

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

# POSTĘPY W TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ 2023

Praca zbiorowa pod redakcją  
Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego



Szczecin 2023

#### Recenzenci

prof. dr hab. inż. Zbigniew Czech, dr hab. inż. Grażyna Dąbrowska, prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil,  
dr hab. inż. Ewa Janus, dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak,  
dr hab. inż. Michał Niemczak, dr inż. Paula Ossowicz-Rupniewska, dr hab. inż. Rafał Pelka,  
dr hab. inż. Robert Pełech, dr hab. inż. Zbigniew Rozwadowski, dr hab. Jacek Sośnicki,  
dr hab. inż. Jacek Soroka, dr hab. inż. Elżbieta Tomaszewicz, dr hab. inż. Magdalena Urbala,  
dr inż. Aneta Wesołowska, dr hab. inż. Elwira Wróblewska

#### Opracowanie redakcyjne

Wojciech Markowski

#### Skład komputerowy

Eliza Rząd

W monografii 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.

Wydano za zgodą rektora Zachodniopomorskiego Uniwersytetu  
Technologicznego w Szczecinie

ISBN 978-83-7663-361-9

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)

## SPIIS TREŚCI

Synteza i badanie właściwości fizycznych oraz kompleksujących wybranych porfiryn Julia BARAŃSKA, Piotr KONOPKA, Katarzyna KORONIAK-SZEJN, Michał ZABISZAK, Renata JASTRZĄB.....	5
Azotki kobaltu i molibdenu – metody preparatyki Wojciech CZERWONKO.....	15
Zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach adsorpcji na zeolicie i węglu aktywnym Maciej JABŁOŃSKI, Alicja DZIENISZ, Krzysztof LUBKOWSKI, Elwira WRÓBLEWSKA, Mateusz PIZ.....	23
Herbicydowe ciecze jonowe – synteza i właściwości Klaudia Maria KUNICKA, Monika DERKOWSKA, Konrad Józef KŁANIECKI, Tomasz RZEMIENIECKI, Damian Krystian KACZMAREK.....	32
Modyfikacja chemiczna fotoreaktywnych spoiw akrylanowo-styrenowych związkami fosforoorganicznymi Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK.....	42
Ocena degradacji chemicznej polimerowych rękawic ochronnych, w tym podwójnego zastosowania – aspekt praktyczny oraz teoretyczny Natalia LITWICKA, Emilia IRZMAŃSKA.....	51
Wpływ materiałów organicznych na proces wytwarzania i właściwości granulowanych nawozów wieloskładnikowych Krzysztof LUBKOWSKI, Elwira WRÓBLEWSKA, Andrzej ŚCIAŻKO.....	61
Wpływ typu i częstości obrotów mieszadła na rozmiar strefy intensywnego mieszania generowanej podczas przepływu mikrożeli Kleopatra MAJEWSKA, Anna STORY.....	81
„Słodkie ciecze jonowe” z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu jako substancje hamujące żerowanie owadów magazynowych Michał NIEMCZAK, Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Damian Krystian KACZMAREK, Tomasz RZEMIENIECKI, Tomasz KLEJDYSZ.....	92
Synteza czwartorzędowych soli amoniowych z kationem karnityny zawierających w swojej strukturze wiązanie estrowe Paulina JARZYNA, Adriana OLEJNICZAK, Witold STACHOWIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Michał NIEMCZAK.....	103
Modyfikacja ibuprofenu pochodnymi glicyny w celu zwiększenia rozpuszczalności w wodzie substancji aktywnej Natalia PODOLAK, Ewa JANUS.....	117
Otrzymywanie sfer węglowych modyfikowanych aminosilanami oraz ich zastosowanie w procesie usuwania CO <sub>2</sub> Marta PROCHOWSKA, Ewelina KUSIAK-NEJMAN, Joanna KAPICA-KOZAR, Ewa EKIERT, Iwona PEŁECH, Antoni W. MORAWSKI, Urszula NARKIEWICZ.....	131
Ocena właściwości antyoksydacyjnych oraz całkowitej zawartości polifenoli ekstraktów alkoholowych z ziela żmijowca zwyczajnego ( <i>Echium vulgare</i> L.) Julia SERAFIN, Oliwia TOMALA, Łukasz KUCHARSKI, Anna NOWAK, Adam KLIMOWICZ.....	147

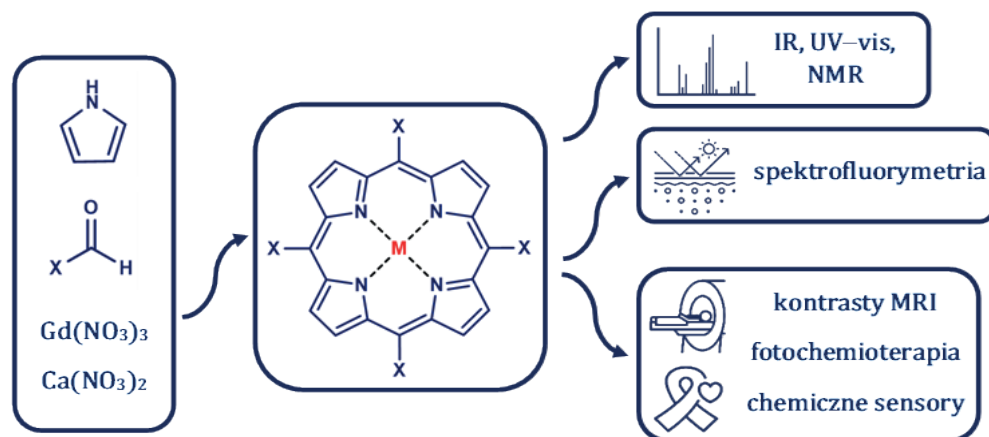
Ciecze jonowe z kationem typu alkilobetainy i anionem 3,6-dichloropikolinianowym – synteza i charakterystyka Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Michał NIEMCZAK, Tomasz RZEMIENIECKI.....	156
Otrzymywanie samosieciujących filmów klejowych z terminalnymi grupami silanowymi na drodze fotoindukowanej telomeryzacji Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK, Beata SCHMIDT.....	167
Identyfikacja rodzaju bakterii rozwijających się w ściekach z mycia samochodów Piotr WOŹNIAK, Marek GRYTA.....	177

# SYNTEZA I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNYCH ORAZ KOMPLEKSUJĄCYCH WYBRAJNYCH PORFIRYN

Julia BARAŃSKA, Piotr KONOPKA, Katarzyna KORONIAK-SZEJN, Michał ZABISZAK, Renata JASTRZĄB  
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Koordynacyjnej

## WSTĘP

Porfiryny to grupa związków będących pochodnymi porfiry. Tworzą one związki koordynacyjne z kationami wielu metali, a połączenia takie wykazują niezwykle duży potencjał do rozmaitych zastosowań w praktyce. Mowa w tym przypadku nie tylko o naturalnie występujących cząsteczkach takich jak hemoglobina czy chlorofil, ale również o związkach otrzymanych syntetycznie w laboratorium. Ostatnie badania wskazują, że oprócz od dawna znanej roli, jaką porfiryny odgrywają w rozwoju chemii supramolekularnej, ich kompleksy wykazują potencjalne zastosowanie w terapii przeciwnowotworowej [1, 2]. Badania wskazują ponadto, że połączenia porfiry z kationami gadolinu(III) mogą znaleźć kolejne zastosowanie w medycynie – jako kontrast wykorzystywany podczas obrazowania metodą jądrowego rezonansu magnetycznego z uwagi na specyficzne właściwości magnetyczne kationów gadolinu [3]. Porfiryny wykazują również duży potencjał do wykorzystywania ich w roli chemicznych sensorów, wykrywających w sposób specyficzny m.in. kationy metali ciężkich [4]. Potencjalne zastosowania związków kompleksowych porfiry oraz uproszczony schemat przeprowadzonych badań przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Przeprowadzone badania oraz potencjalne możliwości zastosowania otrzymanych związków w przemyśle medycznym, farmaceutycznym i chemicznym

W syntezie i wykorzystaniu porfiry nastąpił ogromny zwrot w kierunku badań nad systemami opartymi na ich kompleksowaniu. Wykazano zastosowanie porfiry w medycynie, przemyśle, botanice i katalizie. Wraz z rozwojem medycyny związki te stały się obiecującymi narzędziami obrazowania do celów monitorowania diagnostycznego i terapeutycznego [5]. Ze względu na niską cytotoksyczność przy braku światła, regulowane właściwości fotofizyczne, takie jak długość fali absorpcji i emisji, powierzchniowa derywatywacja i doskonałe wykrywanie komórek nowotworowych – porfiryny są wykorzystywane w obrazowaniu fotoakustycznym (PAI), rezonansie magnetycznym (MRI), radiografii rentgenowskiej oraz obrazowaniu fluorescencyjnym.

