%, 60% i 65%. Zważone próbki nawozów granulowanych umieszczono w naczynkach wagowych i następnie zamknięto w przygotowanych eksykatorach. Przez 5 dni dokonywano pomiaru masy każdej próbki w odstępach 24-godzinnych. Badanie tendencji do zbrylania polega na umieszczeniu określonej masy nawozu w termostатовanej komorze aparatu, obciążeniu próbek i kolejno poddaniu cyklicznym zmianom temperatury pomiędzy 20°C i 50°C. Okres między inicjacjami zmian temperatury ustanowiono na 2 h, w celu umożliwienia osiągnięcia żądanej temperatury w całej objętości próbki. Proces prowadzony jest przez określoną liczbę cykli, najczęściej zapewniającą zbrylenie próbki. Po wykonaniu żądanej liczby cykli i wychłodzeniu próbka jest wyjmowana z komory aparatu i następnie przy pomocy twardościomierza przeprowadza się pomiar tendencji do zbrylania. Na podstawie uzyskanych wartości sił możliwe jest porównanie stopnia zbrylenia badanych próbek.

*Praca realizowana w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Politechniki Wrocławskiej (K24W03D05), finansowana z subwencji MEN na naukę na rok 2021 nr 821110416.*

## LITERATURA

- [1] Kolaczowski A. Samorzutne zbrylanie się saletry amonowej. *Wiad. Chem.*, 1978.
- [2] Tyc A., Hoffmann J., Biskupski A. Antyzbrylacze do nawozów saletrzanych. Cz. 1, Zjawisko zbrylania. *Prz. Chem.*, 2019, 1, 117–122.
- [3] Tyc A., Hoffmann J., Biskupski A. Antyzbrylacze do nawozów saletrzanych. Cz. 2, Produkty handlowe. Zjawisko zbrylania. *Prz. Chem.* 2019, 98(6), 948–952.
- [4] Rutland D.W. Fertilizer caking: Mechanisms, influential factors, and methods of prevention. *Fert. Res.*, 1991, 30, 99–114.
- [5] Li H. Design of amphiphilic anti-caking systems for solid particles [rozprawa doktorska]. Wittenberg, Universität Halle, 2009.

Kacper A. PROKOP\*<sup>1</sup>, Małgorzata GUZIK<sup>1,2</sup>, Yannick GUYOT<sup>3</sup>, Georges BOULON<sup>3</sup>,  
Magdalena WILK-KOZUBEK<sup>3</sup>, Marcin SOBCZYK<sup>2</sup>, Anja-Verena MUDRING<sup>4</sup>,  
Joanna CYBIŃSKA<sup>1,2</sup>

## Użycie cieczy jonowych do wytworzenia nanorozmiarowych materiałów optycznych na bazie LuPO<sub>4</sub> domieszkowanego jonami Nd<sup>3+</sup>

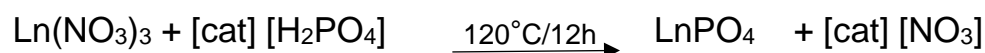
<sup>1</sup> Uniwersytet Claude'a Bernarda Lyon1, Institut Lumière Matière (ILM)

<sup>2</sup> Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii

<sup>3</sup> Sieć Badawcza LUKASIEWICZ PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii

<sup>4</sup> Uniwersytet Sztokholmski, Wydział Chemii Materiałowej i Środowiska

Celem badań było otrzymanie nanorozmiarowego LuPO<sub>4</sub> domieszkowanego jonami Nd<sup>3+</sup> (0,5–15 mol%) krystalizującego w układzie tetragonalnym typu cyrkonu (g.p. *I4<sub>1</sub>/amd*). Do syntezy użyto azotanów lantanowców oraz ciecz jonową (cholina<sup>+</sup>, diwodorooortofosforan) jako stabilizatora reakcji *in situ* oraz donora grupy fosforanowej. Nanomateriały otrzymano z użyciem metod: hydrotermalnej oraz mikrofalowej, które są szybkie i dają dobrze wykrystalizowane produkty. Reakcje przebiegają zgodnie ze schematem:



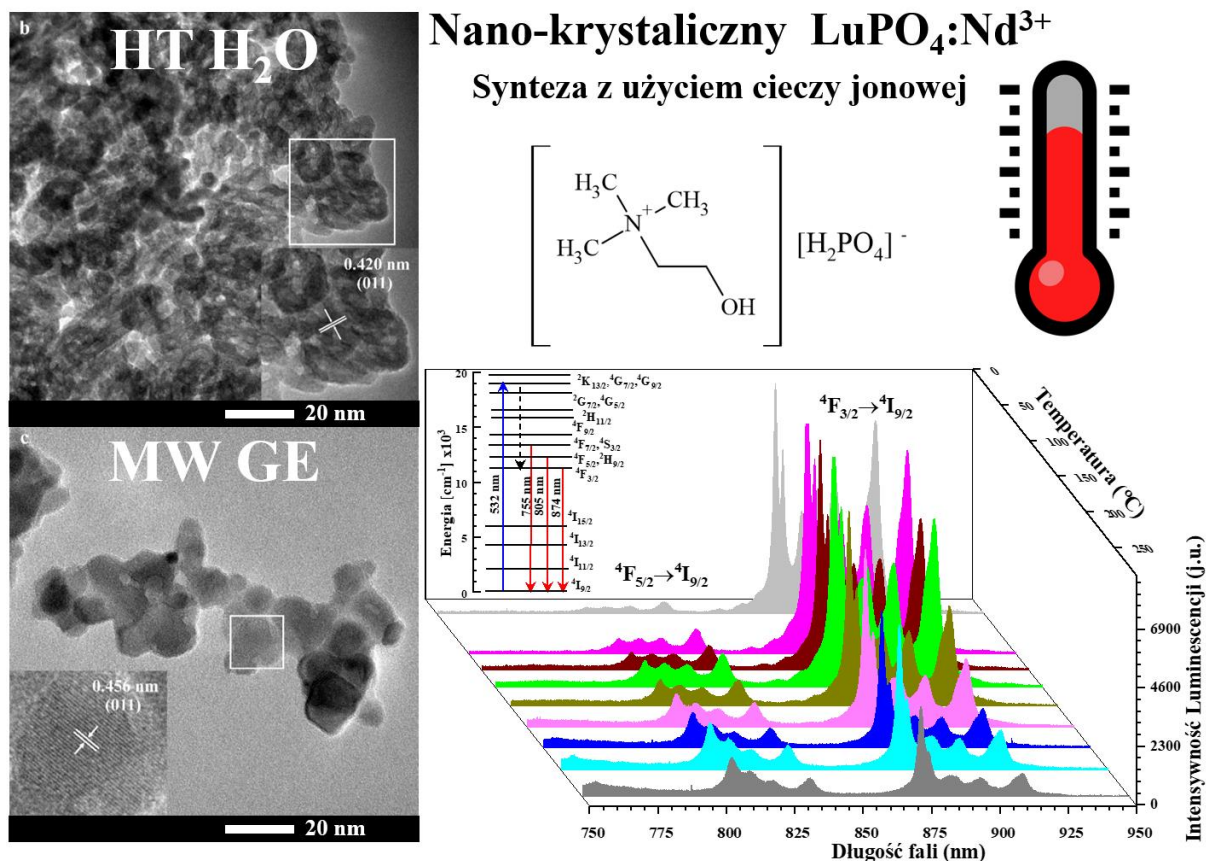
Proszkowa dyfrakcja promieniowania X (PXRD) oraz mikroskopia transmisyjna (TEM) zostały użyte do zbadania struktury, a także pozwoliły na określenie wpływu metody syntezy na rozmiar oraz morfologię otrzymanych materiałów, co znajduje odzwierciedlenie w ich właściwościach spektroskopowych.

W badaniach wykorzystano wysokorozdzielcze metody spektroskopowe takie jak spektroskopia absorpcyjna w temperaturze ciekłego helu oraz selektywnie wzbudzana spektroskopia emisyjna. Wykorzystując jon Nd<sup>3+</sup> jako sondę strukturalną, określono ilość pozycji krystalicznych neodymu w sieci krystalicznej LuPO<sub>4</sub>.

Kolejnym bardzo ważnym aspektem badań było sprawdzenie potencjalnego zastosowania otrzymanych nanomateriałów w termometrii, co zrealizowano za pomocą analizy zależności temperaturowych pomiarów intensywności emisji w zakresie 21–278°C, przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$  [1].

---

\* Adres do korespondencji: Kacper A. Prokop, Wydział Chemii Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska, e-mail: kacper2311@gmail.com.



Rys. 1. Mikrografy TEM obrazujące morfologię próbek otrzymanych różnymi metodami syntezy (po lewej) oraz widma emisji zarejestrowane w zakresie temperatur 21–278°C

Badania zostały wykonane w ramach grantu NCN HARMONIA 9 nr UMO-2017/26/M/ST5/0056.

## LITERATURA

- [1] Prokop K.A., Guzik M., Guyot Y., Boulon G., Wilk-Kozubek M., Sobczyk M., Mudring A.-V., Cybińska J. Nano-crystalline  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{LuPO}_4$  optical materials obtained by ionic liquid assisted synthesis route. Mater. Sci. & Engin. B, in press.

## Właściwości fotokatalityczne TiO<sub>2</sub> do rozkładu etylenu i acetaldehydu

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

Wykorzystanie procesu fotokatalitycznego do oczyszczania powietrza z zanieczyszczeń organicznych niesie za sobą wiele korzyści, jak: poprawa jakości powietrza, możliwość wykorzystania energii słonecznej, a także niski koszt materiału i procesu. Najpopularniejszymi materiałami fotokatalitycznym są wciąż te otrzymane na bazie TiO<sub>2</sub>. Kluczowa w badaniach tych materiałów jest ich modyfikacja, mająca na celu zwiększenie wydajności w zakresie światła widzialnego lub też poprawę wydajności w zakresie promieniowania UV, tak aby można było skutecznie zastosować źródło światła z małą emisją UV. Jednym ze sposobów modyfikacji TiO<sub>2</sub> w celu poprawy jego wydajności fotokatalitycznej w zakresie promieniowania UV i światła widzialnego jest proces jego redukcji, który prowadzi do powstania defektów powierzchniowych. Redukcję TiO<sub>2</sub> można osiągnąć na wiele sposobów, do których należą m.in.: obróbka termiczna w atmosferze gazów redukujących (H<sub>2</sub>, CO), wygrzewanie próżniowe, działanie plazmą oraz bombardowanie wiązką elektronów, neutronów lub wysokoenergetycznym promieniowaniem gamma [1–3].

Prezentowane wyniki badań przedstawiają rezultaty modyfikacji TiO<sub>2</sub> w atmosferze wodoru w zakresie temperatur 400–500°C. Otrzymane materiały zostały przebadane za pomocą różnych technik, jak: dyfraktometria rentgenowska (XRD), spektroskopia w podczerwieni (FTIR), spektroskopia EPR, spektroskopia UV-Vis/DR, TPD (termoprogramowalna desorpcja) oraz sorpcja azotu w temperaturze 77K. Zastosowane metody analityczne pozwoliły wyznaczyć skład fazowy TiO<sub>2</sub>, średnią wielkość krystalitów, stopień krystaliczności, defekty powierzchniowe, wielkość powierzchni właściwej i porowatość, a także wartość energii pasma wzbronionego i sposób reakcji powierzchni z cząsteczkami zanieczyszczenia gazowego.

Proces fotokatalityczny prowadzony był w temperaturze 25°C w kwarcowym reaktorze rurowym, oświetlanym lampą fluorescencyjną. Materiał fotokatalityczny został naniesiony na powierzchnię szklanych płytek w postaci cienkiego filmu z suspensji TiO<sub>2</sub> w roztworze wodnym. Jako modelowe zanieczyszczenia gazowe zastosowano acetaldehyd i etylen w syntetycznym powietrzu. Proces prowadzony był w przepływie ciągłym, a stężenie acetaldehydu i etylenu oznaczano w chromatografii gazowej z detektorem FID. Opcjonalnie mierzono także ilość powstającego CO<sub>2</sub> w procesie za pomocą czujnika CO<sub>2</sub>.

W tabeli 1 przedstawiono charakterystykę wybranych parametrów fizykochemicznych TiO<sub>2</sub> otrzymanego w wyniku wygrzewania w atmosferze H<sub>2</sub> i Ar. Wygrzewanie TiO<sub>2</sub> w atmosferze H<sub>2</sub> doprowadziło do jego szybszej krystalizacji w porównaniu z atmosferą Ar, dlatego też próbki preparowano w różnych zakresach temperaturowych tak, aby móc porównać ze sobą aktywność fotokatalityczną TiO<sub>2</sub> o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych, ale posiadających lub nie defekty powierzchniowe.

---

\* Adres do korespondencji: Piotr Rychtowski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: rp43903@zut.edu.pl.

Tabela 1. Wybrane parametry fizykochemiczne materiałów fotokatalitycznych

Nazwa próbki	Temp. wygrzewania (°C)	Powierzchnia właściwa BET (m <sup>2</sup> /g)	Skład fazowy (anataz : rutil)	Śr. wielkość krystalitów anatazu (nm)
TiO <sub>2</sub> -400-H <sub>2</sub>	400	–	97 : 3	15,1
TiO <sub>2</sub> -450-H <sub>2</sub>	450	130	96 : 4	16,3
TiO <sub>2</sub> -500-H <sub>2</sub>	500	81	96 : 4	24,3
TiO <sub>2</sub> -400-Ar	400	–	97 : 3	15,0
TiO <sub>2</sub> -450-Ar	450	139	95 : 5	15,5
TiO <sub>2</sub> -500-Ar	500	123	96 : 4	16,8
TiO <sub>2</sub> -600-Ar	600	68	96 : 4	25,5

Badania EPR wykazały obecność rodników (O<sup>•</sup>) w próbkach TiO<sub>2</sub> redukowanych H<sub>2</sub> w 400–500°C oraz centr Ti<sup>3+</sup> w próbce redukowanej H<sub>2</sub> w 500°C. Badania TPD wykazały obecność węglowodorów alifatycznych na powierzchni TiO<sub>2</sub> po redukcji wodorem w 500°C. Najprawdopodobniej bazy TiO<sub>2</sub> zawierały śladowe ilości węgla, które przereagowały z wodorem, tworząc węglowodory. Próbka po redukcji H<sub>2</sub> w 500°C miała lekko szary kolor w porównaniu z pozostałymi, które były białe. Badania fotokatalitycznego rozkładu acetaldehydu wykazały, że największą aktywność miała próbka TiO<sub>2</sub>-450-H<sub>2</sub>. Badania FTIR fotokatalizatorów po procesie wykazały dużą depozycję produktów rozkładu acetaldehydu na próbkach TiO<sub>2</sub>-500-H<sub>2</sub> oraz TiO<sub>2</sub>-600-Ar, co mogło być przyczyną ich gorszej aktywności. Dowiedziono, że obecność rodników (O<sup>•</sup>) poprawia aktywność fotokatalityczną TiO<sub>2</sub> w kierunku rozkładu acetaldehydu, natomiast obecność depozytów węglowodorowych i centra Ti<sup>3+</sup> działają niekorzystnie. Rozkład etylenu na tych samych próbkach pod wpływem naświetlania lampą fluorescencyjną był dużo mniej skuteczny niż rozkład acetaldehydu, przy czym największą aktywność miała próbka TiO<sub>2</sub>-400-Ar. W mechanizmie rozkładu acetaldehydu biorą udział reaktywne rodniki karbonylowe (CH<sub>3</sub>CO<sup>•</sup>), które tworzą się w wyniku reakcji zaadsorbowanego acetaldehydu na powierzchni TiO<sub>2</sub> z lukami elektronowymi i tlenem, dlatego też reakcja rozkładu acetaldehydu jest bardzo wydajna nawet w przypadku małej intensywności UV, natomiast mechanizm rozkładu etylenu jest inny.

## LITERATURA

- [1] Valentin C.D., Pacchioni G., Selloni A. Reduced and n-Type Doped TiO<sub>2</sub>: Nature of Ti<sup>3+</sup> Species, *The J. Phys. Chem.* 2009, 113, 20543–20552.
- [2] Wang F., Ma Z., Ban P., Xu X.C. N and S codoped rutile TiO<sub>2</sub> nanorods for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Mat. Lett.*, 2017, 195, 143–146.
- [3] Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique. *Electroch. Commun.*, 2000, 2, 207–210.