Struktura porfiry składa się z czterech jednostek pirolu, które są połączone mostkami metynowymi – dlatego obecność grup NH umożliwia wiązanie anionów poprzez wiązania wodorowe, a obecność atomów

azotu w strukturze rdzenia porfiryny dodatkowo pozwala na selektywne chelatowanie jonów metali oraz sprzężanie polimerów i liposomów [6].

Porfiryny mają charakterystyczne właściwości fotofizyczne i są bardzo stabilne w szerokim zakresie absorpcji, od obszaru ultrafioletu (UV) do obszaru bliskiej podczerwieni (NIR). Ich wzbudzenie powoduje ruch elektronów do stanu wzbudzonego, po którym następuje fluorescencja, fosforescencja lub przejście międzysystemowe do wzbudzonego stanu trypletowego.

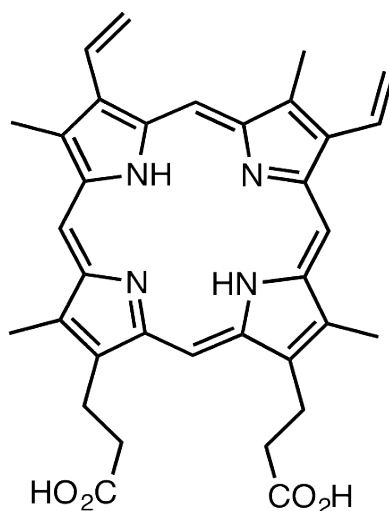
Najczęściej stosowanymi środkami kontrastowymi są kompleksy z metalami, które mają duży moment magnetyczny, jak np. gadolin. Środki kontrastujące z paramagnetykami, używane w diagnostyce MIR, służą zarówno do badań naczyń krwionośnych, rdzenia kręgosłupa, jak i do wykrywania nieprawidłowości struktury mózgu [7]. Natomiast jony wapnia pełnią rolę budulcową i motoryczną organizmu, jak również biorą udział w regulowaniu gospodarki hormonalnej i nerwowej [8].



Rys. 2. Zsyntezowana 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenilo)porfiryna

W ramach przeprowadzonych badań podjęto próbę syntezy dwóch pochodnych porfiryny: 5,10,15,20-tetrafenyloporfiryny (rys. 2) oraz 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenilo)porfiryny), bazując na znanych w literaturze metodach. Szczegółowe informacje na temat wszystkich przeprowadzonych syntez zebrano w tabeli 1.

Na końcu przeprowadzono analizę właściwości chemicznych oraz fizycznych uzyskanych porfiryn oraz komercyjnie dostępnej porfiryny (3,7,12,17-tetrametylo-8,13-diwinilo-2,18-porfinodikwas propionowy – protoporfiryna IX), której wzór został przedstawiony na rys. 3.



Rys. 3. Wzór strukturalny protoporfiryny IX

## MATERIAŁY

W toku badań jako substratów w reakcjach otrzymywania pochodnych porfiry użyto: pirolu (Sigma-Aldrich), aldehydu 4-metoksybenzoesowego (Sigma-Aldrich), aldehydu benzoowego (Sigma-Aldrich). W dalszych badaniach, obejmujących analizę otrzymanych porfiryn, użyto ponadto chlorku wapnia – wody (1/4) (Sigma-Aldrich) oraz azotanu(V) gadolinu(III) – wody (1/6) (Sigma-Aldrich). Użyte odczynniki charakteryzowały się czystościami do syntezy (ang. *for synthesis*), nie poddawano ich dalszemu oczyszczaniu.

## SYNTEZA WYBRANYCH PORFIRYN

Syntezę pochodnych porfiry przeprowadzano według 10 metod, które w skrótowy sposób przedstawiono w tabeli 1.

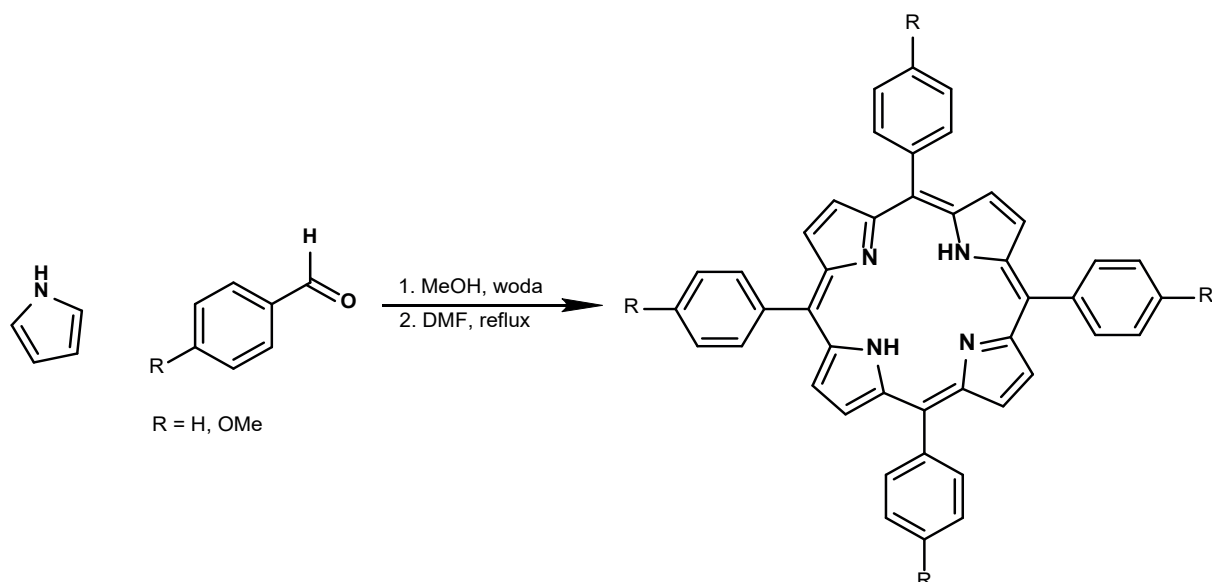
Tabela 1. Informacje dotyczące przeprowadzonych syntez pochodnych porfiry

Lp.	Warunki syntezy		
	substraty/dod. uwagi	rozpuszczalniki/warunki	katalizator
1 [5]	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	H <sub>2</sub> O, MeOH, DMF, reflux	HCl
2 [6]	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> DDQ	BF <sub>3</sub> x OEt <sub>2</sub>
3 [7]	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> DDQ	TFA
4	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	–, reaktor mikrofalowy	–
5	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	H <sub>2</sub> O, reaktor mikrofalowy	–
6	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	–, reaktor mikrofalowy	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>
7	pirol, aldehyd (stosunek stech.)	–, reaktor mikrofalowy	DOWEX 50WX8-100
8 [8]	pirol (nadmiar), aldehyd (synteza dipirometanu w 1. etapie)	H <sub>2</sub> O	–
9 [9]	pirol (nadmiar), aldehyd (synteza dipirometanu w 1. etapie)	H <sub>2</sub> O	I <sub>2</sub>
10	pirol (nadmiar), aldehyd (synteza dipirometanu w 1. etapie)	H <sub>2</sub> O	CAN

Poniżej szczegółowo opisano wybrane metody syntezy porfiryn. Zebrane w tabeli 1 metody syntez można podzielić na kilka grup:

- bezpośrednia synteza metodą „zielonej chemii” (lp. 1 w tabeli 1),
- bezpośrednia synteza klasyczna (lp. 2 i 3 w tabeli 1),
- bezpośrednia synteza w reaktorze mikrofalowym (lp. 4–7 w tabeli 1),
- synteza pośrednia przez syntezę dipirometanu (lp. 8–10 w tabeli 1).

Bezpośrednia synteza metodą „zielonej chemii” oparta jest na dwuetapowej reakcji zobrazowanej na schemacie (rys. 4). W pierwszym etapie reakcja prowadzona jest w bardzo dużym rozcieńczeniu – stechiometryczne ilości (po ok. 10 mmol) substratów, pirolu oraz aldehydu (w tym przypadku benzaldehydu lub aldehydu anyżowego) dodano do roztworu składającego się z 500 mL metanolu oraz 250 mL wody, następnie dodano 20 mL stężonego roztworu wodnego HCl i mieszano przez 2 h w temperaturze pokojowej. Wytrącony osad o barwie pomarańczowej lub różowej (w zależności od użytego aldehydu) odsączono, a następnie rozpuszczono w 100 mL DMF. Roztwór ogrzewano i mieszano w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika przez ok. 1,5 h, a następnie prowadzono reakcję w temperaturze pokojowej przez ok. 24 h. Odparowano rozpuszczalnik, otrzymany produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej. Uzyskano produkty z wydajnościami: 5% (dla 5,10,15,20-tetrafenyloporfiry) i 6% (dla 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiry).

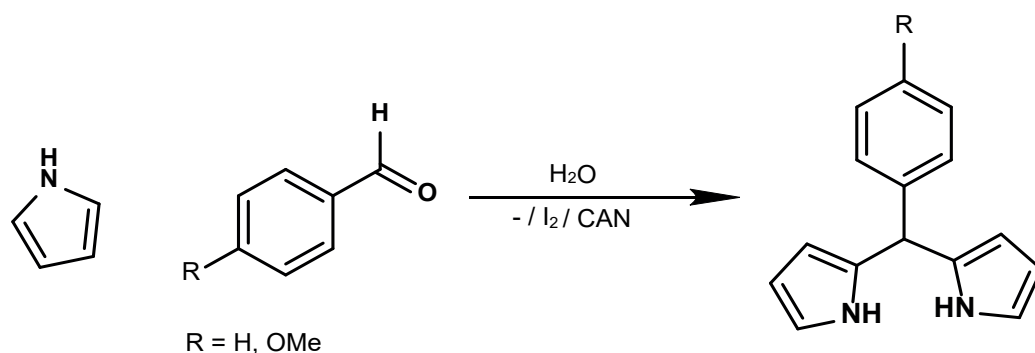


Rys. 4. Synteza porfiryn metodą „zielonej chemii” [9]

Klasyczna bezpośrednia metoda syntezy porfiryn oparta jest na prowadzonej w środowisku dichlorometanu reakcji pomiędzy pirolem a aldehydem, w której aromatyzacja pierścienia porfirynowego następuje wskutek utleniania za pomocą DDO. W prowadzonych reakcjach w zależności od wybranej metody zastosowano różne katalizatory – eterat trifluorku boru lub kwas trifluorooctowy. Wydajności uzyskiwane w syntezach klasyczną metodą, niezależnie od użytego katalizatora, wynosiły nie więcej niż 2%.

Kolejną wykorzystaną metodą była synteza porfiryn w reaktorze mikrofalowym. Porównano reakcje prowadzone w różnych warunkach: bez rozpuszczalnika i z H<sub>2</sub>O jako rozpuszczalnikiem oraz przy zastosowaniu różnych katalizatorów: kwasu siarkowego(VI) naniesionego na silikażel, a także DOWEX 50WX8-100. Wszystkie reakcje prowadzono w reaktorze mikrofalowym pod ciśnieniem 2,5 bar oraz w temperaturze sięgającej 250°C; użyto fal o mocy 100 W. Analiza chromatografii cienkowarstwowej TLC wskazywała na powstanie produktu, a najlepsze efekty wydawało się zapewniać zastosowanie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/silikażelu jako katalizatora, jednak po oczyszczeniu na kolumnie chromatograficznej uzyskiwano jedynie śladowe ilości produktu (poniżej 15 mg, tj. wydajność ok. 1%).

Inną stosowaną metodą jest dwuetapowa synteza, na którą składają się następujące etapy: synteza odpowiedniego dipirometanu i następnie wykorzystanie go jako substratu w reakcji otrzymywania porfiryny. Podjęto próby syntezy odpowiednich dipirometanów (z benzaldehydu i aldehydu anyżowego jako substratów). Niestety żadna z przeprowadzonych reakcji nie doprowadziła do powstania oczekiwanego produktu (odpowiedniej pochodnej dipirometanu), który w kolejnym etapie, dzięki wykorzystaniu ortomrówczanu trimetylu, mógłby zostać przekształcony w odpowiednią porfirynę. Schemat reakcji otrzymywania fenylo pochodnych dipirometanu przedstawiono na rys. 5.



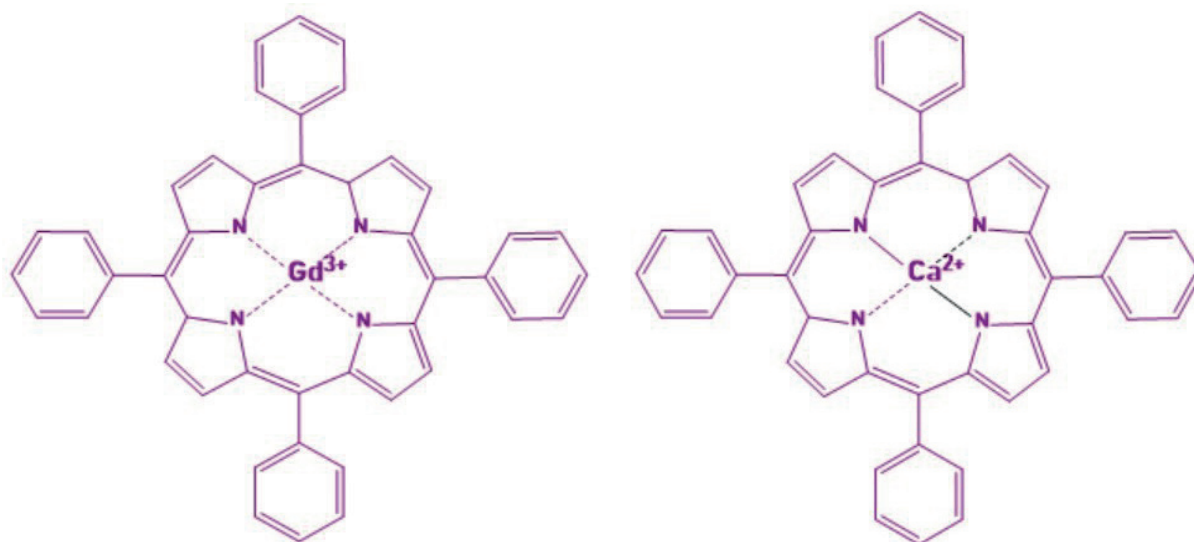
Rys. 5. Synteza fenylo pochodnych dipirometanu [10]



## WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I KOMPLEKSUJĄCE OTRZYMANYCH PORFIRYN

Włączenie jonów metali do pierścienia makrocyklu poprawia właściwości wolnej zasady porfiryny (tj. zapewnia lepszą skuteczność fototerapeutyczną, pozwala na dostarczanie środka kontrastowego do MRI i ulepszone obrazowanie ramanowskie), co nie zostałoby zaobserwowane w przypadku samej porfiryny [11]. Ponadto rozwój zastosowań metaloporfiryn wykazał, że mają one duży potencjał teranostyczny [12].

W wyniku syntezy do pierścienia porfirynowego wprowadzono jony gadolinu i wapnia (rys. 6) z wykorzystaniem mechanizmu reakcji bezpośredniej. Metoda bezpośrednia oparta jest na zsyntetyzowaniu, oczyszczeniu i scharakteryzowaniu liganda, a w dalszym etapie na skompleksowaniu go z jonami gadolinu i wapnia. Płaski pierścień może jednak ulec deformacji, np. w wyniku chelatowania jonu metalu, który zastępuje atomy wodoru w grupach imidowych. W celu zbadania sfery koordynacyjnej wymienionych kompleksów porfiryny z gadolinem i wapniem posłużono się metodą spektroskopii w podczerwieni i miareczkowania z automatycznym tytratem i kontrolą pH. Zbadano stosunek metal : ligand, dzięki któremu określono skład związków kompleksowych. Związek kompleksowy porfiryny z jonami gadolinu ma szczególne zastosowanie w metodzie diagnostycznej, jaką jest magnetyczny rezonans jądrowy.



Rys. 6. Struktury związków kompleksowych porfiryny z jonem gadolinu(III) (po lewej) i z jonem wapnia (po prawej)

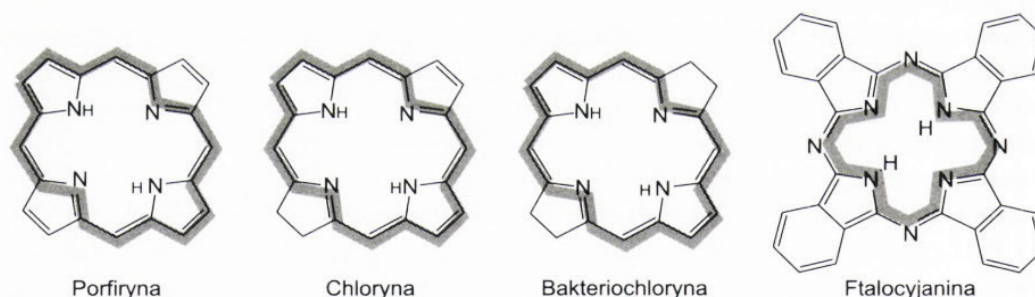
Obecność podstawników organicznych oraz jonów metali silnie zmienia właściwości porfiryn. W procesie koordynacji jon centralny o odpowiednim rozmiarze zajmuje pozycję wewnątrz pierścienia porfirynowego. Jeżeli natomiast jon centralny ma większą średnicę, wówczas znajduje się poza płaszczyzną cząsteczki, która dalej pozostaje płaska i stabilna [13].