## Ciecze jonowe pochodzące od syntetycznych auksyn z cyklicznymi kationami amfifilowymi

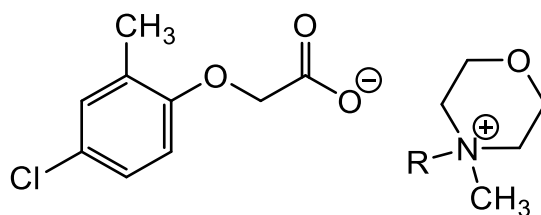
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

Syntetyczne auksyny są grupą związków chemicznych, które wykazują aktywność biologiczną analogiczną do naturalnych regulatorów wzrostu i rozwoju roślin. Należy podkreślić, że auksyny w podwyższonych stężeniach wykazują działanie herbicydowe wobec roślin dwuliściennych, zatem substancje te mogą być wykorzystywane w roli selektywnych środków ochrony roślin. Związki z grupy syntetycznych auksyn charakteryzują się przy tym wielokrotnie większą efektywnością działania niż ich naturalne odpowiedniki, dlatego też są powszechnie stosowane jako środki ochrony roślin w relatywnie niskich dawkach z zadowalającym efektem [1]. Jedną z najpowszechniej stosowanych w Europie substancji aktywnych z grupy syntetycznych auksyn jest kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA). Relatywnie niska toksyczność ( $LD_{50}$  ok. 1000 mg/kg), zadowalająca biodegradowalność, dobra skuteczność działania i wysoka selektywność sprawiają, że MCPA był w ciągu ostatnich lat aplikowany na ponad 31 mln hektarów upraw rolnych na całym świecie [2–4].

Niekorzystne właściwości syntetycznych auksyn w znacznej mierze wynikają ze skali ich stosowania i mogą zostać ograniczone dzięki przekształceniu ich w nowe formy użytkowe o zwiększonej aktywności biologicznej. Przekłada się to na zmniejszenie skutecznej dawki herbicydu, a wiele spośród nowo otrzymanych form występuje w stanie ciekłym w niskiej temperaturze, można je zatem zaliczyć do cieczy jonowych [5]. W toku projektowania nowych związków chemicznych jako przeciwjon anionu pochodzącego od MCPA dobrano czwartorzędowe pochodne *N*-metylomorfoliny jako amfifilowe substancje o niskiej toksyczności [6]. W wyniku przeprowadzenia syntez otrzymano szereg homologiczny cieczy jonowych zawierających anion MCPA i pochodzący od morfoliny kation, który zawiera podstawnik alkilowy od 2 do 18 atomów węgla. Substancje te otrzymano według dwóch metod syntetycznych, z których w dalszej kolejności wybrano metodę korzystniejszą. Wydajności przeprowadzonych syntez sięgały 99%. Na podstawie analizy protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdzono strukturę chemiczną uzyskanych produktów.

---

\* Adres do korespondencji: Tomasz Rzemieniecki, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: t.rzemieniecki.put@gmail.com.



R: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

Rys. 1. Syntezowane ciecze jonowe z kationem pochodzącym od morfoliny i anionem MCPA

Dla substancji zawierających w anionie co najmniej 8 atomów węgla przeprowadzono analizy zawartości surfaktantu kationowo czynnego metodą miareczkowania dwufazowego. Na podstawie uzyskanych rezultatów określono czystość uzyskanych produktów. Obecność anionu herbicydowego warunkuje aktywność biologiczną, co potwierdziły wstępne badania efektywności działania chwastobójczego.

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

## LITERATURA

- [1] Cobb A.H., Reade J.P. *Herbicides and Plant Physiology*. Oxford, Wiley-Blackwell, 2010.
- [2] Todd O.E., Figueiredo M.R.A., Morran S., Soni N., Preston C., Kubeš M.F., Napier R., Gaines T.A. Synthetic auxin herbicides: finding the lock and key to weed resistance. *Plant Sci.* 2020, 300, e110631.
- [3] Poll C., Pagel H., Devers-Lamrani M., Martin-Laurent F., Ingwersen J., Streck T., Kandeler E. Regulation of bacterial and fungal MCPA degradation at the soil–litter interface. *Soil Biol. Biochem.*, 2010, 42, 1879–1887.
- [4] Lewis R.J. (ed.). *Sax's dangerous properties of industrial materials*, vol. 1–3. New York, Van Nostrand Reinhold, 1996.
- [5] 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.
- [6] Ranek J., Stolte S., Störmann R., Arning J., Jastorff B. Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2183–2206.

## **Rola adsorpcji w fotokatalitycznym rozkładzie barwników w obecności nanomateriałów APTES/TiO<sub>2</sub>**

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

Przemysł tekstylny oprócz zużywania dużych ilości wody wykorzystuje również szeroką gamę barwników syntetycznych, w wyniku czego przyczynia się do generowania dużej ilości ścieków barwnych. Ze względu na wysoką toksyczność, rozpuszczalność, mutagenność i ograniczoną biodegradowalność barwniki te są jednym z bardziej niebezpiecznych i problematycznych zanieczyszczeń [1]. Dlatego też wielu badaczy stara się opracować jak najbardziej skuteczną metodę usuwania barwników syntetycznych z wody. Obecnie na skalę technologiczną ich eliminację przeprowadza się, stosując różne techniki, jak: adsorpcja, flokulacja, koagulacja oraz filtracja membranowa. Jednym z efektywnych rozwiązań jest również wykorzystanie procesu fotokatalizy [2, 3]. Do głównych zalet należy zaliczyć fakt, że fotokatalityczne utlenianie może być przeprowadzane w warunkach otoczenia, a także może prowadzić do całkowitej przemiany zanieczyszczeń organicznych, np. do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Dodatkowo ditlenek tytanu (TiO<sub>2</sub>), który jest jednym z najczęściej wykorzystywanych fotokatalizatorów, cechuje się stabilnością chemiczną i biologiczną, niską toksycznością, wysoką fotoaktywnością oraz stosunkowo niską ceną.

Powszechnie wiadomo, że reakcje fotokatalityczne zachodzą głównie na powierzchni półprzewodnika. Dlatego adsorpcja zanieczyszczeń na powierzchni materiału odgrywa kluczową rolę w procesie fotodegradacji [4]. Ponadto na skuteczność fotoutleniania mają również wpływ właściwości fizykochemiczne TiO<sub>2</sub>, takie jak: wielkość powierzchni właściwej, rodzaj i objętość porów, wielkość oraz stopień aglomeracji cząstek półprzewodnika, stopień krystalizacji oraz ilość defektów w strukturze krystalicznej, jak również stopień hydroksylacji powierzchni. Jednym z nowszych podejść, mających na celu poprawę właściwości fizykochemicznych, a co za tym idzie – zdolności fotokatalitycznych jest zastosowanie związków krzemoorganicznych, takich jak 3-aminopropylotrietoksylan (APTES) [5].

W niniejszej pracy określono rolę adsorpcji w fotokatalitycznym rozkładzie barwników organicznych na przykładzie rozkładu błękitu metylenowego oraz barwnika Orange II w obecności nanomateriałów na bazie TiO<sub>2</sub> modyfikowanych APTES-em. Określono też wpływ temperatury kalcynacji w atmosferze gazu obojętnego na pojemność adsorpcyjną i stabilność fotokatalityczną badanych próbek. Fotokatalizatory APTES/TiO<sub>2</sub> otrzymano na drodze modyfikacji metodą solwotermalną w autoklawie ciśnieniowym, a następnie zastosowano obróbkę cieplną w atmosferze argonu w zakresie temperatur od 300°C do 900°C ( $\Delta t = 200^\circ\text{C}$ ). Obecność pierwszorzędowych grup aminowych, wiązań C–N, Ti–O–Si, Si–O–C, Si–O–Si oraz grup alki-

---

\* Adres do korespondencji: Agnieszka Sienkiewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, Polska, e-mail: agnieszka.sienkiewicz@zut.edu.pl.



lowych, które mogą pojawić się po modyfikacji ditlenku tytanu APTES-em, potwierdzono analizą FT-IR/DRS. Zawartość węgla i azotu w próbkach malała wraz ze wzrostem temperatury kalcynacji na skutek termicznego rozkładu APTES-u. Co ważniejsze, funkcjonalizacja TiO<sub>2</sub> aminosilanem skutecznie hamowała przemianę fazową anatazu w rutył oraz wzrost wielkości kryształitów podczas kalcynacji, a także redukcję powierzchni właściwej (modyfikacja APTES-em hamuje spiekanie kryształitów). Niemodyfikowany TiO<sub>2</sub> kalcynowany w 900°C składał się w 100% z fazy rutyłowej o wielkości kryształitów >100 nm, podczas gdy materiał poddany obróbce termicznej w tej samej temperaturze i modyfikowany APTES-em nadal zawierał 95% anatazu i 5% rutyłu o wielkości kryształitów odpowiednio 30 nm i 79 nm. Odnotowane zmiany właściwości adsorpcyjnych, obserwowane po procesie kalcynacji, były związane ze zmianami charakteru powierzchni (głównie ładunków powierzchniowych wyrażonych potencjałem zeta). Dodatnio naładowana powierzchnia zwiększa adsorpcję barwnika anionowego (Orange II), natomiast powierzchnia naładowana ujemnie lepiej adsorbuje barwnik kationowy (błękit metylenowy).

Proces adsorpcji w istotny sposób wpływał na wydajność fotokatalitycznego utlenienia obu barwników. Rozkład błękitu metylenowego przebiegał zgodnie z kinetyką reakcji pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu, natomiast degradacja Orange II przebiegała zgodnie z kinetyką reakcji zerowego, pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Ogólnie stwierdzono, że kalcynacja w atmosferze Ar znacznie poprawiła właściwości adsorpcyjne, a tym samym aktywność fotokatalityczną oraz stabilność otrzymanych nanomateriałów.

*Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2017/27/B/ST8/02007, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.*

## LITERATURA

- [1] Rathour R., Patel D., Shaikh S., Desai C. Eco-electrogenic treatment of dyestuff wastewater using constructed wetland-microbial fuel cell system with an evaluation of electrode-enriched microbial community structures. *Bioresour. Technol.*, 2019, 285, 121349.
- [2] Mokif L.A. Removal methods of synthetic dyes from industrial wastewater: A review. *Mesop. Environ. J.*, 2019, 5, 23–40.
- [3] Karthi V., Saravanan K., Bharathi P., Dharanya V., Meiaraj C. An overview of treatments for the removal of textile dyes. *J. Chem. Pharm. Sci.*, 2014, 7, 301–307.
- [4] Xue G., Liu H., Chen Q., Hills C., Tyrer M., Innocent F. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO<sub>2</sub>/activated carbon composites. *J. Hazard. Mater.*, 2011, 186, 765–772.
- [5] Klaysri R., Tubchareon T., Praserttham P. One-step synthesis of amine-functionalized TiO<sub>2</sub> surface for photocatalytic decolorization under visible light irradiation. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2017, 45, 229–236.

## Ciecze głęboko eutektyczne do plastyfikacji skrobi ziemniaczanej

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

Od połowy XX w. materiały z tworzyw sztucznych cieszyły się stale rosnącą popularnością, a ich produkcja zwiększyła się od tego czasu już ponaddwudziestokrotnie. Spowodowało to problem z lawinowo rosnącą ilością odpadów polimerowych zanieczyszczających środowisko [1, 2]. W związku z tym poszukuje się nowych materiałów, o właściwościach zbliżonych do obecnie stosowanych, ale ulegających biodegradacji. Ze względu na powszechność występowania w środowisku naturalnym właściwe zdaje się wykorzystanie w tym celu polisacharydów. Ogranicza to jednak ich struktura – liczne wiązania wodorowe między łańcuchami polimerów powodują, że temperatura zeszklenia występuje powyżej temperatury degradacji, a co za tym idzie – nie jest możliwe przetwarzanie ich metodami typowymi dla termoplastów. Wymusza to konieczności modyfikowania polimeru, np. poprzez plastyfikację [3].

Skrobia jest jednym z najczęściej opisywanym w literaturze biopolimerem. Występuje w postaci semikrystalicznych granul zbudowanych z liniowej amylozy i rozgałęzionej amylopektyny. Na przestrzeni lat prezentowano liczne metody otrzymywania skrobi termoplastycznej. Uzyskane materiały nie były wolne od wad, m.in. wykazywały wrażliwość na wilgoć i tendencję do retrogradacji [4]. Obecnie jako potencjalne plastyfikatory bada się układy głęboko eutektyczne (ciecze głęboko eutektyczne, DES) [5].

Ciecze głęboko eutektyczne to mieszaniny, najczęściej dwuskładnikowe, zawierające donor (HBD) i akceptor (HBA) wiązań wodorowych. Ich cechą charakterystyczną jest to, że mieszanina ma znacznie niższą temperaturę topnienia niż każdy ze składników z osobna. Do ich otrzymania można użyć substancji naturalnych, dzięki czemu mogą stanowić nietoksyczną, biodegradowalną alternatywę dla obecnie stosowanych plastyfikatorów. Najczęściej stosowanym akceptorem HBA jest chlorek choliny, który łączy się w odpowiednich stosunkach molowych z poliolami, kwasami karboksylowymi lub aminami. Szeroko opisywanymi w literaturze układami DES wykorzystywanymi do plastyfikacji skrobi są: chlorek choliny z gliceryną (stosunek molowy 1 : 2) oraz chlorek choliny z mocznikiem (1 : 2) [6].

Efektywność plastyfikacji określić można jedynie metodami pośrednimi, tzn. poprzez obserwację zmiany wartości temperatury zeszklenia lub zmianę stopnia krystaliczności polimeru.

W pracy przedstawiono wyniki plastyfikacji skrobi ziemniaczanej układem DES (w różnym stosunku wagowym). Dla porównania do plastyfikacji skrobi wykorzystano również glicerynę, tj. popularny plastyfikator skrobi. Dokonano charakterystyki właściwości fizykochemicznych układu plastykującego, a także uzyskanych materiałów skrobiowych, za pomocą technik FTIR, DSC, TG, XRD oraz LSM.

---

\* Adres do korespondencji: Dorota Skowrońska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: sd36316@zut.edu.pl.

## LITERATURA

- [1] Ellen MacArthur Foundation. The New plastics Economy – Rethinking the Future of Plastics, 2016.
- [2] PlasticsEurope, Tworzywa sztuczne – Fakty 2019. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych, 2019.
- [3] Zhang Y., Geng X. Principle of biopolymer plasticization. Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications, 2020, 1–19.
- [4] Carvalho A.J. Starch: Major sources, properties and applications as thermoplastic materials. in Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications, 2012, 129–152.
- [5] Zdanowicz M., Wilpiszewska K., and Spychaj T. Deep eutectic solvents for polysaccharides processing. A review. Carbohydr. Polym., 2018, 200, 361–380
- [6] Abbott A. P., Abolida T. Z., Davis S.J., Emmerling F., Lourdin D., Leroy E., Wise W.R. Glycol based plasticisers for salt modified starch. RSC Adv., 2014, 76, 40421–40427

Krzysztof SOKOŁOWSKI\*<sup>1</sup>, Krzysztof LUBKOWSKI<sup>2</sup>, Maciej JABŁOŃSKI<sup>2</sup>,  
Monika ZIENKIEWICZ<sup>1</sup>

## Zagospodarowanie szlamów porozkładowych z produkcji bieli tytanowej

<sup>1</sup> Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA

<sup>2</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Jednym z kluczowych etapów procesu produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową, stosowaną w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA, jest rozkład surowca tytanonośnego kwasem siarkowym(VI) w warunkach podwyższonej temperatury. W wyniku tej operacji powstaje spiek poreakcyjny zawierający m.in.  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ , który jest ługowany wodą technologiczną. Ług zawiera siarczany tytanu, żelaza, magnezu, chromu i innych metali obecnych w surowcu oraz nierozłożone części stałe. W celu rozdzielenia fazy ciekłej od fazy stałej ług poddaje się sedymentacji w klarownikach. W wyniku tej operacji otrzymuje się sklarowany ług tytanowy oraz tzw. szlamy porozkładowe, które po odfiltrowaniu na prasie filtracyjnej kierowane są do zakładowej oczyszczalni ścieków. Szlamy porozkładowe mogą zawierać, w zależności od rodzaju stosowanych surowców i ich mieszanek, ok. 38%  $\text{TiO}_2$ . Zważywszy na to, że ok. 50%  $\text{TiO}_2$  zawartego w szlamach porozkładowych nadal jest reaktywne w kontakcie ze stężonym kwasem siarkowym, zasadnym jest podjęcie działań mających na celu jego odzysk.

W doświadczeniu wybrano trzy metody odzysku tytanu: bezpośredni rozkład szlamów kwasem siarkowym(VI), wzbogacanie za pomocą stołów wibracyjnych oraz separację magnetyczną.

Bazując na badaniach Instytutu Metali Nieżelaznych z 2016 r., można wnioskować, że szlamy daje się łatwo frakcjonować za pomocą stołów koncentracyjnych. W badaniach przeprowadzonych na szlamach porozkładowych pochodzenia mieszkankowego (75% ilmenit i 25% szlaka tytanowa) wyizolowano frakcje zawierające ok. 20%  $\text{TiO}_2$ . Jednakże nie uzyskano zadowalającej selektywności rozdziału, ponieważ tytan rozłożony był prawie równomiernie we wszystkich frakcjach. Postanowiono powtórzyć badania w Instytucie Metali Nieżelaznych, z wykorzystaniem szlamów pochodzenia ilmenitowego.