Najważniejszymi cechami charakteryzującymi porfiryny są ich unikatowe właściwości spektroskopowe, luminescencyjne (fluorescencja i fosforescencja), magnetyczne (para- i diamagnetyzm), a także ich trwałość termiczna, fotoprzewodnictwo, fotoemisja oraz aktywność powierzchniowa. Jedną ze specyficznych cech porfiryn jest wysoki molowy współczynnik absorpcji, rzędu  $10^4$ – $10^6$ , implikujący zastosowanie przede wszystkim metod spektrofotometrycznych w eksperymentalnych badaniach fizykochemicznych właściwości tych związków. Obecność tak silnego chromoforu jak porfiryne powoduje, że w widmie kompleksu nie można obserwować pasm absorpcji jonów metali, które tym samym nie zakłócają obrazu badanych porfiryn. Równie często do charakterystyki porfiryn wykorzystuje się inne techniki, jak: NMR, magnetyczny dichroizm kołowy czy pomiary widm wzbudzenia i emisji [14].

Tworząc związki kompleksowe z metalami, porfiryne traci dwa protony z wiązań N-H i jest koordynowana do metalu przez cztery równocenne atomy N. Przyłączenie dwóch lub czterech atomów wodoru

przez rozerwanie wiązań podwójnych pierścieni pirolowych daje w rezultacie zredukowane porfiryny, tzw. wodoroporfiryny (chlorynę, bakteriochlorynę, izobakteriochlorynę), które zachowują układ 18  $\pi$  elektronów i charakter aromatyczny.

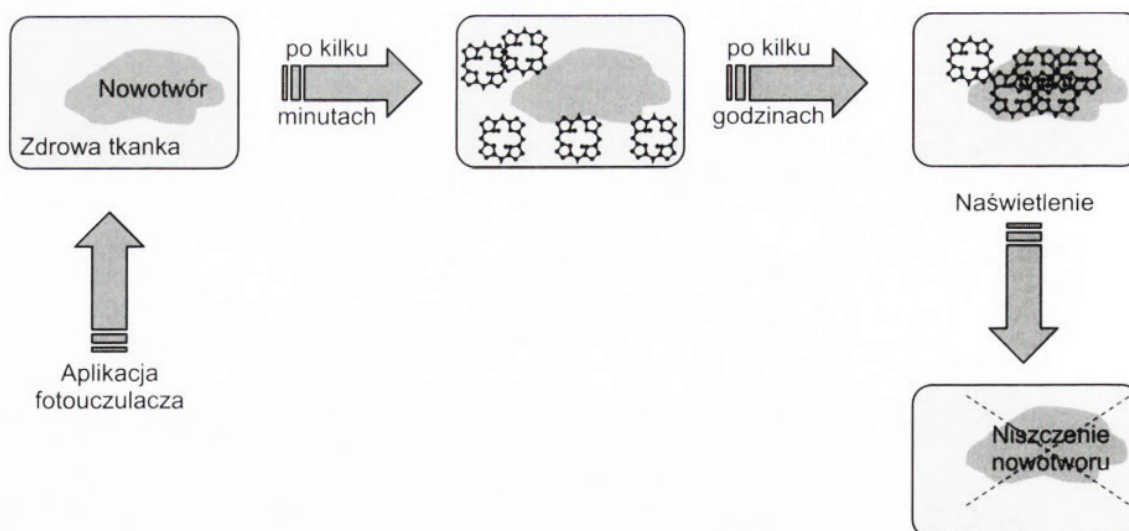
Najważniejszą cechą porfiryń dla ich funkcji w przyrodzie, a także ich wykorzystania jako katalizatory biomimetyczne, jest możliwość utlenienia lub redukcji cyklicznego polienu (rys. 7), będącego podstawą wszystkich pierścieni porfiryńowych i ftalocyjaninowych.



Rys. 7. Budowa cząsteczkowa pierścieni z zaznaczonym cyklicznym polieniem zawierającym 18 elektronów  $\pi$  [15]

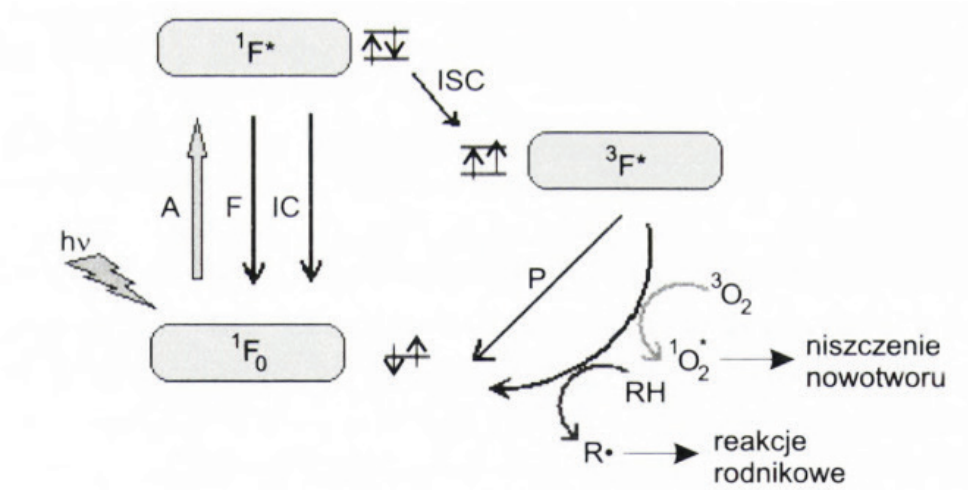
Kompleksy porfiryń z metalami mają intensywne pasmo absorpcji (pasmo Soreta) w zakresie 400–420 nm i dwa słabsze pasma Q w zakresie 450–700 nm, natomiast dla porfiryń bez metalu obserwuje się cztery pasma Q. Różnice te wynikają z odmiennego rozkładu gęstości elektronowej w metaloporfiryńach (MPp) i wodoroporfiryńach (H<sub>2</sub>Pp) [14].

Terapia fotodynamiczna (ang. *photodynamic therapy*, PDT), przedstawiona schematycznie na rys. 8, pozwala przede wszystkim na selektywne niszczenie tkanki nowotworowej bez zbędnych uszkodzeń tkanek zdrowych. Terapia fotodynamiczna należy zatem do metod stosunkowo mało inwazyjnych. Chociaż większość badań klinicznych nad PDT jest prowadzona pod kątem leczenia nowotworów, to potencjał zastosowania tej metody w terapii wielu innych chorób jest ogromny. Ponieważ większość badanych fotouczulaczy selektywnie akumuluje się w komórkach szybko dzielących się, aktywnych, to wszystkie choroby, u których podstaw leży patologia związana z nadmiernym rozrostem tkanek czy nadmiernym unaczynieniem, są potencjalnymi kandydatami do leczenia za pomocą PDT. Należą do nich m.in. miażdżyca tętnic, łuszczyca i reumatoidalne zapalenie stawów. Ważnym zastosowaniem PDT jest leczenie schorzeń oczu, np. zwyrodnienia starczego plamki, które jest jedną z częstszych przyczyn utraty wzroku.



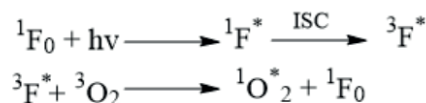
Rys. 8. Schematyczne przedstawienie mechanizmu PDT [15]

Niszczanie tkanki nowotworowej następuje w procesie selektywnego fotoutlenienia, wymagającego trzech podstawowych składników: 1) fotouczulacza, zwanego też fotosensybilizatorem, który jest barwnikiem selektywnie gromadzącym się w tkance nowotworowej i uczulającym ją na działanie światła; 2) tlenu; 3) źródła światła emitującego fale spójne z pasmami absorpcji danego barwnika. Mechanizm działania fotosensybilizatora przedstawiono na rys. 9.