Ilmenit jako ruda tytanonośna zawiera w swojej strukturze znaczne ilości żelaza, głównie w postaci hematytu. Pomimo że żelazo jest redukowane złomem żelaznym w trakcie rozkładu do stopnia utlenienia  $\text{Fe}^{2+}$ , a następnie usuwane poprzez krystalizację siarczanu żelaza(II), pierwiastek ten nadal towarzyszy tytanowi w nierozłożonych ziarnach surowca. Hematyt jest z natury diamagnetykiem i nie reaguje na zewnętrzne pole magnetyczne. Jednakże doświadczenia z magnezem neodymowym wskazują, że w szlamach po rozkładzie ilmenitu znajduje się frakcja o słabych właściwościach magnetycznych. Frakcję tę wyizolowano oraz przekazano do analizy składu. Następnie próbka zostanie poddana badaniom rentgenograficznym celem identyfikacji struktury krystalicznej oraz wskazania związków o właściwościach magnetycznych.

---

\* Adres do korespondencji: Krzysztof Sokołowski, Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA, ul. Kuźnicka 1, 72-010 Police, e-mail: krzysztof.sokolowski@zut.edu.pl.

## Otrzymywanie pigmentów żelazowych na bazie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II)

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Celem pracy było zbadanie możliwości syntezy pigmentów żelazowych na bazie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) pochodzącego z produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” SA.

W pracy wykorzystano „zleżały” odpad z lat siedemdziesiątych, który nie był do tej pory wykorzystywany ze względu na szereg zanieczyszczeń. Na podstawie wcześniejszych badań została opracowana metoda oczyszczania odpadowej soli. Wykorzystuje ona zmodyfikowany proces rekrytalizacji, który pozwala na usunięcie zanieczyszczeń z odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II). Różnice w zawartości poszczególnych pierwiastków w soli przed i po procesie rekrytalizacji zostały przedstawione w tabeli 1. Skład pierwiastkowy oznaczono techniką emisyjnej spektroskopii atomowej ze wzbudzeniem plazmowym ICP-OES.

Tabela 1. Zawartość pierwiastków w odpadowym siarczanie(VI) żelaza(II) z Grupy Azoty Zakłady Chemicznej „POLICE” SA przed rekrytalizacją i po rekrytalizacji

	Fe <sup>2+</sup>	ΣFe	Mg	Ti	Ca	K	Mn	Zn	Ni	Cr
	% mas.			ppm						
Przed rekrytalizacją	9,22 <sup>a</sup>	17,87 <sup>a</sup>	5,97	11544	1322	718	513	404	392	<ld
Po rekrytalizacji	14,21 <sup>a</sup>	16,16 <sup>a</sup>	0,68	20	347	64	189	205	38	<ld

<sup>a</sup> zawartość żelaza została oznaczona poprzez miareczkowanie manganometryczne; ld – limit detekcji

Oczyszczona sól była surowcem wyjściowym do syntezy pigmentów żelazowych. W pracy zastosowano dwie metody syntezy pigmentów – metodę strąceniową oraz metodę strąceniową z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego. Metodą strąceniową zostały zsyntezowane pigmenty żelazowe o barwie żółtej – zawierające przede wszystkim hydroksytlenki żelaza(III) (lepidokrokit i getyt). Metodą strąceniową z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego zostały zsyntezowane pigmenty żelazowe barwy czerwonej – zawierające przede wszystkim hematyt.

Otrzymane pigmenty zostały poddane analizie: XRD, FT-IR, BET. Przeprowadzono również analizę barwy w skali CIELAB oraz liczby olejowej zgodnie z normą PN-EN ISO 787-5:1999.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały zmianę właściwości fizykochemicznych otrzymanych pigmentów w zależności od warunków i sposobu syntezy. Ponadto stwierdzono podobieństwo zsyntezowanych pigmentów do pigmentów komercyjnych, które są otrzymywane z czystych składników.

Znane są metody wytwarzania tlenkowych i hydroksytlenkowych pigmentów żelazowych z siarczanu(VI) żelaza(II) [1], jednak nie są to technologie wykorzystujące odpadowy surowiec. Należy zaznaczyć, że w projekcie zastosowano nie tylko odpad z lokalnego przedsiębiorstwa,

\* Adres do korespondencji: Kamila Splinter, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: kamila.splinter@gmail.com.

ale ponadto odpad „zleżały”. Opracowanie technologii wykorzystującej odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) jako surowiec do produkcji pigmentów żelazowych przyniesie nie tylko wymierne korzyści dla zakładu, ale i dla środowiska – zmniejszenie obszaru składowiska w przyszłości odciąży środowisko naturalne. Biorąc pod uwagę już uzyskane rezultaty badań, należy przyjąć, że zrealizowanie pracy stanowi znaczący wkład w rozwój technologii pigmentów żelazowych.

## **LITERATURA**

- [1] Krześlak A., Hoffmann J., Sieliński S. Najlepsze Dostępne Techniki (BAT). Wytoczne dla Branży Chemicznej w Polsce. Warszawa, Ministerstwo Środowiska, 2011

## Właściwości ekstraktów z orzecha laskowego (*Corylus avellana* L.) możliwe do wykorzystania w kosmetologii

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

<sup>2</sup> Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Wolne rodniki powstają podczas wielu reakcji zachodzących w organizmie człowieka. Nadmiar reaktywnych form tlenu (RFT) może powodować wiele uszkodzeń. Rodnik hydroksylowy OH jest jednym z najbardziej agresywnych rodników. Ma on charakter hydrofobowy. Atakując łańcuch DNA, może spowodować jego pęknięcie, modyfikację zasad purynowych, a także tworzyć inne wiązania. Nadmierna ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe przyczynia się do powstawania wolnych rodników powodujących m.in. fotostarzenie [1]. Dlatego bardzo ważna jest fotoprotekcja.

Przeciwutleniacze są związkami eliminującymi wolne rodniki z organizmu. Polifenole są dużą grupą związków o właściwościach antyoksydacyjnych. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono ocenę aktywności antyoksydacyjnej, zawartości polifenoli oraz możliwości fotoprotekcji w ekstraktach z łupiny nasiennej orzecha laskowego (*Corylus avellana* L.).

Do badań wykorzystano łupinę nasienną orzecha laskowego (*Corylus avellana* L.), która została zmielona w młynku laboratoryjnym. Ekstrakty sporządzono przy użyciu czterech różnych rozpuszczalników (metanolu, etanolu, alkoholu izopropylowego i alkoholu n-propylowego) w stężeniach 40%, 70% i 99% (etanol 96%) (v/v). Wyciągi przyrządzono zaliczaną do zielonych technik metodą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami w ciągu 15, 30 i 60 minut. Zbadano aktywność antyoksydacyjną wszystkich ekstraktów metodą DPPH i ABTS oraz całkowitą zawartość polifenoli metodą Folin-Ciocalteu (F-C). Metoda DPPH jest metodą opierającą się na reakcji redukcji syntetycznego rodnika DPPH. Jego zawartość jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia antyoksydantu w badanej próbce. Do każdej kuwetki wprowadzono 2,5 cm<sup>3</sup> roztworu roboczego oraz 0,132 cm<sup>3</sup> ekstraktu i wstrząśnięto. Po 10 min inkubacji w temperaturze pokojowej wykonano pomiar przy użyciu spektrofotometru UV-Vis U-5100 firmy Hitachi. Przygotowano po trzy niezależne próbki każdego badanego ekstraktu. Jako wzorzec stosowano kwas askorbinowy (KA).

Wyniki przedstawiono w postaci równoważników kwasu askorbinowego w mmol KA/dm<sup>3</sup>. W metodzie ABTS w celu pomiaru aktywności przeciwutleniającej w kuwecie spektrofotometrycznej zmieszano 2,5 cm<sup>3</sup> roboczego roztworu ABTS i 0,025 cm<sup>3</sup> badanej próbki. Po 6 minutach inkubacji w temperaturze pokojowej mierzono absorbancję przy długości fali 734 nm. Z każdego ekstraktu sporządzono po 3 próbki. Podobnie jak poprzednio wyniki wyrażono jako równoważniki kwasu askorbinowego w mmol KA/dm<sup>3</sup>. Aktywność antyoksydacyjną oznaczono techniką DPPH oraz ABTS, a także wyrażono jako procent zmiatania wolnego rodnika %RSA.

---

\* Adres do korespondencji: Weronika Sroka, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM, ul. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, e-mail: weronikasroka97@gmail.com.

Metoda Folin-Ciocalteu oparta jest na odwracalnej reakcji redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V), składnika odczynnika F-C. Podobnie jak poprzednio dla każdego ekstraktu przygotowano po 3 próbki. Jako wzorzec zastosowano także kwas askorbinowy [3]. Dla wybranych ekstraktów, charakteryzujących się wysoką aktywnością przeciwutleniającą, w celu wstępnej oceny właściwości fotoprotekcyjnych wykorzystano metodę spektroskopową UV-VIS [2].

Badany materiał charakteryzował się zróżnicowaną aktywnością antyoksydacyjną, uzależnioną przede wszystkim od zastosowanego rozpuszczalnika i od czasu ekstrakcji. Najwyższą aktywność antyoksydacyjną wykazywały ekstrakty z najdłuższym czasem ekstrahowania. W metodzie ABTS oraz F-C najwyższe wyniki uzyskały ekstrakty na bazie metanolu stężonego, natomiast w metodzie DPPH były to ekstrakty na bazie etanolu stężonego. W każdej z metod najlepsze wyniki uzyskał godzinny czas ekstrahowania. Najwyższa aktywność antyoksydacyjna oznaczana metodą DPPH przekraczała 80% zmiatania rodnika (%RSA). Najwyższy potencjał wykazał wyciąg w stężonym metanolu ekstrahowany przez 30 minut – 82,7% RSA. W metodzie ABTS najwyższy potencjał wynoszący 52,2% zmiatania rodnika (% RSA) stwierdzono w ekstrakcie w stężonym metanolu (60 minut). Z kolei pomiary metodą F-C całkowitej zawartości polifenoli wykazy, iż średnia zawartość polifenoli wyrażona jako równoważnik kwasu askorbinowego wynosiła  $0,048 \pm 0,002$  mg/g surowca. Podczas pomiarów widma UV maksimum absorpcji obserwowano przy fali 294 nm w ekstrakcie w metanolu 40% (60 minut).

Etanol i metanol okazały się najlepszymi rozpuszczalnikami w metodzie ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami w przypadku oceny aktywności antyoksydacyjnej metodą DPPH i ABTS oraz oceny zawartości polifenoli metodą F-C. Wyciągi alkoholowe ze zmielonej łupiny nasiennej orzecha laskowego cechują się wysokim potencjałem przeciwutleniającym oraz fotoprotekcyjnym, przez co mogą okazać się cennym surowcem jako źródło antyoksydantów, możliwym do wykorzystania m.in. w przemyśle kosmetycznym.

## LITERATURA

- [1] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.* 2014, 2, 94–99.
- [2] Drożdż B. Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych. <https://farmacja.cm.uj.edu.pl/cm/uploads/2019/02/Wst%C4%99p-do-spektroskopii.-Spektroskopia-UV-VIS..pdf>.
- [3] Nowak A., Cybulska K., Makuch E., Kucharski Ł., Różewicka-Czabańska M., Prowans P., Czaplina N., Bargiel P., Petriczko J., Klimowicz A. In vitro human skin penetration, antioxidant and antimicrobial activity of ethanol-water extract of fireweed (*Epilobium angustifolium* L.). *Molecules*, 2021, 26(2), 329.



## Sulfonylomocznikowe sole amoniowe

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

Jednym ze sztandarowych wyzwań stojących przed ludzkością w XXI w. jest pokonanie głodu na świecie. Według szacunków Food and Agriculture Organisation of The United Nations w 2019 r. na świecie głodowało ok. 820 mln ludzi [1]. Jako iż populacja ludzkości z roku na rok zwiększa się, zapotrzebowanie na produkty żywnościowe również wzrasta, tak jak i ich produkcja. W celu zwiększenia podaży zwiększa się powierzchnię pól uprawnych, a także ich wydajność. Jednakże zwiększanie areалу rolniczego kosztem terenów zielonych bez optymalizacji produkcji jest rozwiązaniem szkodliwym, biorąc pod uwagę fakt, że ciągu ostatniego stulecia wycięto 40% lasów na ziemi, będących ogromnym producentem tlenu [2].

Głównym czynnikiem zmniejszającym wydajność upraw jest obecność chwastów. Ponieważ ich mechaniczne usuwanie jest bardzo pracochłonne, do walki z chwastami używa się substancji chemicznych zwanych herbicydami. Obecnie są to środki stosunkowo bezpieczne dla człowieka, jednak ich używanie, a zwłaszcza nadużywanie, obciąża środowisko naturalne m.in. na skutek migracji w glebie czy powietrzu. Kolejnym wyzwaniem w ich stosowaniu jest zjawisko nabywania przez chwasty odporności na określone herbicydy lub ich grupy [3].

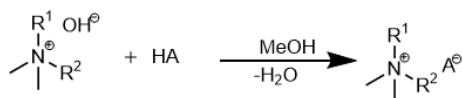
Jednym z kierunków poszukiwań rozwiązań wyżej wymienionych wad może być synteza herbicydowych soli amoniowych. Charakteryzują się one niemierzalnie niską prężnością par i możliwością łatwego projektowania ich właściwości fizykochemicznych, co pozwala na zmniejszenie mobilności herbicydu w środowisku. Ponadto związki te wpływają również na polepszenie bezpieczeństwa ich stosowania oraz aktywności biologicznej, a co za tym idzie zmniejszenie dawki potrzebnej do oprysku.

W toku przeprowadzonych badań otrzymano i wyizolowano 13 soli z anionem stosowanego herbicydowego sulfonylomocznika w postaci chlorsulfuronu, jodosulfuronu metylowego bądź tribenuronu metylowego z komercyjnie dostępnym kationem: 2-(acetyloksy)-etylotrimetyloamoniowym (acetylocholina), 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowym (cholina), didecyldimetyloamoniowym, benzylotrimetyloamoniowym czy tetrametyloamoniowym. Syntezy przeprowadzono przy pomocy reakcji wymiany w metanolu bądź zobojętniania w metanolu.

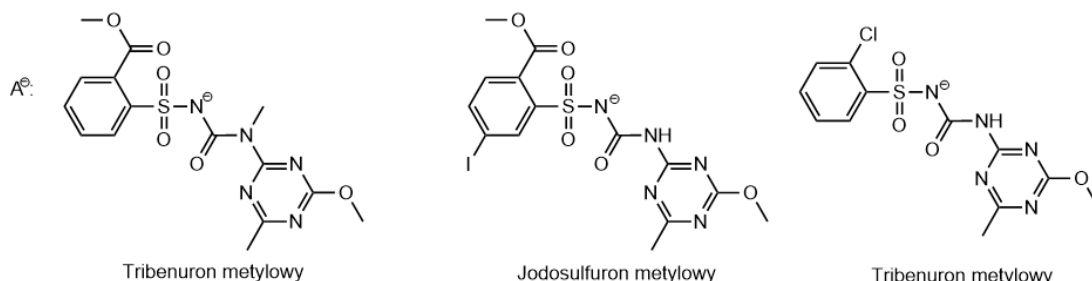
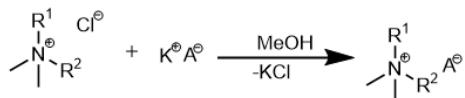
---

\* Adres do korespondencji: Witold Stachowiak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: witold.stachowiak@doctorate.put.poznan.pl.

Metoda A - reakcja kwas-zasada:



Metoda B - reakcja wymiany:



Rys. 1. Schemat otrzymywania sulfonylomocznikowych soli amoniowych

Tabela 1. Struktury kationów użytych do syntezy

Kation	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
Tetrametyloamoniowy	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Didecyldimetyloamoniowy	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
benzylotrimetyloamoniowy	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
Choliny	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
Acetylocholino	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>

Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą m.in. spektrometrii NMR oraz UV. Ponadto zbadano temperatury topnienia związków, będących ciałami stałymi w temperaturze otoczenia, oraz wyznaczono ich rozpuszczalność w 10 popularnie stosowanych rozpuszczalnikach charakteryzujących się różną polarnością.

Otrzymane związki z grupy chlorsulfuronów i jodosulfuronów, będące cieczami w temperaturze poniżej 100°C zbadano pod kątem aktywności herbicydowej, którą okazały się wykazywać, co pozwala zakwalifikować je do nowych herbicydowych cieczy jonowych.