Rys. 9. Mechanizm fotochemiczny PDT (A – absorpcja, F – fluorescencja, P – fosforescencja, IC – konwersja wewnętrzna, ISC – przejście interkombinacyjne) [15]

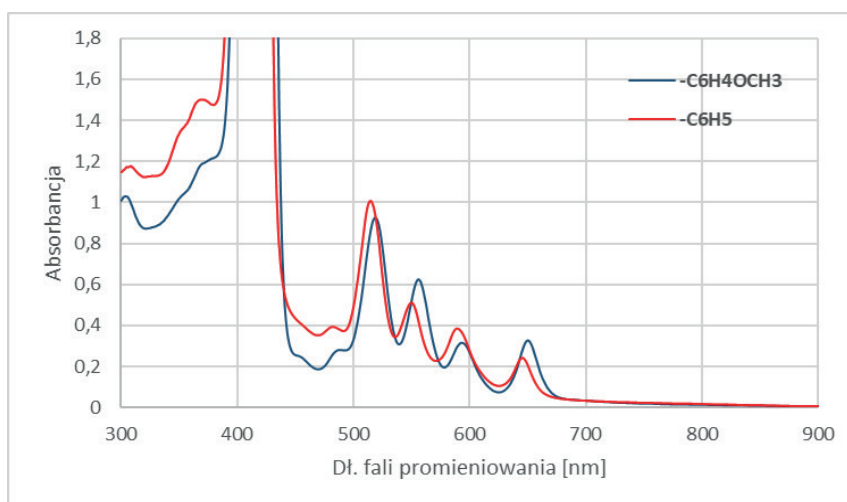
Wydajność procesu fotodynamicznego zależy w dużej mierze od lokalizacji barwnika w organellach komórkowych. Fotosensybilizator działa najefektywniej, jeśli jest przyłączany bezpośrednio do błony komórkowej lub do jakiejś organelli komórki nowotworowej. Związane jest to z krótką drogą dyfuzji tlenu singletowego w materiale biologicznym (0,1  $\mu\text{m}$ ). Prowadzono również badania nad wpływem pH na aktywność uczulaczy, ponieważ w wielu złośliwych nowotworach jest ono często wyraźnie niższe niż w tkankach zdrowych. Niższe lokalne pH może być ważnym czynnikiem mającym wpływ na preferencyjne pochłanianie dwuanionowych pochodnych porfiryńowych. Po przejściu do wnętrza komórki przy pH  $\sim 6,9$  związki porfiryńowe występują w postaci mono- i dianionów, co blokuje im wyjście z komórki przez błony. Cząsteczki fotouczulacza, pochłaniając światło o odpowiedniej długości fali, łatwo ulegają wzbudzeniu, a będąc w takiej postaci, są zdolne do przekazania stanu wzbudzenia innym cząsteczkom, np. tlenu. Prowadzi to do powstawania wysoce reaktywnych, toksycznych dla komórek form tlenu, czyli wolnych rodników tlenowych, w tym tlenu singletowego. Tlen singletowy ( $^1\text{O}_2^*$ ) powstaje z cząsteczki tlenu znajdującego się w podstawowym stanie tripletowym ( $^3\text{O}_2$ ), w wyniku przekazania energii od cząsteczki barwnika będącej we wzbudzonym stanie tripletowym ( $^3\text{F}^*$ ). Cząsteczka tlenu odbierając energię od cząsteczki fotouczulacza, przechodzi w singletowy stan wzbudzony, a fotouczulacz wraca do swego stanu podstawowego (singletowego) ( $^1\text{F}_0$ ) (rys. 10). Przejście cząsteczki barwnika będącego w stanie singletowym o krótkim czasie życia do niższego stanu wzbudzonego, jakim jest stan tripletowy, odbywa się przez konwersję interkombinacyjną ISC [15].



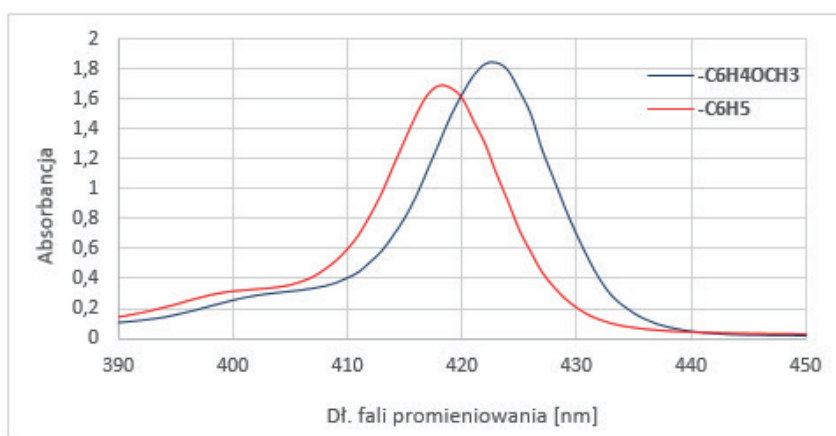
Rys. 10. Reakcje energetyczne z udziałem energii i różnych form tlenu [15]

W toku analizy trzech związków będących przedmiotem badań (tj. 5,10,15,20-tetrafenyloporfiryń, 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiryń oraz 3,7,12,17-tetrametylo-8,13-diwinilo-2,18-porfirnodipro-

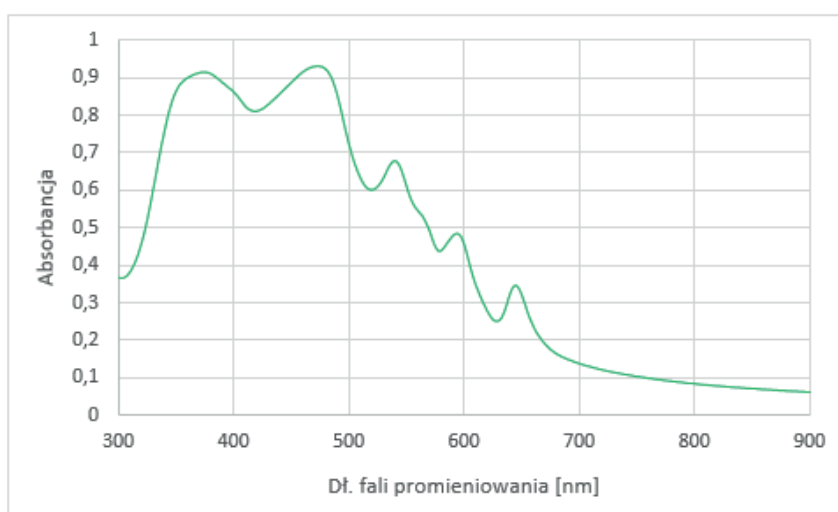
pionianu disodu) zarejestrowano widma absorpcyjne UV-Vis (rys. 11–13). Ponadto dokonano jakościowej analizy fluorescencji badanych związków (rys. 14), której charakterystykę opisano powyżej.



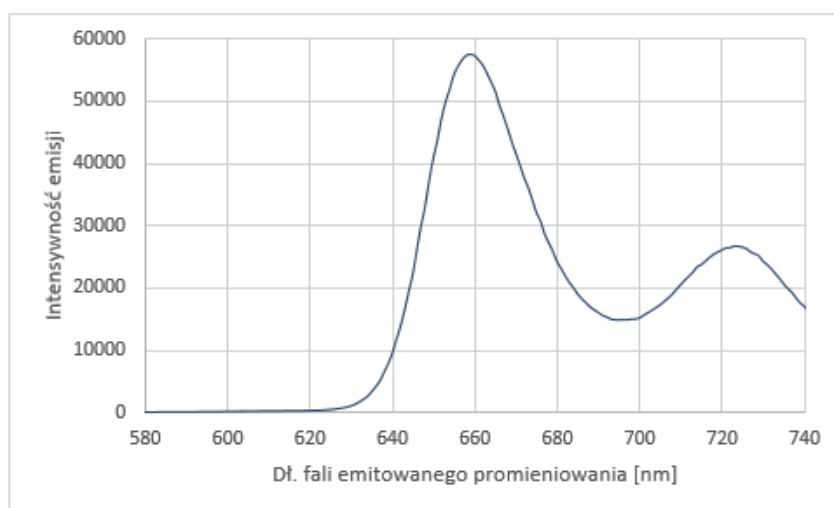
Rys. 11. Widmo absorpcyjne UV-Vis 5,10,15,20-tetrafenyloporfiny (czerwona linia) oraz 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiny (niebieska linia) w zakresie 300–900 nm. Widma wykonano w roztworze  $\text{CHCl}_3$



Rys. 12. Widmo absorpcyjne UV-Vis 5,10,15,20-tetrafenyloporfiny (czerwona linia) oraz 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiny (niebieska linia) w zakresie 390–450 nm. Widma wykonano w roztworze  $\text{CHCl}_3$



Rys. 13. Widmo absorpcyjne UV-Vis 3,7,12,17-tetrametylo-8,13-diwinylo-2,18-porfirindipropionianu disodu w zakresie 300–900 nm. Widmo wykonano w roztworze wodnym



Rys. 14. Widmo fluorescencyjne 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksyfenylo)porfiryny w zakresie 580–740 nm. Widmo wykonano w roztworze  $\text{CHCl}_3$ , wzbudzenie promieniowaniem o długości fali 423 nm

## PODSUMOWANIE

Porfiryny są grupą związków o bardzo wysokim potencjale do zastosowań w wielu dziedzinach, zasadne zatem jest podejmowanie dalszych badań służących optymalizacji istniejących metod syntezy tych związków, a także odkrywaniu nowych metod syntezy. Ponadto badania właściwości fizykochemicznych pochodnych porfiryny oraz poznanie i określenie zależności pomiędzy podstawnikami pierścienia porfirynowego a zmianami we właściwościach fizykochemicznych pozwoli na efektywniejsze wdrażanie nowych porfiryn do zastosowań praktycznych.