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

## LITERATURA

- [1] FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO. The State of Food Security and Nutrition in the World 2019. Safeguarding against economic slowdowns and downturns. Rome, FAO, 2019.
- [2] TEEB – The Economics of Ecosystems and Biodiversity for National and International Policy Makers, 2009.
- [3] Peterson M., Collavo A., Ovejero R., Shivrain V., Walsh M. The challenge of herbicide resistance around the world: a current summary. Pest Manag. Sci. 2018, 74, 2246–2259.

## Synteza i właściwości związków z fotokatalitycznego układu tlenków $Ta_2O_5-V_2O_5$

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

Heterogeniczna fotokataliza półprzewodnikowa cieszy się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem ze względu na znaczące zastosowanie w oczyszczaniu wody, powietrza, wytwarzaniu wodoru z wody oraz redukcji dwutlenku węgla do paliw. Wiele półprzewodników z tlenków metali, tj.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ , zostało przebadanych jako fotokatalizatory rozkładu toksycznych cząsteczek organicznych, takich jak m.in. barwniki obecne w wodzie [1, 2]. Spośród wszystkich półprzewodników  $Ta_2O_5$  jest uważany za obiecujący materiał w dziedzinie heterogenicznej katalizy do redukcji zanieczyszczeń i rozszczepienia wody na  $H_2$  i  $O_2$  [3].

Z uwagi na interesujące właściwości fotokatalityczne tlenków  $Ta_2O_5$  i  $V_2O_5$  można sądzić, że fazy stałe tworzące się z ich udziałem będą stanowić wydajniejsze i bardziej selektywne fotokatalizatory. Zarówno tlenek tantal(V), jak i tlenek wanadu(V) ze względu na ich szerokie zastosowanie są przedmiotem wszechstronnych badań. Znana jest ich struktura, stabilność termiczna i właściwości fizykochemiczne. Znacznie skromniejsza liczba publikacji dotyczy układu dwuskładnikowego  $Ta_2O_5-V_2O_5$  [4, 5]. W dostępnej literaturze nie znaleziono prac dotyczących równowag fazowych ustalających się w tym układzie, w stanie stałym, w całym zakresie stężeń jego składników. Nie został opracowany diagram fazowy układu  $Ta_2O_5-V_2O_5$ . Przeprowadzone studia literaturowe wykazały, że informacje dotyczące tworzenia się związków i faz typu roztworu stałego w badanym układzie tlenków  $Ta_2O_5-V_2O_5$  wymagają potwierdzenia doświadczalnego.

Głównym celem prezentowanej pracy było zbadanie reaktywności tlenku tantal(V) z tlenkiem wanadu(V) i wykazanie, jakie związki i fazy tworzą się w atmosferze powietrza w fazie stałej w wyniku reakcji pomiędzy tymi tlenkami. W tym celu przygotowano z tlenków  $Ta_2O_5$  cz.d.a. (POCh, Gliwice) oraz  $V_2O_5$  cz.d.a. (Aldrich, USA) 7 próbek o składach tak dobranych, aby odpowiadały one związkom, o których z literatury wiadomo, że tworzą się w badanym układzie tlenków, tj.  $Ta_2O_5-V_2O_5$  (tab. 1).

Wszystkie próbki zostały przygotowane w identyczny sposób. Mieszanki reagentów naważono na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g, po czym zostały one utarte w młynie agatowym firmy Fritsch. Ogrzewanie próbek prowadzono w atmosferze powietrza w wybranych temperaturach z zakresu 550–1100°C w piecu komorowym firmy Czylok typu FCF 3,5 HM. Próbki po każdym etapie prażenia były schładzane do temperatury 300°C, a następnie przenoszone do eksykatora w celu całkowitego ostygnięcia. Po wystygnięciu próbki ważono i określano ich barwę. Kolejnym etapem było utarcie preparatów w młynie, a następnie poddanie ich badaniom metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Wybrane próbki zostały poddane również badaniu metodą termicznej analizy różnicowej w połączeniu

---

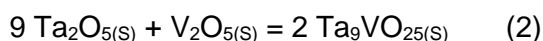
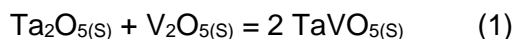
\* Adres do korespondencji: Patryk Staus, ul. Żwirki i Wigury 19/1, 71-176 Szczecin, Polska, e-mail: patryksgvg@gmail.com.

z termograwimetrią (DTA-TG). Na podstawie otrzymanych wyników możliwe było określenie dalszego sposobu postępowania.

Tabela 1. Skład mieszanin wyjściowych oraz skład próbek po ostatnim etapie ogrzewania

Numer próbki	Skład mieszanin wyjściowych [% mol]		Skład próbek po ostatnim etapie ogrzewania
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1	50,00%	50,00%	TaVO <sub>5</sub>
2	60,00%	40,00%	TaVO <sub>5</sub> , Ta <sub>9</sub> VO <sub>25</sub>
3	70,00%	30,00%	TaVO <sub>5</sub> , Ta <sub>9</sub> VO <sub>25</sub>
4	81,82%	18,18%	TaVO <sub>5</sub> , Ta <sub>9</sub> VO <sub>25</sub>
5	85,00%	15,00%	TaVO <sub>5</sub> , Ta <sub>9</sub> VO <sub>25</sub>
6	85,71%	14,29%	TaVO <sub>5</sub> , Ta <sub>9</sub> VO <sub>25</sub>
7	90,00%	10,00%	Ta <sub>9</sub> VO <sub>25</sub>

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dwa związki zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



Po ostatnim etapie ogrzewania jednofazowe preparaty poddano badaniom metodami spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz UV-vis-DR. Wyznaczono również ich gęstość i określono stabilność termiczną.

Badania nad syntezą pozostałych związków tworzących się w układzie Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tj. Ta<sub>12</sub>V<sub>2</sub>O<sub>25</sub>, Ta<sub>34</sub>V<sub>6</sub>O<sub>100</sub>, Ta<sub>18</sub>V<sub>4</sub>O<sub>55</sub>, Ta<sub>7</sub>V<sub>3</sub>O<sub>25</sub> i Ta<sub>6</sub>V<sub>4</sub>O<sub>25</sub>, są kontynuowane. Synteza tych związków jest prowadzona metodą wysokotemperaturowych reakcji w stanie stałym w atmosferze powietrza, zarówno z tlenków Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jak i z gotowych faz, tj. TaVO<sub>5</sub> i Ta<sub>9</sub>VO<sub>25</sub>.

## LITERATURA

- [1] Djurisi A.B., Leung Y.H., Ching Ng A.M. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. *Mat. Horizons*, 2014, 1, 400–410.
- [2] Sajid M.M., Shad N.A., Javed Y., Khan S.B., Zhang Z., Amin N., Zhai H. Preparation and characterization of Vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) for photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes. *Surf. Interfaces*, 2020, 19, 1–8.
- [3] Zhu G., Lin T., Cu H., Zhao W., Zhang H., Huang F. Gray Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires with greatly enhanced photocatalytic performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 122–127.
- [4] Schadow H., Oppermann H., Wehner, B. Investigations on the Quasi-binary System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Crys. Res. Technol.*, 1992, 27, 691–695.
- [5] Yamaguchi O., Mukaida Y., Shigeta H. Preparation of Alkoxy-Derived Tantalum Vanadate. *J. Americ. Cer. Soc.*, 1989, 72, 10, 1914–1917.

## Bisamoniowe sole regulujące wzrost roślin

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

Herbicydy stosowane w ochronie roślin uprawnych należą do grupy pestycydów służących do selektywnego lub nieselektywnego zwalczania chwastów. Jednym z kluczowych problemów w uprawie roślin jest zjawisko nabierania przez chwasty odporności na działanie określonych herbicydów, co stwarza konieczność stosowania zwiększonych dawek środków chemicznych lub opracowania nowych skuteczniejszych substancji aktywnych. W celu zminimalizowania negatywnych skutków stosowania popularnych środków ochrony roślin jako alternatywę można wykorzystać podwójne herbicydowe ciecze jonowe (ang. *double salt herbicidal ionic liquids*, DSHILs) [1]. Zaliczane do grupy DSHILs sole bisamoniowe to związki amfilowe, których budowa chemiczna umożliwia dobór anionów determinujących ich wysoką aktywność biologiczną przy zachowaniu niskiej toksyczności.

Wykorzystane w badaniach regulatory roślinne to substancje, które pobudzają, hamują lub w inny sposób wpływają na procesy wzrostu i rozwoju roślin [2]. Wyróżniamy auksyny pochodzenia naturalnego, np. kwas indolilo-3-octowy (IAA), kwas indolilo-3-masłowy (IBA), oraz auksyny syntetyczne, tj. kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MCPA). Aplikacja auksyn w małych dawkach (poniżej 1 ppm) powoduje szybszy wzrost i rozwój roślin, natomiast większe dawki mogą powodować działanie fitotoksyczne.

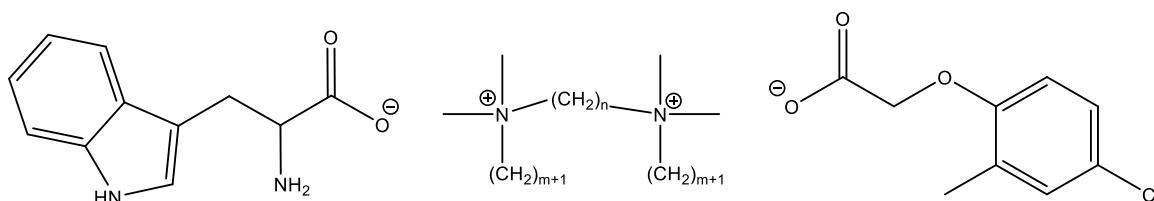
Wprowadzenie do struktury bisamoniowej soli prekursora auksyny naturalnej (tryptofanu) oraz auksyny syntetycznej (MCPA) umożliwia otrzymanie substancji o wysokiej aktywności chwastobójczej przy jednoczesnym zmniejszeniu negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne.

W wyniku prac otrzymano nowe bisamoniowe sole z anionem tryptofanianowym i 2-metylo-4-chlorofenoksyoctanowym. Synteza soli polegała na reakcji czwartorzędowania alkilodimetyloaminy za pomocą odpowiedniego dibromku, następnie reakcji alkalizacji i wymiany jonowej z tryptofanem i MCPA. Proces kontrolowano za pomocą spektroskopii FTIR, co umożliwiło określenie optymalnego czasu prowadzenia reakcji. Opracowana metoda syntezy oraz oczyszczalnia pozwoliła uzyskać sole o wysokiej czystości z wydajnością przekraczającą 94%. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), gdzie widoczne były przesunięcia chemiczne charakterystyczne zarówno dla anionów, jak i kationów. Dla wszystkich otrzymanych soli bisamoniowych określono rozpuszczalność w 10 wybranych rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej polarności. Przeprowadzone badania wykazały, że rozpuszczalność w dużym stopniu zależy od budowy kationu, zarówno łącznika, jak i łańcucha alifatycznego. Syntezowane produkty są rozpuszczalne w wodzie, metanolu, acetonie i chloroformie. Nie wykazują natomiast powinowactwa do rozpuszczalników niepolarnych, tj. toluenu i heksanu.

---

\* Adres do korespondencji: Daria Szymaniak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: [daria.szymaniak@doctorate.put.poznan.pl](mailto:daria.szymaniak@doctorate.put.poznan.pl).

Skuteczność działania syntezowanych soli bisamoniowych badano w warunkach szklarniowych na przykładzie komosy białej i rzepaku ozimego. Związki zastosowano w postaci wodnych roztworów o stężeniu odpowiadającym dawce 400 g kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyotowego w przeliczeniu na 1 ha. Środkiem porównawczym był komercyjny herbicyd Chwastox Extra 300SL. Badanie wykonano w 4 powtórzeniach w układzie całkowicie losowym. Na podstawie uzyskanych pomiarów obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu z masą obiektów kontrolnych.



Rys. 1. Budowa chemiczna otrzymanych soli bisamoniowych

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

## LITERATURA

- [1] Szymaniak D., Maćkowiak A., Ciarka K., Praczyk T., Marcinkowska K., Pernak J. Synthesis and characterization of double-salt herbicidal ionic liquids comprising both 4-Chloro-2-methylphenoxyacetate and trans-cinnamate anions. *ChemPlusChem*, 2020, 85, 2281–2289.
- [2] Gray W.M. Hormonal regulation of plant growth and development. *PLoS Biol.*, 2004, 2, e311.

## Otrzymywanie węgla aktywnych z liści dębu szypułkowego

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

Przedstawiono sposób otrzymywania węgla aktywnych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) poprzez aktywację chemiczną wodorotlenkiem potasu. Otrzymane materiały scharakteryzowano za pomocą izoterm adsorpcji-desorpcji azotu mierzonych w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Liście dębu szypułkowego wysuszono i utarto w moździerzu, a następnie dodano do nich roztwór wodorotlenku potasu w stosunku masowym 1 : 1. Mieszaninę pozostawiono w temperaturze pokojowej przez 3 godziny, a następnie suszono w  $200^{\circ}\text{C}$  przez 19 godzin. Po upływie tego czasu sproszkowany materiał umieszczono w piecu rurowym i poddano karbonizacji w temperaturze od  $500^{\circ}\text{C}$  do  $900^{\circ}\text{C}$  w atmosferze azotu (przepływ  $18\text{ dm}^3/\text{min}$ ). Po procesie karbonizacji materiał przemywano wodą dejonizowaną do uzyskania pH ok. 6,5. Następnie materiał traktowano roztworem kwasu chlorowodorowego o stężeniu  $1\text{ mol}/\text{dm}^3$  przez 19 godzin i ponownie przemywano wodą dejonizowaną. Ostatnim etapem było suszenie przez 19 godzin w temperaturze  $200^{\circ}\text{C}$ . W ten sposób otrzymano węgle aktywne oznaczone akronimami od QR500 do QR900.

Powierzchnię właściwą (SSA) otrzymanych materiałów obliczono zgodnie z wielopunktowym równaniem Brunauera, Emmetta i Tellera (BET). Objętość mikroporów (MPV) oraz dystrybucję wielkości porów wyznaczono za pomocą metody QSDFT opartej na teorii funkcjonu gęstości, natomiast całkowitą objętość porów (TPV) obliczono na podstawie objętości azotu zaadsorbowanego pod ciśnieniem  $p/p_0 \approx 1$ . Wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości powierzchniowe badanych materiałów

Materiał	SSA [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	MPV [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	TPV [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
QR500	1269	0,46	0,55
QR600	956	0,35	0,42
QR700	1299	0,48	0,59
QR800	1350	0,50	0,55
QR900	1424	0,53	0,58

Wraz ze zwiększeniem temperatury karbonizacji zwiększyła się powierzchnia właściwa otrzymanych materiałów. Jedynie w przypadku materiału karbonizowanego w temperaturze  $600^{\circ}\text{C}$  wartość tego parametru była niższa od pozostałych. Wartość całkowitej objętości porów również rosła liniowo wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu karbonizacji i była najwyższa dla materiału QR900. Najwyższą wartością objętości mikroporów charakteryzował się materiał QR700, natomiast w przypadku materiału QR600 wartość MPV była najniższa.

\* Adres do korespondencji: Alicja Szymańska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.szymanska@zut.edu.pl.

Węgle aktywne otrzymane z liści dębu szypułkowego na drodze aktywacji chemicznej wodorotlenkiem potasu charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz mikroporowatością. Uzyskane wyniki wskazują na to, że otrzymane materiały mogą mieć potencjalnie zastosowanie w procesie adsorpcji dwutlenku węgla.



## Wytwarzanie granulowanych nawozów wieloskładnikowych w Grupie Azoty Zakładach Chemicznych „Police” SA

<sup>1</sup> Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA

<sup>2</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Wraz z globalnym wzrostem zapotrzebowania rolnictwa na nawozy następował rozwój produkcji nawozów. Granulacja to jedna z najważniejszych i szeroko stosowanych metod wytwarzania nawozów mineralnych. Główną zaletą nawozów granulowanych jest wysoka koncentracja składników pokarmowych, różnorodność zawartości tych składników oraz łatwość transportu, przechowywania i stosowania. Rozwój różnych technologii tej metody związany jest ze wzrostem zapotrzebowania rolnictwa na nawozy, które wynika z konieczności coraz intensywniejszego uzupełniania składników pokarmowych w glebach ze stosowania na coraz większą skalę upraw wielkopowierzchniowych. Istotną więc stała się możliwość prostego transportu wytworzonego nawozu, dostarczenia do gleby czystych i łatwo przyswajalnych dla roślin substancji odżywczych oraz szybkiej aplikacji na jak największą powierzchnię gleby uprawnej. Takim wymaganiom mogły sprostać nawozy granulowane.

W Grupie Azoty Zakładach Chemicznych „Police” SA wieloskładnikowe nawozy mineralne wytwarzane są za pomocą dwóch technologii granulacyjnych: firmy Dorr-Oliver oraz Fisons. Instalacja oparta na licencji Fisons charakteryzuje się znacznie niższym od Dorr-Oliver stopniem recyklu, tzn. stosunkiem masy nawozu stanowiącego tzw. zawrót do masy nawozu odprowadzanego jako produkt gotowy, co w znacznej mierze decyduje o jej mniejszej energochłonności.

Zaletą tej technologii jest również możliwość wytwarzania zróżnicowanych nawozów różnych typów, jak np. nawozy jednoskładnikowe (N), nawozy dwuskładnikowe (NP, NK, PK) oraz nawozy trójskładnikowe (NPK). Surowcami do produkcji są: amoniak, mocznik, siarczan(VI) amonu, kwas siarkowy(VI), magnezyty, chlorek potasu, siarczan(VI) potasu, mieszanka mikroelementowa, superfosfat oraz MAP (diwodorofosforan amonu będący półproduktem wytwarzanym na jednym z ciągów instalacji). Przy produkcji wielu gatunków nawozów MAP stanowi bazę, na której produkowane są nawozy oraz lepszycze do granulowania pozostałych dodawanych składników.

Produkcja MAP odbywa się na niezależnym od pozostałej produkcji nawozów ciągu, w reaktorze rurowym umieszczonym na szczycie tzw. wieży rozpyłowej. Do reaktora wprowadzany jest kwas fosforowy(V) oraz ciekły amoniak. W wyniku egzotermicznej reakcji neutralizacji powstaje diwodorofosforan amonu, który pod wpływem ciśnienia wydostaje się z reaktora. Materiał opadając w wieży ulega wystudzeniu i odparowaniu. Z dna wieży materiał jest przesyłany urządzeniami transportowymi do magazynu surowców.

---

\* Adres do korespondencji: Andrzej Ściażko, Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA, ul. Kuźnicka 1, 72-010 Police, e-mail: andrzej.sciazko@grupaazoty.com.

Surowce do produkcji nawozów w technologii Fisons podawane są głównie w postaci stałej. W celu ich zgranulowania do granulatora bębnowego podawany jest kwas siarkowy, amoniak oraz woda w postaci cieczy absorpcyjnej z układu oczyszczania gazów technologicznych. Pod wpływem obrotów bębna granulatora oraz dzięki uzyskanej temperaturze reakcji kwasu siarkowego i amoniaku w obecności dodatku wody z cieczy absorpcyjnej formuje się granulat, który przechodzi kolejne etapy produkcyjne: dogranulowania i wysuszenia w suszarce obrotowej, segregacji w przesiewaczach na frakcję właściwą, podziarno i nadziarno oraz ostatecznie kondycjonowania poprzez wychłodzenie i powleczenie środkiem przeciwzbrylającym przed odesłaniem na magazyn. Odseparowana frakcja nadziarna granulatu trafia do węzła kruszenia i po rozdrobnieniu wraz z podziarnem zawracana jest do ponownego granulowania. Wszystkie powstające gazy procesowe wraz z pyłami przed wprowadzeniem do atmosfery przechodzą przez system oczyszczania w cyklonach oraz skrubkach.

## **LITERATURA**

- [1] Dokumentacja wewnętrzna GA Z.CH. „POLICE” SA. Instrukcja Technologiczna Aparaturowa Instalacji PN3

## Aminokwasowe pochodne ketoprofenu i naproksenu – synteza, właściwości i potencjał aplikacyjny

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

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) stanowią grupę leków najczęściej przepisywaną i stosowaną wśród pacjentów. Wykazują szerokie spektrum działania. Posiadają właściwości przeciwgorączkowe, przeciwbólowe i przeciwzapalne. Stosowanie NLPZ skutkuje występowaniem szeregu działań niepożądanych. Leki te mają negatywny wpływ na przewód pokarmowy, układ krążenia, nerki, ciśnienie krwi [1].

Większość NLPZ, w tym naproksen i ketoprofen, charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością w wodzie, co wpływa na ograniczenie przenikalności substancji aktywnej przez błony biologiczne [2]. Poszukiwane są nowe pochodne NLPZ o polepszonej rozpuszczalności i zwiększonej biodostępności. Modyfikacje NLPZ mają także na celu wydłużenie okresu półtrwania leku w osoczu krwi. Preparaty należące do tej grupy leków wykazują negatywny wpływ na przewód pokarmowy, mogą powodować uszkodzenie błony śluzowej żołądka. Projektowanie nowych pochodnych NLPZ ma na celu zminimalizowanie działań niepożądanych ze strony układu pokarmowego [3, 4]. Najczęściej leki podawane są drogą doustną lub dojelitową. Jednym ze sposobów ograniczenia skutków ubocznych ze strony przewodu pokarmowego jest opracowanie systemów dostarczania leków przez skórę [5].

Aminokwasowe ciecze jonowe mogą stanowić aktywne składniki w otrzymywaniu skutecznych leków i systemów ich dostarczania. Ester aminokwasu ma stanowić silny biokompatybilny przeciwjon do formowania aktywnej farmaceutycznie cieczy jonowej (API-ILs). Zmodyfikowanie cząsteczki naproksenu lub ketoprofenu estrem alkilowym aminokwasu ma na celu zwiększenie rozpuszczalności oraz przenikalności leku przez skórę. Kation pochodzenia aminokwasowego może wpłynąć na wzrost biodegradowalności otrzymanego leku [6, 7].

W wyniku badań otrzymano nowe pochodne naproksenu i ketoprofenu w formie cieczy jonowych o potencjalnym zastosowaniu farmakologicznym. Otrzymane pochodne to naprokseniany i ketoprofeniany estrów alkilowych L-waliny oraz L-leucyny. Związki te otrzymano w wyniku reakcji chlorowodoru estru alkilowego aminokwasu i wybranego NLPZ. Reakcje prowadzono przy użyciu ultradźwięków w środowisku chloroformu. Identyfikację otrzymanych produktów przeprowadzono z użyciem następujących metod:  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , spektroskopii w podczerwieni (FTIR/ATR) i analizy elementarnej. Wyznaczono właściwości fizykochemiczne, jak: skręcalność światła spolaryzowanego, stabilność termiczną, temperatury topnienia oraz rozpuszczalność w wodzie i typowych rozpuszczalnikach organicznych. Modyfikacja niesteroidowych leków przeciwzapalnych w postaci soli estru alkilowego aminokwasu ma na celu zwiększenie rozpuszczalności i przenikalności przez błony biologiczne. Przekształcenie niesteroidowych leków przeciwzapalnych z formy kwasowej do postaci soli aminokwasowej

---

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

ma ponadto ograniczyć występowanie działań niepożądanych ze strony układu pokarmowego oraz zjawiska polimorfizmu.

## LITERATURA

- [1] Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. A comprehensive review of non-steroidal anti-inflammatory drug use in the elderly. *Aging Dis*, 2018, 9, 143–150.
- [2] Chantereau G., Sharma M., Abednejad A., Neves B., Sèbe G., Coma V., Freire M., Freire C., Silvestre A. Design of nonsteroidal anti-inflammatory drug-based ionic liquids with improved water solubility and drug delivery. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7, 14126–14134.
- [3] Perković I., Rajić Džolić Z., Zorc B. A convenient synthesis of new NSAID esters containing amino acid, urea and amide moieties. *Acta Pharm.*, 2013, 63, 409–418.
- [4] Elsaman T., Ali M. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) derivatives with anti-cancer activity. *Am. J. Res. Commun.*, 2016, 4.
- [5] Alkilani A., McCrudden M., Donnelly R. Transdermal drug delivery: Innovative pharmaceutical developments based on disruption of the barrier properties of the stratum corneum. *Pharmaceutics*, 2015, 7, 438–470.
- [6] Furukawa S., Hattori G., Sakai S., Kamiya N. Highly efficient and low toxic skin penetrants composed of amino acid ionic liquids. *RSC Adv.*, 2016, 6, 87753–87755.
- [7] Azevedo A., Costa S., Dias A., Marques A., Pinto P., Bica K., Ressmann A., Passos M. Araújo A., Reis S., Saraiva M. Anti-inflammatory choline based ionic liquids: Insights into their lipophilicity, solubility and toxicity parameters. *J. Mol. Liquids*, 2017, 232, 20–26.

## Synteza i charakterystyka kompozytów protonoprzewodzących otrzymanych na bazie sit molekularnych oraz imidazolu

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Technologii Chemicznej

Wraz z postępującym rozwojem technologicznym światowe zapotrzebowanie na energię stale wzrasta. Od wielu lat sporym zainteresowaniem cieszą się ogniwa paliwowe, wytwarzane z wykorzystaniem różnych substancji pełniących w nich funkcję elektrolitów.

Imidazol wprowadzony do porowatych sit molekularnych (zeolitów, materiałów AIPO) może tworzyć kompozyty o wysokim i stabilnym przewodnictwie protonowym w szerokim zakresie temperatur, w tym znacznie powyżej 100°C [1, 2]. Jest to ważne z punktu widzenia ogniw, ponieważ w tych temperaturach zachodzą w nich reakcje katalityczne, w których wymienione kompozyty mogłyby pełnić rolę stałych elektrolitów. W stanie stałym (krystalicznym) przewodnictwo imidazolu jest niskie ( $10^{-8}$  S/cm) ze względu na małą ruchliwość jego cząsteczek [3]. Można je jednak łatwo zwiększyć. Zdyspergowanie imidazolu w matrycach porowatych zdecydowanie zwiększa ruchliwość jego cząsteczek w porównaniu z krystalicznym imidazolem i może zwiększyć jego przewodnictwo o kilka rzędów wielkości [1].

Przewodnictwo kompozytów zależy od ilości wprowadzonego imidazolu, stopnia jego zdyspergowania oraz efektywności transportu protonów w mikroporowatej strukturze matrycy [1]. W tej drugiej kwestii szczególnie ważne są interakcje typu gość (imidazol) – gospodarz (matryca), wpływające na swobodę ruchu cząsteczek imidazolu rozseparowanych w sicie molekularnym. Protonowe formy matryc porowatych wspierają przewodnictwo protonowe dzięki obecności centrów kwasowych Brønsteda. Z drugiej strony przenoszenie  $H^+$  może zostać utrudnione przez wiązanie cząsteczek imidazolu przez zeolitowe centra kwasowe Lewisa [2]. Do uzyskania optymalnych właściwości protonoprzewodzących konieczne jest rozważenie wielu czynników o antagonistycznym działaniu.

Zeolity oraz materiały zeolitopodobne znane są z różnorodności struktur i właściwości. Materiały te mogą różnić się między sobą: budową przestrzenną (kanałowe, komorowe), rozmiarem porów (mikro-, mezopory), polarnością oraz chemicznym charakterem powierzchni, co pozwala nie tylko zdyspergować cząsteczki gościa, ale również zmodyfikować jego właściwości poprzez oddziaływanie z miejscami aktywnymi na powierzchni matrycy [1].

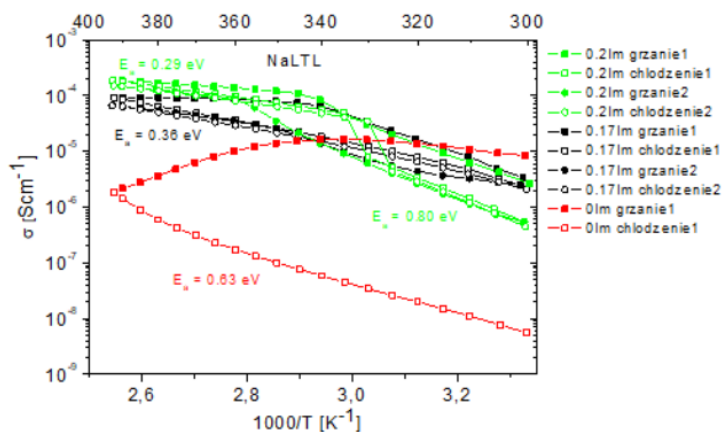
Celem pracy było otrzymanie kompozytów sitowo-molekularnych zawierających imidazol enkapsulowany w wybranych matrycach (CAN, LTL, FAU, AFI) oraz próba określenia korelacji pomiędzy wartością ich przewodnictwa protonowego a temperaturą, ilością wprowadzonego imidazolu oraz geometrią zastosowanych matryc [4].

W ramach prezentowanej pracy przeprowadzono syntezę materiału AIPO-5 (AFI) oraz kanakrynytu (CAN). Otrzymane matryce zbadano przy użyciu rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (PXRD) w celu potwierdzenia uzyskania prawidłowych struktur tych sit molekularnych. Następnie do wybranych matryc porowatych: AFI, CAN, komercyjnego LSX (FAU) oraz LTL

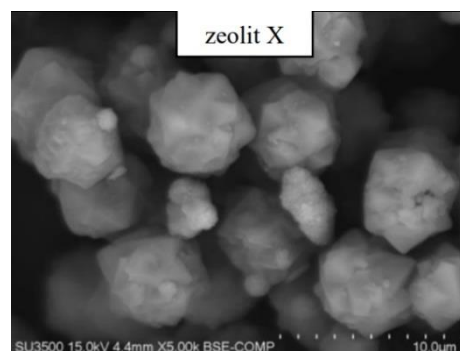
---

\* Adres do korespondencji: Agata Tabero, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska, e-mail: agatab2@st.amu.edu.pl.

otrzymanego wcześniej w Zakładzie Technologii Chemicznej UAM wprowadzono określone ilości imidazolu metodą impregnacji. Tak otrzymane kompozyty scharakteryzowano, wykorzystując metody IR (potwierdzenie wprowadzenia imidazolu do porów matrycy) oraz spektroskopię impedancyjną, umożliwiającą określenie przewodnictwa protonowego kompozytów. Dodatkowo wielkość krystalitów matrycy zbadano metodą SEM. Rysunek 1 przedstawia przykładowe wyniki pomiaru przewodnictwa dla kompozytu otrzymanego poprzez impregnację sodowej formy zeolitu LTL (Na-LTL) chloroformowymi roztworami o różnej zawartości imidazolu. Na rysunku 2 pokazano zdjęcie jednej z matryc wykonane metodą SEM.



Rys. 1. Wyniki pomiarów przewodnictwa Na-LTL



Rys. 2. Zdjęcie SEM zeolitu (LSX)

Przeprowadzone badania wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury oraz ilości wprowadzonego imidazolu przewodnictwo protonowe układów rośnie. Najwyższe przewodnictwo zaobserwowano dla kompozytu 0,24 Im Na-LSX (otrzymanego na bazie matrycy komorowej) w temperaturze 393K ( $6,37 \cdot 10^{-4}$  S/cm). Należy zaznaczyć, że jest to wynik zbliżony do wyniku charakteryzującego stopiony imidazol, co potwierdza, że umieszczenie imidazolu w porach sit molekularnych umożliwia otrzymanie stałych materiałów o bardzo dobrych właściwościach protonoprzewodzących.

## LITERATURA

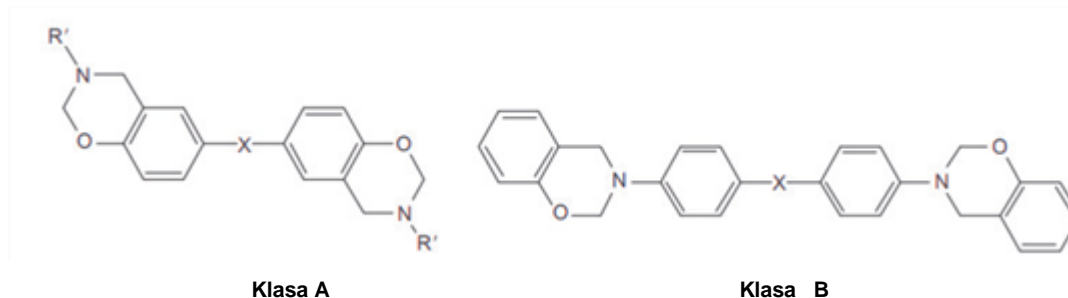
- [1] Jankowska A., Zalewska A., Skalska A., Ostrowski A., Kowalak S. Proton conductivity of imidazole entrapped in microporous molecular sieves. *Chem. Commun.*, 2017, 53, 2475–2478.
- [2] Jankowska, A., Ostrowski, A., Zieliński, M., Kowalak, S. Influence of zeolite acidity on proton conductivity of FAU embedded imidazole. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2019, 274, 33–42.
- [3] Jankowska A., Ostrowski A., Kowalak S. Proton conductivity of imidazole entrapped in H-forms of MFI zeolites. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2020, 298, 110059.
- [4] Tabero A. Synteza i charakterystyka kompozytów protonoprzewodzących otrzymanych na bazie sit molekularnych oraz imidazolu. Praca licencjacka, Wydział Chemii UAM, 2020.