## LITERATURA

- [1] Nishida K., Tojo T., Kondo T., Yuasa M. Evaluation of the correlation between porphyrin accumulation in cancer cells and functional positions for application as a drug carrier. *Sci. Rep.* 2021, 11, 2046.
- [2] Deng J., Li H., Yang M., Wu F. Palladium porphyrin complexes for photodynamic cancer therapy: Effect of porphyrin units and metal. *Photochem. Photobiol. Sci.* 2020, 19, 905–912.
- [3] Imran M., Ramzan M., Qureshi A.K., Khan M.A., Tariq M. Emerging applications of porphyrins and metalloporphyrins in biomedicine and diagnostic magnetic resonance imaging. *Biosensors* 2018, 8, 95.
- [4] Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Di Natale C. Porphyrinoids for chemical sensor applications. *Chem. Rev.* 2017, 117(4), 2517–2583.
- [5] Tsolekile N., Nelana S., Oluwafemi O.S. Porphyrin as diagnostic and therapeutic agent. *Molecules* 2019, 24(14), 2669.
- [6] Gouterman M., Hanson L.K., Khali G.E., Bucher J.W., Ruhbocka K., Dolphin D. Porphyrins. XXXI. Chemical properties and electronic spectra of d0 transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97(11), 3142–3149.
- [7] Fakayode O.J., Tsolekile N., Songca S.P., Olayemi O.S. Applications of functionalized nanomaterials in photodynamic therapy. *Biophys. Rev.* 2018, 10(1), 49–67.
- [8] Nyström N.N., Liu H., Martinez F.M., Zhang X.A., Scholl T.J., Ronald J.A. Gadolinium-free magnetic resonance imaging of the liver via an Oatp1-targeted manganese(III) porphyrin. *J. Med. Chem.* 2022, 65(14), 9846–9857.

- [9] Mondal S., Pain T., Sahu K., Kar S. Large-scale green synthesis of porphyrins. *ACS Omega* 2021, 6(35), 22922–22936.
- [10] Matamala-Cea E., Valenzuela-Godoy F., González D., Arancibia R., Dorcet V., Hamon J.R., Novoa N. Efficient preparation of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-bromophenyl)porphyrin. Microwave assisted v/s conventional synthetic method, X-ray and Hirshfeld surface structural analysis. *J. Mol. Struct.* 2019, 1201, 127139.
- [11] Kim D., Chun H.J., Donnelly C.C., Geier G.R. Two-step, one-flask synthesis of a meso-substituted phlorin. *J. Org. Chem.* 2016, 81(12), 5021–5031.
- [12] Sobral A., Rebanda N.G., da Silva M., Lampreia S.H., Silva M.R., Beja A.M., Paixão J.A., Rocha-Gonsalves A.M. One-step synthesis of dipyrromethanes in water. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44(20), 3971–3973.
- [13] Faugeras P.A., Boëns B., Elchinger P.H., Vergnaud J., Teste K., Zerrouki R. Synthesis of meso-substituted dipyrromethanes using iodine-catalysis. *Tetrahedron Lett.* 2010, 51(35), 4630–4632.
- [14] Yang X., Palasuberniam P., Kraus D., Chen B. Aminolevulinic acid-based tumor detection and therapy: Molecular mechanisms and strategies for enhancement. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16(10), 25865–25880.
- [15] Trytek M., Makarska M., Polska K., Radzki S., Fiedurek J. Porfiryny i ftalocyjaniny. Cz. I. Właściwości i niektóre zastosowania. *Biotechnologia* 2005, 71(4), 109–127.

# AZOTKI KOBALTU I MOLIBDENU – METODY PREPARATYKI

Wojciech CZERWONKO

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

## WSTĘP

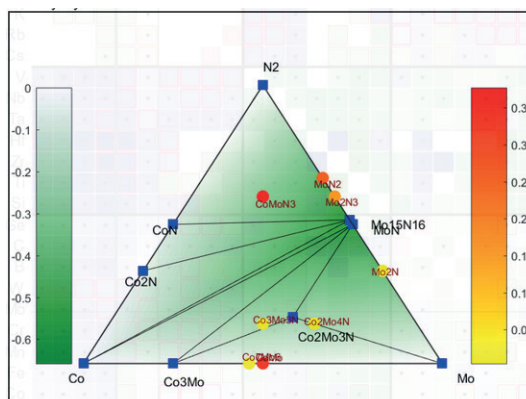
Wzrost zapotrzebowania na nowe materiały w przemyśle chemicznym powoduje, że sięga się po odczynniki do tej pory uważane za nieopłacalne w zastosowaniach komercyjnych. W procesie syntezy azotków termodynamiczne bariery, jakie stawia tworzenie i zrywanie wiązań potrójnych  $N\equiv N$ , powodują, że z energetycznego punktu widzenia bardziej korzystne jest zastosowanie tlenków. Rozwój metod pozwalających na otrzymywanie azotków metali przejściowych prowadzi do wzrostu wykorzystania tych materiałów w przemyśle [1].

Azotki można podzielić na jonowe, kowalencyjne i międzywęzłowe. Szczególnie interesujące właściwości wykazują azotki ostatniego typu, w których azot znajduje się pomiędzy węzłami sieci metalicznej [2]. Azotki międzywęzłowe podzielić można dalej na podwójne (zawierające w strukturze metal i azot np.  $CoN$  i  $MoN$ ), potrójne (dwa metale i azot np.  $Co_3Mo_3N$ ) oraz poczwórne (np.  $CoNi_2MoN$ ) [3, 4].

Wysoka powierzchnia właściwa i aktywność na poziomie podobnym do metali szlachetnych powodują, że podwójne i potrójne azotki są przedmiotem szczególnego zainteresowania technologii chemicznej [5]. Azotki podwójne i potrójne otrzymuje się w reakcji strącenia tlenkowych prekursorów [6, 7], które następnie poddaje się procesowi redukcji w temperaturowo programowanych reakcjach, co pozwala na otrzymywanie produktów o aktywności katalitycznej przewyższającej aktywność komercyjnie stosowanych katalizatorów [8]. Badania azotkowych katalizatorów dotyczą głównie azotków metali przejściowych. Te azotki znalazły zastosowanie w takich reakcjach, jak: fotokataliza [9], synteza amoniaku [10, 11], rozkład amoniaku [12, 13], reakcje uwodorniania [14, 15].

Spośród wielu potrójnych azotków metali przejściowych azotek kobaltu i molibdenu jest jednym z najlepszych potencjalnych katalizatorów w procesach syntezy amoniaku oraz katalitycznym rozkładzie wody. Doniesienia literaturowe dotyczące potrójnych azotków kobaltu i molibdenu są dość liczne [16–22], lecz proces otrzymywania prekursora, a następnie jego redukcji, nie jest obszernie opisany w literaturze przedmiotu.

Na rys. 1 przedstawiono trójkąt stężeń trójskładnikowego układu Co-Mo-N [23]. Zielone tło o zmiennej intensywności (lewy słupek barwny) odpowiada entalpii tworzenia (w eV/atom) stabilnych związków w zależności od składu. Natomiast prawy słupek odnosi się do związków metastabilnych. Fazy stabilne zostały zaznaczone niebieskimi kwadratami. Symbole odpowiadające fazom metastabilnym (kółka) wykorzystują zmienne barwy, zgodnie z kodem barw prawego słupka. Na podstawie tego układu potrójnego Co-Mo-N można wymienić istniejące w tym układzie azotki potrójne:  $CoMoN_3$ ,  $Co_2Mo_4N$ ,  $Co_3Mo_3N$  i  $Co_2Mo_3N$ .



Rys. 1. Trójkąt stężeń trójskładnikowego układu N-Co-Mo [23]

## SYNTEZA PREKURSORÓW

Syntezę tlenkowych prekursorów potrójnych azotków prowadzono za pomocą strącania osadów z wykorzystaniem hydratów: heptamolibdenianu(VI) amonu  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  oraz azotanu(V) kobaltu(II)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Układ reakcyjny poddawano modernizacji w celu poprawy wydajności procesu, lepszej kontroli parametrów procesu strącania i czystości otrzymywanego prekursora.

W trakcie prowadzenia procesu strącania zastosowano różne modyfikacje aparatury oraz zmiany parametrów prowadzenia procesu strącania osadów, które wymieniono w tabeli 1 wraz z oczekiwanymi efektami ich zastosowania.

Tabela 1. Modyfikacje procesu strącania osadów

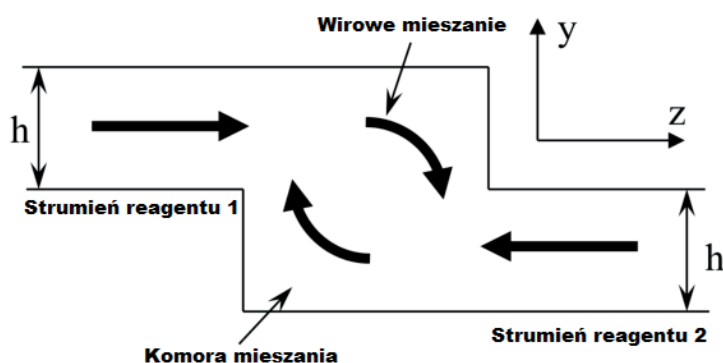
Metoda	Efekt
Double-jet	kontrola stężenia substratów w reaktorze
Mikromikser	wymieszanie substratów w niewielkiej objętości
Tworzenie kompleksów z wykorzystaniem etylenodiaminy i amoniaku	minimalizacja ilości zanieczyszczenia wodorotlenkiem kobaltu
Podwyższenie temperatury	zwiększanie rozpuszczalności składników
Zastosowanie podciśnienia	obniżenie punktu wrzenia wody

### Metoda double-jet

Metoda double-jet polega na podawaniu do reaktora dwóch strumieni reagentów z zadaną szybkością, co pozwala na kontrolę stężenia w reaktorze w czasie procesu strącania. Jest to szczególnie korzystne w przypadku, gdy reagenty wprowadzamy w postaci mocno nasyconych roztworów, w których następuje natychmiastowe wytrącenie osadu w momencie kontaktu dwóch strumieni reagentów.

### Mikromikser

Mikromiksery stosowane są w połączeniu z metodą double-jet. Idea działania mikromikserów polega na przeprowadzeniu strumieni reagentów przez bardzo wąskie kanały (~1 mm), w których następuje ich wymieszanie tuż przed wprowadzeniem do reaktora (rys. 2). Jest to zabieg mający na celu uzyskanie pełnego wymieszania substratów w minimalnej objętości, co ma zagwarantować jak największą szansę na powstanie w pełni homogenicznego układu.



Rys. 2. Schemat mikromiksera



### Zastosowanie związków kompleksowych kobaltu

Jedną z najważniejszych własności metali przejściowych, w tym kobaltu, jest zdolność do tworzenia związków kompleksowych. W przypadku kobaltu w reakcji z amoniakiem tworzy się jon heksaaminokobaltu(II), który następnie utlenia się do jonu heksaaminokobaltu(III).

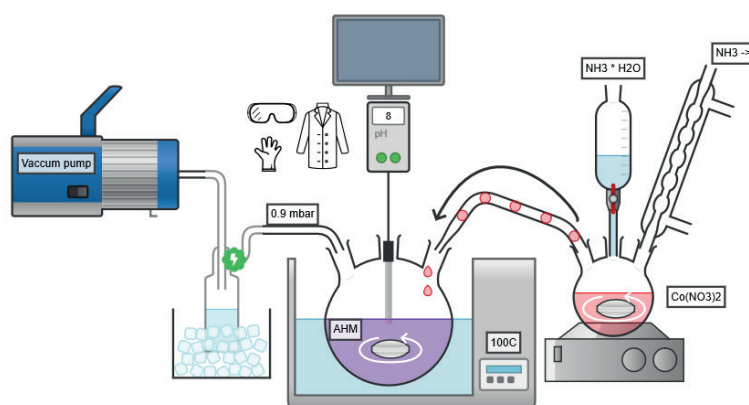
Zastosowanie wstępnego kompleksowania soli kobaltu(II) przed wprowadzeniem jej do reaktora zawierającego amoniak lub etylenodiaminę jako odczynniki regulujące pH reakcji pozwala zapobiegać niepełnemu kompleksowaniu i strąceniu form  $\text{Co}(\text{OH})_2$  lub  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Umożliwia również kontrolę stopnia utlenienia wprowadzanego jonu kobaltu.

### Kontrola temperatury i zastosowanie podciśnienia

W typowych reakcjach strącania osadów efekt wytrącenia osiągnąć jest przez odparowanie rozpuszczalnika, co powoduje zwiększenie stężenia reagentów i strącenie osadu po przekroczeniu krytycznej wartości rozpuszczalności w danej temperaturze. Rozpuszczalność produktów zazwyczaj rośnie wraz z temperaturą, dzięki czemu jej zwiększenie, odparowanie części rozpuszczalnika i następnie schłodzenie jest procesem bardzo wydajnym. Problem stanowi jednak obecność regulatora pH, jakim w przytoczonym układzie jest amoniak. Rozpuszczalność amoniaku w wodzie spada wraz ze wzrostem temperatury. Jest to problematyczne w przypadku kontroli pH. W celu uzyskania jednoczesnego zwiększenia rozpuszczalności amoniaku i przesunięcia punktu wrzenia wody ku niższym temperaturom w układzie reakcyjnym zastosowano podciśnienie.

### Schemat zmodyfikowanego układu reakcyjnego

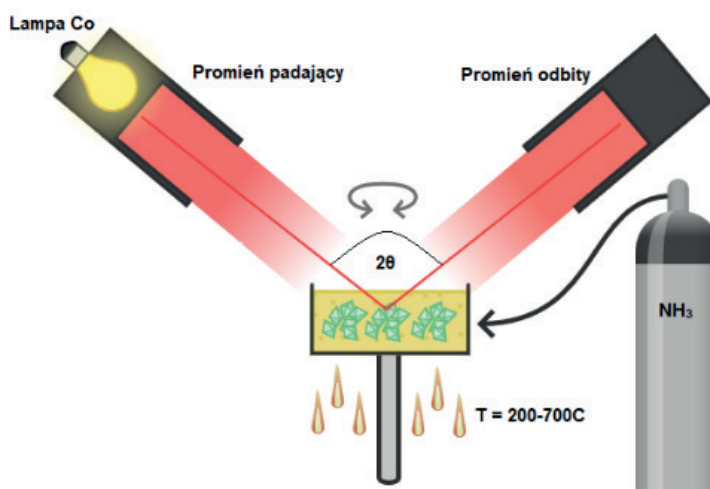
Do szczelnego reaktora wyposażonego w mieszadło i zawierającego 0,0143 mola heptamolibdenianu(VI) amonu  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w 100  $\text{cm}^3$  wody destylowanej w stałej temperaturze  $T = 70^\circ\text{C}$ , w środowisku o  $\text{pH} = 8$ , poprzez pompę perystaltyczną dozowano 0,1-molowy roztwór azotanu(V) kobaltu(II)  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  rozpuszczonego w 105  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  z 45  $\text{cm}^3$  wody amoniakalnej ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , r-r 25%). Zmiany pH korygowano dodatkiem wody amoniakalnej. Po zakończeniu dozowania obniżono ciśnienie w reaktorze do osiągnięcia podciśnienia 0,8 bar, przy którym temperatura wrzenia wynosiła  $60,5^\circ\text{C}$ . Mieszaninę reakcyjną zatężano przez 3 h. Po 3 h mieszaninę reakcyjną, której objętość zmniejszyła się do ok. 100  $\text{cm}^3$ , przeniesiono do cieczy chłodzącej i chłodzono do temperatury  $5^\circ\text{C}$ . Zatężoną i ochłodzoną mieszaninę odfiltrowano, przemijając 2000  $\text{cm}^3$  wody destylowanej i 500  $\text{cm}^3$  5-procentowego etanolu. Filtrat suszono w suszarce próżniowej przy podciśnieniu 0,9 bar w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  przez 12 h i następnie w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  przez 24 h. Schemat układu reakcyjnego przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Schemat układu do syntezy prekursora

Analizę składu fazowego za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich XRD przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru Philips X'pert PRO MPD z lampą Co,  $K\alpha = 1,79026\text{\AA}$ , bez monochromatora,

w geometrii Bragga–Brentano w komorze XRK 900 Anton Paar, umożliwiającej ogrzewanie próbki w trakcie pomiaru do wysokich temperatur w atmosferze gazowej (rys. 4).