## Spojwa klejowe z żywicami benzoksazynowymi – badania procesu utwardzania

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

Najbardziej rozpowszechnionymi klejami konstrukcyjnymi są te otrzymywane z żywic fenolowych, epoksydowych lub metakrylanowych, przy czym większość z nich to produkty ciekłe lub pasty, nie zawsze wygodne w użyciu, chociażby ze względu na trudności w uzyskaniu jednakowej grubości spoiny klejowej. Między innymi z tych względów zaczęto produkować konstrukcyjne filmy adhezyjne (ang. *structural adhesive films*, SAF), które mają postać dwustronnie klejących taśm (także samoprzylepnych). Początkowo SAF przeznaczone było tylko dla przemysłu lotniczego, później zaczęto je stosować także w motoryzacji i budownictwie. Spoiny z tego typu klejów konstrukcyjnych cechuje duża wytrzymałość mechaniczna, przy czym większość z nich zawiera wzmocnienia (włókno szklane lub tkaninę nylonową) [1].

Żyvice benzoksazynowe (ang. *benzoxazine resins*, BR) otrzymywane są z pochodnej fenolu, formaldehydu oraz aminy pierwszorzędowej. Zasadniczo wyróżnia się dwie klasy żywic benzoksazynowych (A i B), pokazanych na rys. 1.



Rys. 1. Budowa chemiczna dwufunkcyjnych żywic benzoksazynowych

Zaliczane są one do tzw. dwufunkcyjnych żywic benzoksazynowych ze względu na to, że powstają w wyniku reakcji bisfenolu i monoaminy (klasa A) lub fenolu i diaminy (klasa B). Podstawnik R jest grupą  $-\text{CH}_3$ , alifatyczną lub pierścieniem benzenowym, a X to  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$ , lub  $-\text{SO}_2$ . W przypadku syntezy żywic benzoksazynowych z wielofunkcyjnych fenoli i wielofunkcyjnych amin otrzymuje się wielofunkcyjne żywice benzoksazynowe [2]. Obecność pierścienia oksazynowego (heterocyklicznego, sześciocząłowego pierścienia zawierającego atomy tlenu i azotu), połączonego z pierścieniem benzenowym w strukturze żywicy, nadaje jej wyjątkowe właściwości, np. ulegają one polimeryzacji kationowej z otwarciem pierścienia he-

\* Adres do korespondencji: Mateusz Weisbrodt, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: mateusz.weisbrodt@zut.edu.pl.

terocyklicznego pod wpływem temperatury (160–220°C) lub kwasów Lewisa, są zdolne do kopolimeryzacji, cechuje je wysoka temperatura zeszklenia (160÷400°C) oraz stabilność termiczna.

W pracy przedstawiono wyniki badań analizy termicznej procesu utwardzania klejów konstrukcyjnych otrzymanych z żywic benzoksazynowych i kopolimeru epoksyakrylanowego (EAC), które utwardzono termicznie przy udziale wybranych cieczy jonowych, imidazoli lub pochodnej kwasu sulfonowego jako utwardzaczy utajonych. Zastosowano dwie różne żywice benzoksazynowe BR-35910 (Araldite MT35910; Hunstman, USA) oraz BR-35700 (Araldite MT35700), różniące się lepkością, temperaturą zeszklenia oraz budową chemiczną (pierwsza zawiera tom siarki pomiędzy pierścieniami benzoksazynowymi, a druga – grupę metylenową). Kompozycja klejowa zawierała żywicę benzoksazynową (BR-35910 lub BR-35700) i kopolimer epoksyakrylanowy – EAC (otrzymany na drodze kopolimeryzacji m.in. akrylanu butylu i metakrylanu glicydylu) w stosunku masowym 1 : 1 oraz utwardzacz utajony w ilości 2,5 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny EAC i BR. Testowano cieczy jonowe z anionem tetrafluoroboranowym lub dicyjanoamidowym, 1-butyloimidazol, 2-etylo-4-metyloimidazol oraz pochodną kwasu sulfonowego. Określono czas życia kompozycji klejowych oraz przeprowadzono analizę termiczną procesu utwardzania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Stwierdzono, że dłuższym czasem życia charakteryzowały się kompozycje klejowe z żywicą BR-35700 (nawet powyżej 30 dni) niż te z BR-35910, a szczególnie kompozycje zawierające tetrafluoroboranowe cieczy jonowe z kationami 1-etylo-3-metyloimidazolowym, 1-butylo-3-metyloimidazolowym oraz 1-(2-hydroksyetylo)-3-metyloimidazolowym. Jednakże ze względu na niższe temperatury początku reakcji utwardzania (<200°) i szczyt temperaturowy reakcji oraz czas życia kompozycji (powyżej 28 dni) bardziej odpowiednimi utwardzaczami do układów BR-EAC, przeznaczonych na konstrukcyjne filmy adhezyjne, okazały się dicyjanoamidowa ciecz jonowa oraz pochodna kwasu sulfonowego.

## LITERATURA

- [1] Higgins A. Adhesive bonding of aircraft structures. *Int. J. Adhesion Adhesives*, 2000, 20(5), 367–376.
- [2] Subrayan F.N. Condensation of substituted phenols with hexakis(methoxymethyl)melamine: synthesis, characterization, and properties of substituted 2,4,6-tris[3,4-dihydro-1,3-(2H) benzoxazine-3-yl]-s-triazine derivatives. *Chem. Mater.*, 1998, 10(11), 3506–3512.



## Właściwości reologiczne roztworów Na-CMC w mieszaninach EtOH/woda i IPA/woda

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

Sól sodowa karboksymetylocelulozy (Na-CMC) jest rozpuszczalną w wodzie pochodną celulozy [1, 2]. Zdolność tego polielektrolitu do zmian właściwości reologicznych roztworów spowodowała, że jest on wykorzystywany w wielu gałęziach przemysłu, szczególnie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym [3, 4, 5]. Na-CMC stosowana jest przede wszystkim w celu nadania konsystencji produktu finalnego. Do tej pory nie opublikowano żadnych prac naukowych na temat właściwości reologicznych roztworów Na-CMC o różnym stopniu podstawienia ( $DS$ ) oraz masie cząsteczkowej ( $M_w$ ) w mieszaninach alkoholi jednowodorotlenowych. Celem przedstawionych badań w tej pracy było określenie wpływu  $DS$ , jak i  $M_w$  na właściwości reologiczne roztworów Na-CMC w mieszaninach alkohol etylowy/woda (EtOH/woda) oraz alkohol izopropylowy/woda (IPA/woda). Zarówno EtOH, jak i IPA należą do grupy alkoholi jednowodorotlenowych o właściwościach odkażających, dezynfekujących, rozpuszczających, czyszczących i odtłuszczających.

W badaniach wykorzystano Na-CMC (Sigma-Aldrich) o  $DS = 0,7$ ;  $0,9$  i  $1,2$  i o zbliżonych średnich masach cząsteczkowych  $M_w \sim 250\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  oraz Na-CMC (Dow Chemical Company) o wyższej masie cząsteczkowej ( $M_w \sim 1\ 200\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) i o  $DS = 0,7$ . Zastosowany alkohol etylowy (Wyborowa SA) oraz izopropylowy (Chempur) to powszechnie dostępne produkty komercyjne.

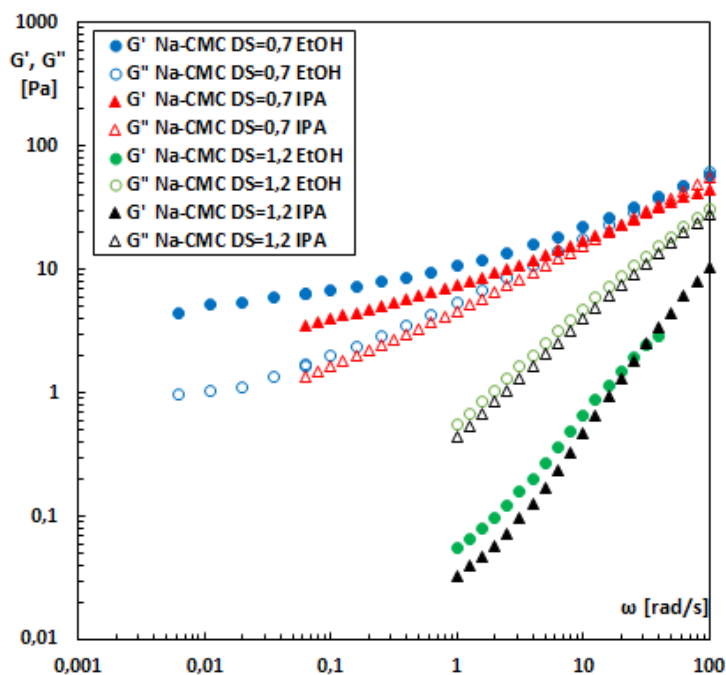
Do badań reologicznych wykorzystano reometr rotacyjny Physica MCR 501 firmy Anton-Paar. Badania przeprowadzono w przepływie ustalonym i oscylacyjnym w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  przy użyciu układów stożek–płytki (60 mm, kąt  $2^\circ$ ) oraz płytki–płytki (60 mm).

Na rys. 1. przedstawiono przykładowe spektra mechaniczne roztworów Na-CMC ( $M_w \sim 250\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) o  $DS = 0,7$  i  $1,2$  w mieszaninach EtOH/woda oraz IPA/woda. Z przeprowadzonych pomiarów reologicznych wynika, że w mieszaninie alkoholu jednowodorotlenowego ujawnia się silny wpływ stopnia podstawienia Na-CMC na przebieg spektra mechanicznego. Niezależnie od zastosowanego alkoholu niski stopień podstawienia polimeru prowadzi do uzyskania płynów charakteryzujących się znaczną sprężystością, o czym świadczą wysokie wartości modułów  $G'$  i  $G''$  oraz to, że moduł  $G'$  jest większy od modułu  $G''$  w prawie całym zakresie częstości oscylacji. W porównaniu z IPA użycie EtOH pozwala uzyskać substancje o większej lepkości przy tych samych stężeniach masowych polimeru i alkoholu.

Wzrost masy cząsteczkowej Na-CMC ( $M_w \sim 1\ 200\ 000\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) umożliwia uzyskania płynów charakteryzujących się większą lepkością i sprężystością, a dodatek EtOH lub IPA w układzie potęguje wzrost tych parametrów.

---

\* Adres do korespondencji: Patrycja Wagner, Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: patrycja.wagner@put.poznan.pl.



Rys. 1. Spektre mechaniczne dla roztworów Na-CMC ( $DS = 0,7$  i  $1,2$ ) o stężeniu 2,2% w mieszaninach EtOH/woda (40% EtOH) oraz IPA/woda (40% IPA)

Z przeprowadzonych pomiarów reologicznych wynika, że dodatek EtOH lub IPA prowadzi do powstania większej liczby węzłów między łańcuchami Na-CMC o  $DS = 0,7$ . Za powstałe węzły prawdopodobnie odpowiedzialne są oddziaływania hydrofobowe. Możliwe, że zmniejszenie rozpuszczalności polimeru w mieszaninach alkoholi jednowodorotlenowych prowadzi do agregacji części hydrofobowych łańcuchów.

*Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki*

## LITERATURA

- [1] Ferro M., Castiglione F., Panzeri W., Dispenza R., Santini L., Karlsson H.J., De Wit P.P., Mele A. Non-destructive and direct determination of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose by HR-MAS<sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.*, 2017, 169, 16–22.
- [2] Chumee J., Seeburin D. Cellulose extraction from pomelo peel: synthesis of carboxymethyl cellulose. *Int. J. Sci. Res. Innov.*, 2014, 8, 435–437.
- [3] Benslimane A., Bahlouli I.M., Bekkour K. Thermal gelation properties of carboxymethyl cellulose and bentonite carboxymethyl cellulose dispersions: rheological considerations. *Appl. Clay Sci.*, 2016, 132, 702–710.
- [4] Kukrety A., Singh R.K., Singh P., Ray S.S. Comprehension on the synthesis of carboxymethylcellulose (CMC) utilizing various cellulose rich waste biomass resources. *Waste Biomass Valor.*, 2018, 9, 1587–1595.
- [5] Yeasmin M.S., Mondal M.I. Synthesis of highly substituted carboxymethyl cellulose depending on cellulose particle size. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2015, 80, 725–731.

## **Właściwości reologiczne roztworów gumy guarowej i hydroksypropylometylocelulozy z dodatkiem kompleksów wybranych metali z EDTA**

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

Guma guarowa (GG) i hydroksypropylometyloceluloza (HPMC) należą do hydrokoloidów powszechnie stosowanych w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym oraz wielu innych. Oczywiście w zdecydowanej większości przypadków polimery te stanowią jeden ze składników produktów końcowych. Z tych powodów niezwykle istotne jest poznanie, jak różnorodne substancje wpływają na właściwości roztworów GG i HPMC. Guma guarowa i hydroksypropylometyloceluloza są polimerami niejonowymi, stąd właściwości ich roztworów są stabilne w szerokim zakresie zmian pH i stężenia chlorku sodu [1–3]. W literaturze brak jest natomiast danych na temat wpływu obecności kompleksów metali, w tym kompleksów kwasu wersenowego (EDTA), na właściwości reologiczne HPMC i GG. Przykładem produktów, w których mogą być użyte jednocześnie polimery i kompleksy EDTA, są nawozy. Wzrost lepkości roztworów nawozów wywołany dodatkiem GG i HPMC może zapobiegać powstawaniu bardzo małych kropeł podczas rozpylania, a tym samym unoszeniu części nawozu przez wiatr.

W badaniach eksperymentalnych oprócz HPMC i GG użyto kompleksy EDTA z jonami cynku, miedzi i manganu. HPMC i GG zakupiono w firmie Hortimex, natomiast kompleksy EDTA otrzymano z przedsiębiorstwa ADOB. Pomiar reologiczne były przeprowadzone w przepływie ciągłym. Krzywe lepkości zostały wyznaczone z użyciem układu stożek–płytki (średnica 60 mm, kąt 2°) podłączonym do reometru rotacyjnego Physica MCR 501 firmy Anton-Paar. Stężenie polimerów zmieniano w zakresie 0,4–0,8%, natomiast kompleksów 5–10%.

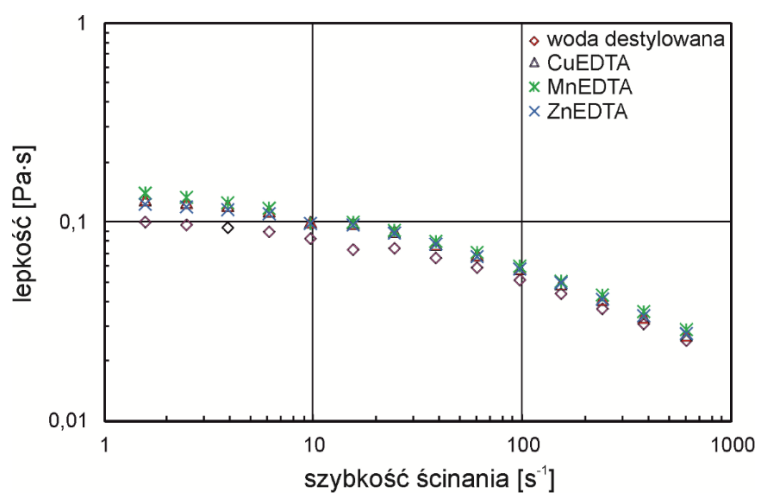
Z przeprowadzonych badań wynika, że lepkość roztworów HPMC z dodatkiem wszystkich użytych w badaniach kompleksów EDTA była większa od lepkości wodnych roztworów tej pochodnej celulozy. Wielkość zmian lepkości była zależna od stężenia zarówno kompleksu, jak i polimeru. Dodatek kompleksów EDTA do roztworów HPMC o stężeniu 0,4% wywoływał znacznie większe zmiany lepkości niż do roztworu o stężeniu 0,8%. Roztwory HPMC były również stabilne w czasie. Na przestrzeni 2 tygodni nie zaobserwowano znacznych zmian ich lepkości (jedynie lepkość roztworu zawierającego ZnEDTA nieznacznie zmalała). Przykładowe krzywe lepkości dla 0,4-procentowego roztworu HPMC z 5-procentowym dodatkiem CuEDTA, ZnEDTA i MnEDTA zostały przedstawione na rys. 1.

Inna sytuacja wystąpiła w przypadku roztworów gumy guarowej zawierającej kompleksy wybranych jonów metali z EDTA. Roztwory z dodatkiem CuEDTA charakteryzowały się znaczną stabilnością, stąd można określić, że ich lepkość była większa od lepkości roztworu GG w wodzie destylowanej. Właściwości reologiczne wodnych roztworów GG z dodatkiem ZnEDTA i MnEDTA były niestabilne w czasie. W zależności od stężenia kompleksu oraz ilości

---

\* Adres do korespondencji: Ewelina Warmbier, Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: ewelina.warmbier@.put.poznan.pl.

dni, które minęły od przygotowania roztworu dodatek tych kompleksów powodował wzrost lub obniżenie lepkości.



Rys. 1. Porównanie krzywych lepkości dla roztworu HPMC w wodzie destylowanej oraz z dodatkiem CuEDTA, ZnEDTA i MnEDTA (stężenie HPMC – 0,4%; stężenie kompleksów 5%, T = 20°C)

*Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki*

## LITERATURA

- [1] Mudgil D., Barak S., Khatkar B.S. Guar gum: processing, properties and food applications: a review. *J. Food Sci. Technol.*, 2014, 51(3), 409–418.
- [2] HaqAsif A., Karnakar R.R., Sreeharsha N., Gite V.V., Borane N., Al-Dhubiab B.E., Kaliyadan F., Rasool T., Nanjappa S.H., Meravanige G. pH and salt responsive hydrogel based on guar gum as a renewable material for delivery of curcumin: a natural anti-cancer drug. *J. Polym. Environ.*, 2021, in press.
- [3] Viridén A., Wittgren B., Andersson T., Abrahmsé-Alami S., Larsson A. Influence of substitution pattern on solution behavior of hydroxypropyl methylcellulose. *Biomacromolecules*, 2009, 10, 522–529.
- [4] Tritt-Goc J., Kowalczyk J., Piślewski N. Hydration of hydroxypropylmethyl cellulose: effects of pH and molecular mass. *Acta Phys. Pol. A*, 2005, 108, 197–205.
- [5] Smith J., Hong-Shum L. *Food additives data book*. New York, John Wiley & Sons, 2011.

## **Efektywność usuwania As(III) i As(V) z roztworów wodnych na modyfikowanych nanocząstkach magnetycznych**

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

Arsen jest naturalnym składnikiem wód powierzchniowych oraz podziemnych. Jego średnią zawartość w skorupie ziemskiej szacuje się na ok. 20 ppm, czyli zajmuje 20. miejsce pod względem rozpowszechnienia wśród pierwiastków. W roztworach wodnych występuje na III lub V stopniu utlenienia. Wszystkie związki arsenu wykazują działanie mutagenne i kancerogenne. Większą toksycznością charakteryzuje się arsen na trzecim stopniu utlenienia niż na piątym [1].

Do oczyszczania ścieków z arsenu stosuje się takie metody, jak: wymiana jonowa, adsorpcja oraz strącanie siarczku arsenu(III) lub arsenianów(V) metali. Do zalet procesu adsorpcji należy wysoka wydajność, natomiast do wad zaliczamy wpływ na wydajność pH roztworu, obecności innych jonów oraz niską wydajność względem jonów As(III).

Dobre właściwości adsorpcyjne jonów arsenu wykazują: węgiel aktywny, tlenki i wodorotlenki metali, np.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [2].

Według wytycznych WHO oraz rozporządzenia Ministra Zdrowia maksymalna ilość arsenu w wodzie pitnej wynosi  $0,01 \text{ g/m}^3$ , a w ściekach  $0,1 \text{ g/m}^3$  [3, 4].

Celem pracy było otrzymanie materiałów magnetycznych modyfikowanych węglem oraz ditlenkiem tytanu o właściwościach adsorpcyjnych w stosunku do arsenu. Zbadano skuteczność usuwania jonów As(III) i As(V) na otrzymanych materiałach oraz możliwość ponownego wykorzystania materiałów.

Materiały do badań otrzymano w dwóch etapach. Pierwszym etapem była synteza magnezytu, który otrzymano metodą współstrącaniową, wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym. Źródłem żelaza były sole: chlorek żelaza(III) i chlorek żelaza(II). Jako czynnik strącaniowy zastosowano wodę amoniakalną. Syntezę prowadzono w reaktorze mikrofalowym przez 20 minut w temperaturze  $140^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 10 bar. W drugim etapie wcześniej otrzymane nanocząstki magnezytu modyfikowano węglem oraz ditlenkiem tytanu. Proces również prowadzono w reaktorze mikrofalowym przez 1 h w temperaturze  $160^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 10 bar. W powyższy sposób otrzymano czysty magnezyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), magnezyt pokryty warstwą węglową ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ ) oraz magnezyt modyfikowany węglem oraz ditlenkiem tytanu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ ).

W tabeli 1 przedstawiono podstawową charakterystykę otrzymanych materiałów sorpcyjnych pod względem rozmiaru krystalitów oraz powierzchni właściwej. Otrzymane materiały charakteryzowały się cząstkami magnezytu oraz ditlenku tytanu poniżej 20 nm. Modyfikacja węglem oraz ditlenkiem tytanu spowodowała zwiększenie powierzchni właściwej w stosunku do materiału niemodyfikowanego.

---

\* Adres do korespondencji: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-332 Szczecin, e-mail: awojciechowska152@wp.pl.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów

Materiał	Średni rozmiar krystalitów magnetytu [nm]	Średni rozmiar krystalitów anatazu [nm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,6	–	79,1	0,3019
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C	9,6	–	87,6	0,2001
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C/TiO <sub>2</sub>	9,2	15,2	197,3	0,3212

W pracy porównano właściwości adsorpcyjne otrzymanych sorbentów w stosunku do jonów As(III) oraz As(V). W tabeli 2 przedstawiono wyniki powyższych badań. Proces adsorpcji prowadzono przy pH równym 7,5 i w temperaturze 25°C. Zaobserwowano, że magnetyt niemodyfikowany oraz modyfikowany węglem i ditlenkiem tytanu charakteryzował się stopniem adsorpcji powyżej 95% zarówno w przypadku As(V), jak i As(III).

Tabela 2. Adsorpcja jonów As(V) i As(III) na otrzymanych materiałach

Materiał	Stopień adsorpcji [%]	
	As(V)	As(III)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	98,6	95,4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C	95,3	66,6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C/TiO <sub>2</sub>	98,0	95,1

Otrzymane materiały dzięki właściwościom magnetycznym w prosty sposób są oddzielane po zakończonym procesie oczyszczania ścieków. Otrzymane materiały posiadają wysokie właściwości adsorpcyjne zarówno w przypadku arsenu na drugim stopniu utlenienia, jak i na piątym.

## LITERATURA

- [1] Szymańska-Chabowska A., Antonowicz-Juchniewicz J., Andrzejak R. Analiza stężeń wybranych markerów neoplazmatycznych u osób zawodowo narażonych na arsen i metale ciężkie. *Med. Pr.*, 2004, 55(4), 313–320.
- [2] Piwońska J., Pietrzyk S. Metody unieszkodliwiania arsenu z roztworów wodnych – ze szczególnym uwzględnieniem metalurgii miedzi – przegląd literaturowy. *Inż. Min.*, 2018, 19(1), 299–314.
- [3] Guidelines for drinking-water quality, vol. 1. Recommendations. Geneva, World Health Organization, 2004.
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 29 marca 2007r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* nr 61, poz. 417; rozporządzenie Ministra Zdrowia z 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz. U.* nr 72, poz. 466.

## Asocjacja micelarna w wodnych roztworach morfoliniowych oraz piperydyniowych cieczy jonowych

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

Intensywność działalności człowieka na przestrzeni ostatnich lat powoduje naruszenie istniejącej równowagi natury. Wśród poważnych problemów szczególnie istotna jest analiza wzrastającego zanieczyszczenia środowiska. Prowadzone przez naukowców badania zmierzają do zsyntezowania takich związków, które spełniałyby zasady zielonej chemii. Takie wymagania spełniają cieczy jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs). Są to sole o temperaturze topnienia nieprzekraczającej 100°C. ILs wyróżniają się niską prężnością par, niepalnością czy dużą stabilnością termiczną. Te nietlne związki dzięki swoim specyficznym właściwościom pełnią ważną rolę w różnych gałęziach przemysłu. W medycynie stanowią idealny nośnik substancji leczniczych, natomiast w elektrochemii cieczy jonowe wykorzystywane są np. w ogniwach [1].

Kryteria podziału cieczy jonowych są liczne. Podstawowa klasyfikacja oparta jest na budowie związku, stąd też bardzo ciekawą grupę stanowią cieczy jonowe o aktywności powierzchniowej (ang. *surface active ionic liquids*, SAILs). Są to związki, które zawierają część hydrofilową, „główkę” oraz hydrofobowy „ogon”, zazwyczaj w postaci długiego podstawnika alkilowego. Dodatkowo cieczy jonowe o amfifilowej budowie zdolne są do agregacji w środowisku wodnym, tworząc samoorganizujące się micelle [2]. Znajomość rodzaju tworzących się w roztworze aglomeratów pozwala na korzystne wykorzystanie aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych, np. jako środków pomocniczych w preparatach stosowanych do zwalczania chwastów na polach uprawnych [2, 3].

Niniejsza praca miała na celu analizę wpływu budowy morfoliniowych oraz piperydyniowych cieczy jonowych na ich właściwości międzyfazowe w środowisku wodnym oraz z dodatkiem rozpuszczalnika, tj. metanolu, etanolu czy izopropanolu.

Na podstawie uzyskanych wartości przewodności dla wszystkich cieczy jonowych wyznaczono wartość krytycznego stężenia micelowania (CMC). Ponadto obliczono standardową entalpię micelizacji  $\Delta G_M$  – gdyż ten parametr jest powiązany z wartością CMC oraz charakteryzuje każdy związek powierzchniowo czynny.

Uzyskane wyniki potwierdziły aktywność międzyfazową badanych cieczy jonowych na poziomie klasycznych jonowych surfaktantów. To sprawia, że można sformułować wniosek, iż amfifilowe cieczy jonowe mogą znaleźć zastosowanie jako detergenty, a także w przemyśle włókienniczym, papierniczym czy medycynie. Ponadto z przeprowadzonego doświadczenia wynika, iż wartość CMC jest zależna od medium, w którym przebiega proces micelizacji.

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

---

\* 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.

## LITERATURA

- [1] Kordala-Markiewicz R., Rodak H., Markiewicz B., Walkiewicz F., Sznajdrowska A., Materna K., Marcinkowska K., Praczyk T., Pernak J. Phenoxy herbicidal ammonium ionic liquids. *Tetrahedron*, 2014, 70, 4784–4789.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids „in a nutshell” (history, properties and development). *Chemik*, 2016, 9, 471–480.
- [3] 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.



## Wpływ parametrów procesu na wydajność destylacji membranowej

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

Destylacja membranowa (MD) to proces odparowywania lotnych składników nadawy przez porowatą hydrofobową membranę. W procesie MD membrana rozdziela dwa wodne roztwory różniące się temperaturą i składem. Lotne składniki nadawy odparowują na granicy faz nadawa/membrana, następnie dyfundują przez gaz wypełniający pory membrany, po czym kondensują w przepływającym po drugiej stronie membrany strumieniu zimnego destylatu (bezpośrednia kontaktowa MD). Początki badań procesu destylacji membranowej sięgają lat 60. ubiegłego wieku, co było następstwem poszukiwania efektywnych metod odsalania wody. Proces ten pozwala na prawie całkowite zatrzymanie nielotnych składników z roztworu zasilającego, co umożliwia zastosowanie MD do produkcji odsolonej wody [1]. Zaletą wykorzystania MD do odsalania wody jest niewielki wpływ jakości nadawy na skład destylatu. Oprócz procesu odsalania MD znalazła zastosowanie m.in. w zateżnieniu roztworów, rozdzielaniu wodnych roztworów organicznych oraz usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z wody. Pomimo zalet proces MD ma także pewne ograniczenia w wymienionych wcześniej zastosowaniach, do których należą: spadek wydajności procesu wraz ze wzrostem stężenia zagęszczanego roztworu, przyspieszenie zwilżania membrany przez związki organiczne oraz wysokie koszty eksploatacji instalacji w stosunku do jej wydajności [2].

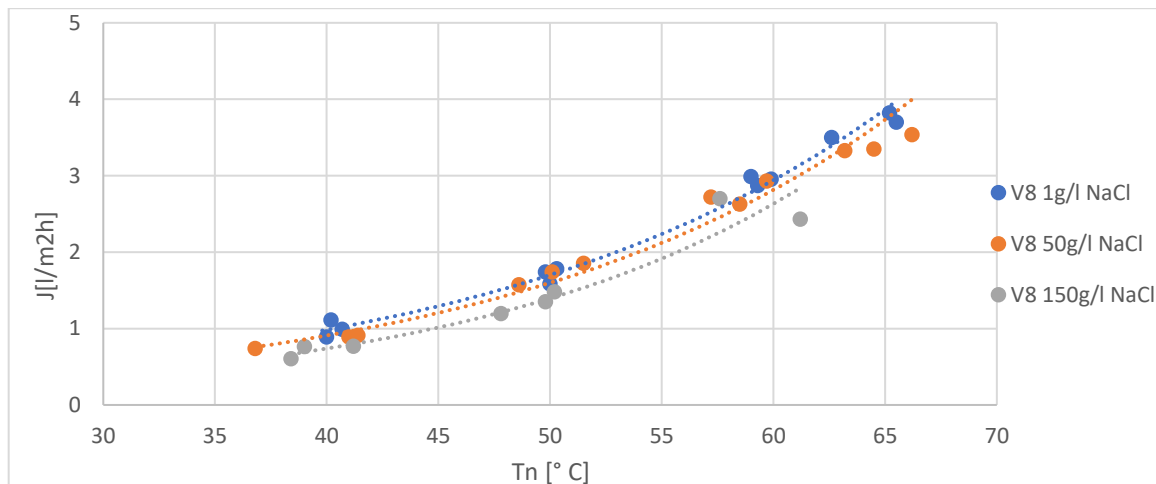
Siłą napędową transportu masy dla procesu MD jest różnica prężności pary, która wynika z temperatury i składu roztworu w warstwach przylegających do membrany. W destylacji membranowej występuje zjawisko jednoczesnego transportu masy i ciepła pomiędzy nadawą a destylatem. Ciepło przekazywane z nadawy do destylatu składa się z ciepła przewodzonego przez membranę oraz ciepła związanego ze strumieniem pary [3]. Zjawisko polaryzacji temperaturowej powoduje występowanie różnic pomiędzy temperaturą w warstwie przylegającej do membrany a temperaturą nadawy i destylatu. Ich wartości zależą od warunków wymiany ciepła w module MD. Ze względu na przenoszenie ciepła i masy następuje obniżenie temperatury nadawy w warstwie granicznej, co powoduje znaczny spadek strumienia permeatu [4]. Z tego względu duży wpływ na wydajność MD ma burzliwość przepływu nadawy, zwłaszcza gdy stosuje się wyższą temperaturę zasilania. Prawidłowe opisanie transportu ciepła przez membranę pozwala na dokładne obliczenia matematyczne przebiegu procesu MD [5].

W ramach pracy przeprowadzono porównanie wpływu parametrów MD (temperatura, stężenie NaCl) dla membran kapilarnych Accurel PP S6/2 oraz Accurel PP V8/2 HF. Proces destylacji membranowej był prowadzony w modułach zanurzeniowych zamontowanych w kolbie (4 L) postawionej na mieszadle magnetycznym z grzaniem. Membrany poddawane były działaniu solanek oraz solanek zaolejonych o stężeniach NaCl 1, 50 i 150 g/l. Dla każdego stężenia wykonano pomiary w zakresie temperatury od 35–70°C. Wydajność MD z zastosowaniem

---

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

membrany Accurel PP V8/2 HF dla roztworów soli ze wzrostem temperatury przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wydajność membrany Accurel PP V8/2 HF dla wybranych stężeń NaCl

Prezentowane wyniki obrazują istotny wpływ temperatury nadawy na wydajność MD oraz niewielki spadek wydajności nawet dla roztworu NaCl o wysokim stężeniu. Efekt ten spowodowany jest obniżeniem prężności pary (siły napędowej procesu) wraz ze wzrostem stężenia roztworu oraz pogorszeniem sprawności termicznej układu, co związane jest m.in. ze zwiększoną gęstością nadawy.

*Badania zostały wykonane w ramach grantu nr 2018/29/B/ST8/00942, finansowanego przez NCN.*

## LITERATURA

- [1] Suwaileh W., Johnson D., Hilal N. Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook. *Desalination*, 2020, 491, 114559.
- [2] Gryta M. Rozdzielanie składników roztworów techniką destylacji membranowej. *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej. Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska*, 2003, 577 (7), 3–160.
- [3] Kebria M.R., Rahimpour A. Membrane distillation: Basics, advances, and applications. *Advances in Membrane Technologies*, 2020, 67.
- [4] Meng S., Hsu Y.C., Ye Y., Chen V. Submerged membrane distillation for inland desalination applications. *Desalination*, 2015, 361, 72–80.
- [5] Luo A., Lior N. Study of advancement to higher temperature membrane distillation. *Desalination*, 2017, 419, 88–100.

## Ciecze jonowe o działaniu deterentnym z anionem pochodzenia naturalnego

<sup>1</sup> Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

<sup>2</sup> Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy

Deterenty pokarmowe stanowią grupę substancji zdolnych wpływać na pobieranie pokarmu przez różne organizmy. Najczęściej stosuje się je w agrochemii do ochrony roślin przed owadami będącymi szkodnikami upraw. Związki te wykazują zazwyczaj niewielką toksyczność względem owadów, jednakże wpływają częściowo lub całkowicie na spadek pobierania przez nie pokarmu, co prowadzi do nieprawidłowego rozwoju owada oraz śmierci. Mechanizmy działania deterentów, zwanych też antyfidantami lub repelentami, obejmują wpływ na selekcję pokarmu przy pomocy zmysłów, zmiany w procesach trawienia i układzie pokarmowym (takich jak dezaktywacja enzymów trawiennych) oraz upośledzenie procesów fizjologicznych w organizmie owada po spożyciu pokarmu. Największym zainteresowaniem cieszą się antyfidanty pierwszej grupy z uwagi na szybkość działania i wysoką skuteczność [1, 2].

Charakterystyczne właściwości cieczy jonowych, takie jak niska lotność oraz możliwość niemal dowolnej modyfikacji wynikające z ich jonowej budowy, nadają tym związkom ogromny potencjał nie tylko badawczy, ale również aplikacyjny. Adekwatny dobór właściwości fizykochemicznych poprzez obecność odpowiedniego przeciwjonu nie dość, że może znacznie poprawić skuteczność oraz trwałość deterenta, to niesie za sobą również szerokie możliwości wykorzystania w cieczach jonowych posiadających więcej niż jedną funkcję (na przykład fungicydową). Może to w dużym stopniu przyczynić się do znacznej poprawy zarówno skuteczności ochrony upraw, jak i bezpieczeństwa środowiska naturalnego w związku z koniecznością stosowania mniejszej liczby substancji, często również w niższych dawkach. Dodatkowo niska lotność cieczy jonowych zapewnia większe bezpieczeństwo oraz komfort stosowania, ponieważ osoba prowadząca aplikację nie jest bezpośrednio narażona na działanie oparów, które mimo niskiej toksyczności mogłyby w wyniku długotrwałej ekspozycji nieść ze sobą skutki zdrowotne, takie jak podrażnienia bądź zatrucia. Warto także wspomnieć o projektowalności m.in. właściwości hydrofilowo-hydrofobowych, dzięki czemu można ograniczyć zaleganie substancji w glebie lub jej migrację na skutek większego lub mniejszego powinowactwa do wody [3].

Piperyna jest związkiem naturalnie występującym w rozmaitych odmianach pieprzu, nadającym im charakterystyczny ostry smak. Z tego względu pieprz jest na świecie szeroko stosowany jako przyprawa, jednakże posiada też szereg korzystnych dla zdrowia właściwości, takich jak stymulacja trawienia, działanie przeciwbólowe oraz przeciwzapalne, a także pobudzające. Dodatkowo ma zdolność wpływania na procesy spalania tłuszczu oraz blokowania syntezy komórek tłuszczowych, dzięki czemu piperyna może znacznie zwiększać efektywność odchudzania. Zależnie od gatunku rośliny, warunków hodowli czy pochodzenia ziarna pieprzu mogą mieć różną zawartość piperyny. Waha się ona zazwyczaj od 0,4 do 9%. Strukturalnie piperyna jest amidem dwunienasyconego kwasu karboksylowego, posiadającego podstawnik

---

\* Adres do korespondencji: Marcin Wysocki, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: marcin.g.wysocki@student.put.poznan.pl.

aromatyczny. Wyizolowana substancja ma postać żółtych kryształów o temperaturze topnienia 214–220°C.

W toku badań otrzymano nowe, nieopisane wcześniej ciecze jonowe z anionem piperynianowym oraz kationami: dodecylometyloimidazoliowym, dodecyloдимetylohydroksyetyloamoniowym oraz dodecylometylomorfoliniowym.

Synteza obejmowała ekstrakcję piperyny z ziaren pieprzu przy zastosowaniu aparatu Soxhleta. Następnie wyekstrahowana substancja poddano zasadowej hydrolizie w celu usunięcia ugrupowania amidowego, a następnie zakwaszono, uzyskując grupę kwasową. Kwasowa forma piperyny stanowiła surowiec służący do syntezy cieczy jonowej na drodze wymiany anionu. Źródła kationów zastosowane w syntezie cieczy jonowych miały formę odpowiednio podstawionych czwartorzędowych bromków: amoniowego, imidazoliowego oraz morfolinowego. W wyniku reakcji wymiany anionu z wykorzystaniem żywicy jonowymiennej otrzymano czwartorzędowe wodorotlenki amoniowe, które poddano następnie reakcji zobojętniania z uzyskanym uprzednio kwasem piperynowym.

Okazało się, że jeden z otrzymanych związków występuje w ciekłym stanie skupienia poniżej 100°C, co pozwoliło zaklasyfikować go jako ciecz jonową. Pozostałe związki ze względu na stały stan skupienia utrzymały status czwartorzędowych soli amoniowych.

Otrzymane związki poddano analizie protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego w celu potwierdzenia ich struktury. Dodatkowo w celu potwierdzenia obecności kationu oraz anionu wykonano widma w podczerwieni oraz ultrafiolecie. Kolejne badania obejmowały określenie właściwości fizykochemicznych, takich jak temperatura topnienia oraz rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Ponadto wykonano badania obrazujące działanie zsyntezowanych związków jako deterentów pokarmowych wobec chrząszczy wołka zbożowego oraz wołka ryżowego, a także larw skórka zbożowego oraz trojszyka ulca.

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.*

## LITERATURA

- [1] Nawrot J., Klejdysz T. Ionic liquids as feeding deterrents for stored product pests. *Przem. Chem.*, 2013, 92, 1643–1645.
- [2] Koul O. Phytochemicals and insect control: An antifeedant approach. *Critical Rev. Plant Sci.*, 2008, 27, 1.
- [3] Choudhary H., Pernak J., Shamshina J.L., Niemczak M., Giszter R., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Marcinkowska K., Cojocar O.A., Rogers R.D. Two herbicides in a single compound: double salt herbicidal ionic liquids exemplified with glyphosate, dicamba, and MCPA, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, 5(7), 6261–6273.
- [4] Wattanathorn J., Chonpathompikunlert P., Muchimapura S., Priprem A., Tankamnerdthai O. Piperine, the potential functional food for mood and cognitive disorders. *Food Chem. Toxicol.*, 2008, 46(9), 3106–3110.

## Przegląd metod otrzymywania kwasu polifosforowego(v) oraz polifosforanów(v) amonu

<sup>1</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

<sup>2</sup> Grupa Azoty Zakłady Chemiczne „Police” SA

W ostatnich latach obserwuje się stały wzrostowy trend konsumpcji nawozów płynnych, głównie na rynkach Stanów Zjednoczonych, Kanady i Francji. Największą popularnością wśród nawozów płynnych cieszą się nawozy azotowe w postaci roztworów mocznika i saletrano-mocznikowych, a także roztwory na bazie polifosforanu(V) amonu (APP) [1, 2].

Nawozy płynne zawierające APP cechują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz zdolnością do tworzenia rozpuszczalnych kompleksów z metalami wielowartościowymi. Dzięki temu istnieje możliwość wprowadzenia do takich roztworów mikroelementów bez konieczności stosowania związków organicznych o zdolnościach sekwestrujących. Rozpuszczalność mikroelementów w roztworach APP jest większa niż w roztworach ortofosforanów(V) amonu [3–6]. Wśród nawozów płynnych zawierających APP istotną rolę odgrywają tzw. nawozy bazowe lub nawozy podstawowe o składzie NPK 10-34-0 oraz 11-37-0. Nawozy te mogą być stosowane bezpośrednio bądź jako półprodukty do otrzymywania różnych kompozycji mieszanin ciekłych.

Istnieje wiele doniesień literaturowych na temat otrzymywania nawozów płynnych na bazie polifosforanu(V) amonu, które można podzielić według różnych kryteriów [7]:

- ze względu na jakość produktów finalnych wyróżnia się nawozy klarowne oraz zawieszinowe;
- z uwagi na stopień kondensacji mogą to być nawozy o wysokiej zawartości polifosforanów (60–70% i więcej) bądź niskiej (poniżej 50%) [8, 9];
- ze względu na substraty zastosowane w reakcji otrzymywania APP [4, 7–9].

W tym ostatnim przypadku można wyróżnić procesy z wykorzystaniem:

- kwasu polifosforowego(V) i czynnika amonizującego,
- kwasu ortofosforowego(V) i czynnika amonizującego,
- mocznika i kwasu ortofosforowego(V);

Polifosforan(V) amonu przeznaczony do celów nawozowych otrzymywany jest najczęściej w wyniku reakcji kwasu polifosforowego(V) z czynnikiem amonizującym (wodą amoniakalną lub amoniakiem gazowym). Do produkcji kwasu polifosforowego(V) wykorzystuje się kwasy ortofosforowe(V) otrzymane w procesie termicznym lub ekstrakcyjne kwasy fosforowe uzyskane z czystych surowców fosforowych głównie pochodzenia magmowego, tzw. apatytów. Można wyróżnić 5 metod otrzymywania kwasu polifosforowego(V), w wyniku [10–12]:

1. Rozpuszczenia stałego  $P_2O_5$  w kwasie ortofosforowym(V), reakcja jest gwałtowna i egzotermiczna, a powstały kwas jest wysoce korozyjny. Z tego powodu aparaturę wyklada się teflonem, grafitem lub tantalem. Metoda stosowana jest w małej skali.

---

\* Adres do korespondencji: Edyta Zielińska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: edyta.zielinska@grupaazoty.com.

2. Zateżzania kwasów ortofosforowych(V) o wysokiej czystości, tzw. termicznych.
3. Zateżzania kwasów ekstrakcyjnych:
  - a) z wykorzystaniem strumienia gorących gazów (temp. ok. 600–700°C), powstających w reakcji spalania gazu ziemnego w obecności powietrza, doprowadzonych do wyparki w układzie przeciwproudowym w stosunku do zateżzanego kwasu. Uzyskiwany gotowy produkt wymaga filtracji;
  - b) metodą elektrotermiczną poprzez pompowanie w sposób ciągły kwasu ortofosforowego(V) do kaskady grafitowych zbiorników (wyparek), do których dostarczana jest energia elektryczna za pośrednictwem elektrod ogrzewających kwas;
  - c) w wyniku oddziaływania mikrofal wywołujących polimeryzację kwasów ortofosforowych(V). Produkcja kwasu polifosforowego(V) wykorzystująca mikrofałe jako źródło energii jest ciągle rozwijana i jest oceniana jako proces bardziej efektywny energetycznie niż konwencjonalne metody.

Istotne jest, aby kwas polifosforowy(V) użyty do produkcji APP cechował się udziałem polifosforanów(V) rzędu 65–75%, gdyż przekłada się to na ich zawartość w produkcie gotowym. Odpowiednio wysoki stopień kondensacji pozwala na wprowadzenie mikroskładników i utworzenie trwałego w czasie produktu nawozowego. Nawozy otrzymane w wyniku reakcji kwasu polifosforowego(V) i czynnika amonizującego na ogół zawierają ok. 10–11% mas. azotu oraz 34–37% mas. fosforu w przeliczeniu na  $P_2O_5$ , a więc mogą być wykorzystywane do produkcji nawozów NPK. W przypadku roztworów zawierających polifosforany(V) istnieje możliwość wprowadzenia większej ilości mikroskładników niż ma to miejsce w roztworach ortofosforanów(V) [1, 9, 13].

## LITERATURA

- [1] UN Industrial Development Organization, Int'l Fertilizer Development Center Fertilizer Manual, 3rd Edition Springer Science & Business Media, 1998.
- [2] IHS Raport Ammonium Phosphates, 2.12.2019.
- [3] Becker, P. Phosphates and phosphoric acid. Raw materials technology and economics of the wet process. New York, Basel, Marcel Dekker, 1989.
- [4] Machej J., Cichy B., Amonizacja kwasu polifosforowego. Przem. Chem. 1999, 78(6), 221–225.
- [5] Grzmil B., Kic B. Pyro- and tripolyphosphates and citrates as the complexing agents for micronutrients in liquid fertilizers. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 139–144.
- [6] Górecki H., Cichy B. Wykorzystanie zdolności kompleksujących polifosforanów do wytwarzania nawozów zawierających mikroelementy. Przem. Chem., 2005, 84(4), 236–241.
- [7] Potts J.M. Fluid fertilizers. Tennessee Valley Authority National Fertilizer Development Center, 1984.
- [8] Production of fertilizer from wet phosphoric acid, US 3677734A, 1969.
- [9] Process for the production of ammonium polyphosphate, US 3733191A, 1970.
- [10] Gilmour R. Phosphoric acid. Purification, uses, technology, and economics. Boca Raton, CRC Press, 2014.
- [11] Method for making polyphosphoric acid, US 6616906, 2003.
- [12] Purification of wet process phosphoric acid, US 4296082, 1981.
- [13] Machej J., Cichy B. Sekwestracja niektórych metali dwuwartościowych w agrochemicznych roztworach polifosforanów amonu. Przem. Chem., 1999, 78(4), 142–145.

Magda ŻYWICKA\*<sup>1</sup>, Oliwia SKATULSKA<sup>1</sup>, Patrycja FALBA<sup>1</sup>, Wiktoria RYDZEWSKA<sup>1</sup>,  
Amelia STRZAŁKOWSKA<sup>1</sup>, Łukasz KUCHARSKI<sup>2</sup>, Adam KLIMOWICZ<sup>2</sup>

## Ocena właściwości antyoksydacyjnych wanilii płaskolistnej

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

<sup>2</sup> Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Starzenie się skóry to proces fizjologiczny, który dotyka każdego człowieka. Istnieje wiele teorii obrazujących przypuszczalne przyczyny starzenia. Jedną z nich jest działanie wolnych rodników, które powstają w organizmie na skutek m.in. oddychania tlenowego zachodzącego w komórkach.

Wolne rodniki to inaczej atomy bądź cząsteczki posiadające na orbitalu walencyjnym co najmniej jeden elektron niesparowany. Przyczyniają się one w znaczny sposób do uszkodzeń wielu struktur komórkowych – mogą powodować uszkodzenia błon biologicznych, materiału genetycznego czy w niekorzystny sposób modyfikować struktury białek, co skutkuje zaburzeniami procesów metabolicznych. Reaktywne formy tlenu pojawiają się w organizmie nie tylko w wyniku naturalnych przemian komórkowych, ale także na skutek działania czynników zewnętrznych, takich jak promieniowanie UV, temperatura, ultradźwięki lub metale ciężkie [1].

Degradacyjne procesy wywoływane przez wolne rodniki można znacząco opóźnić działaniem zawartych m.in. w roślinach antyoksydantów – substancji mających zdolność niszczenia reaktywnych form tlenu. Jedną z roślin o obiecującym potencjale przeciwutleniającym jest popularna w przemyśle spożywczym wanilia płaskolistna (łac. *Vanilla planifolia*), wykorzystywana jako przyprawa.

Do przeprowadzenia badań wykorzystano 8 sztuk lasek wanilii, które zmielono, a następnie przechowywano w temperaturze pokojowej w suchym miejscu. Kolejnym krokiem było sporządzenie ekstraktów alkoholowych, do których wykorzystano 4 rozpuszczalniki – alkohol metylowy, etylowy, izopropylowy oraz n-propylowy w 3 stężeniach: 40%, 70% i nierozcieńczony. Wyciągi przygotowano metodą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami trwającej 15, 30 lub 60 minut. Następnie, po oddzieleniu resztek lasek wanilii, zmierzono aktywność antyoksydacyjną ekstraktów tej rośliny metodą spektrofotometryczną z wykorzystaniem rodnika DPPH [2].

Spośród prób otrzymanych w wyniku ekstrakcji 15-minutowej najwyższy potencjał uzyskały ekstrakty sporządzone na bazie alkoholu metylowego, których aktywność antyoksydacyjna wynosiła od 42,78 (w 99,5-procentowym metanolu) do 48,19% RSA (w 70-procentowym metanolu). Spośród prób ekstrahowanych przez 30 minut najlepsze wyniki osiągnęły ekstrakty w 70-procentowym etanolu, których zdolność zmiatania wolnych rodników wynosiła 53,15% RSA.

---

\* Adres do korespondencji: Magda Żywicka, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM, al. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, Polska, e-mail: magdazywicka14@icloud.com.

Okazuje się jednak, że równie ważny jak dobór rozpuszczalnika jest czas wykonywania ekstrakcji. Zbyt długi czas ekstrakcji okazał się niekorzystny, bowiem uzyskane w wyniku procesu trwającego 60 minut wyciągi nie wykazywały właściwości przeciwutleniających.

## LITERATURA

- [1] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.*, 2014, 15, 94–99.
- [2] Nowak A., Klimowicz A., Duchnik W., Kucharski Ł., Florkowska K., Muzykiewicz A., Wira D., Zielonka-Brzezicka J., Siedłowska A., Nadarzewska K. Application of green-extraction technique to evaluate of antioxidant capacity of wild population of fireweed (*Epilobium angustifolium*). *Herba Pol.*, 2019, 65(4), 18–30.