Rys. 4. Schemat układu do amonolizy

Wstępnie kalcynowany w  $200^\circ\text{C}$  prekursor poddano badaniu w powietrzu atmosferycznym w temperaturach  $300\text{--}700^\circ\text{C}$  oraz w amoniaku ( $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ) w temperaturach  $400\text{--}700^\circ\text{C}$ . Dane zbierano w zakresie kątowym  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ . Uzyskane wyniki analizowano z wykorzystaniem kart referencyjnych z bazy ICDD PDF 4+ [24]. W celu zdefiniowania udziałów masowych zidentyfikowanych faz wykorzystano dopasowanie Rietvelda z użyciem oprogramowania The HighScore Plus, PANalytical B.V. [25]. Dane strukturalne zostały pobrane z bazy ICDD. Udział czynników aparaturowych wyeliminowano z zastosowaniem standardu krzemowego (325 Sigma Aldrich).

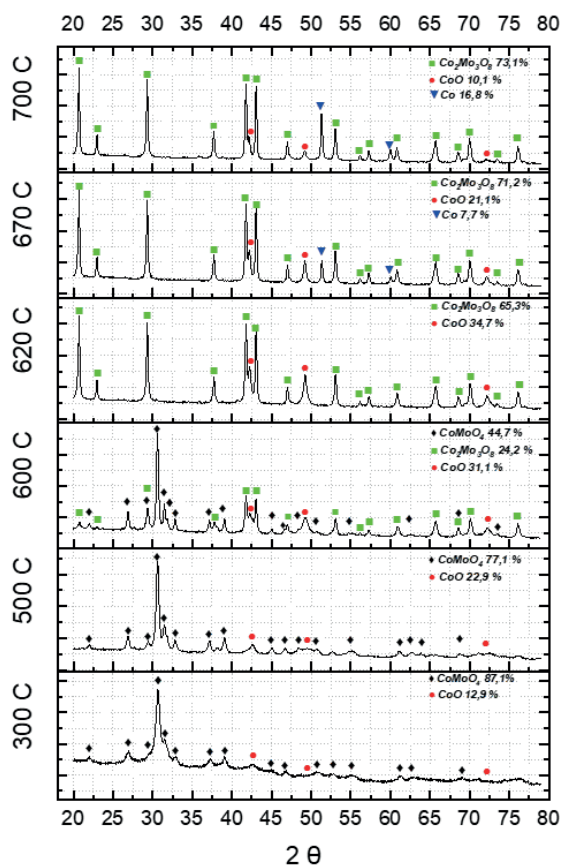
## WYNIKI I DYSKUSJA

W procesie dostosowania układu reakcyjnego wprowadzano kolejno wiele zmian. Początkowo proces strącania prowadzono w układzie double-jet. W przyjętych warunkach prowadzenia procesu nie następowało jednak natychmiastowe strącanie. Z tego powodu przeprowadzono proces z zastosowaniem mikromiksera. Niestety, w kanałach mikromiksera w momencie wymieszania strumieni reagentów zachodziło natychmiastowe strącanie znacznych objętości produktu i zatkanie kanałów, przez co dalsza reakcja była niemożliwa. Powrócono do układu double-jet, zwiększając stężenia substratów w strumieniach reagentów. Ta modyfikacja spowodowała gwałtowne zmiany pH, uniemożliwiające jego kontrolę. Postanowiono zastąpić układ double-jet układem, w którym heptamolibdenian(VI) amonu rozpuszczono w wodzie i przez pompę perystaltyczną wprowadzano roztwór soli kobaltu. Pozwoliło to na kontrolę pH w reaktorze i wytrącanie osadu przy założonych wartościach pH. Niekorzystnym efektem zastosowania tego rozwiązania było tworzenie się znacznej ilości wodorotlenku kobaltu. Wynikało to z niepełnego kompleksowania jonów kobaltu w mieszaninie reakcyjnej zawierającej amoniak, co prowadziło do powstawania  $\text{Co}(\text{OH})_2$  lub  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ . W celu przeciwdziałania tym procesom przeprowadzono kompleksowanie soli kobaltu(II) jeszcze przed wprowadzeniem jej do reaktora. Wykluczono zastosowanie etylenodiaminy i surfaktantów, ponieważ wprowadzały one zanieczyszczenia w postaci związków węgla.

Dodatkowo wykonano długotrwałe dokładne analizy rentgenowskie materiału prowadzone w zakresie kątowym  $20\text{--}80^\circ$ , z krokiem  $0,026^\circ$  i szybkością skanowania  $0,0052^\circ/\text{s}$ .

Otrzymany tlenkowy prekursor poddano kalcynacji w komorze reakcyjnej dyfraktometru rentgenowskiego. Analiza składu fazowego w czasie kalcynacji tlenkowego prekursora w powietrzu w zakresie tem-

peratur 300–500°C pozwoliła stwierdzić występowanie: 1) fazy  $\text{CoMoO}_4$  (PDF 04-017-6377) krystalizującej w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna  $C2/m$ ,  $2\theta = 22,28, 27,03, 29,49, 30,75, 31,70, 33,16, 37,60, 39,40, 45,20, 46,87, 51,36, 52,75, 54,90, 61,52, 62,62, 68,90$ ; 2) kubicznej fazy  $\text{CoO}$  (PDF 04-018-4843), grupa przestrzenna  $Fm-3m$ ,  $2\theta = 42,03, 48,93, 71,70$ . W temperaturze 600°C rozpoczął się stopniowy rozkład fazy  $\text{CoMoO}_4$  i tworzenie się fazy  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$  (PDF 01-078-7234) o strukturze heksagonalnej, grupa przestrzenna  $P63mc$ , co zaobserwowano jako pojawienie się refleksów przy kącie ugięcia  $2\theta = 20,81, 23,13, 29,46, 37,89, 42,06, 43,34, 53,36, 66,14, 70,37, 76,66$ . W temperaturze 670°C zaobserwowano rozkład tlenku kobaltu do metalicznego kobaltu (PDF 04-006-4263) o strukturze kubicznej, grupa przestrzenna  $Fm-3m$  i o najbardziej intensywnych refleksach przy kącie ugięcia  $2\theta = 51,44$  oraz  $60,15$  (rys. 5).



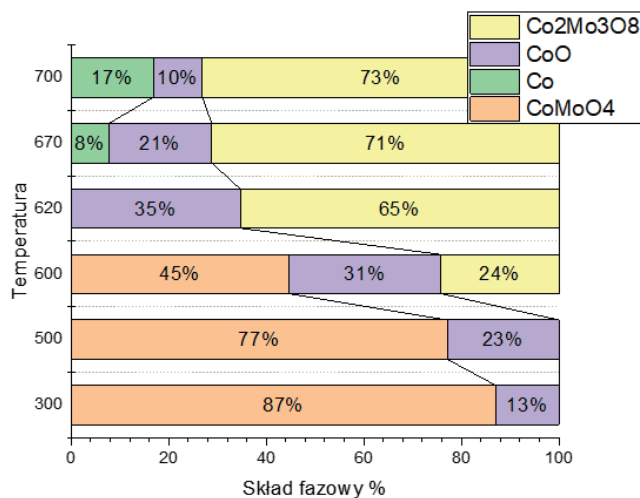
Rys. 5. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych próbek prekursora otrzymanych po kalcynacji w powietrzu w wybranych temperaturach z zakresu 300–700°C

Analiza zmiany udziałów masowych faz w danych temperaturach pozwala zauważyć, że pomimo ścisłej kontroli parametrów prowadzenia procesu strącania prekursor zawierał ok. 13% zanieczyszczeń związkami kobaltu w formie tlenku lub wodorotlenku (rys. 6).

W celu otrzymania potrójnego azotku kobaltu i molibdenu prekursor poddano procesowi redukcji w atmosferze amoniaku (amonolizie) w zakresie temperatur 400–700°C, przy przepływie amoniaku 50  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Analizę dyfrakcyjną prowadzono w czasie procesu amonolizy, z szybkością skanowania 0,032°/s, w zakresie kątowym 20–80° i krokiem 0,026°.

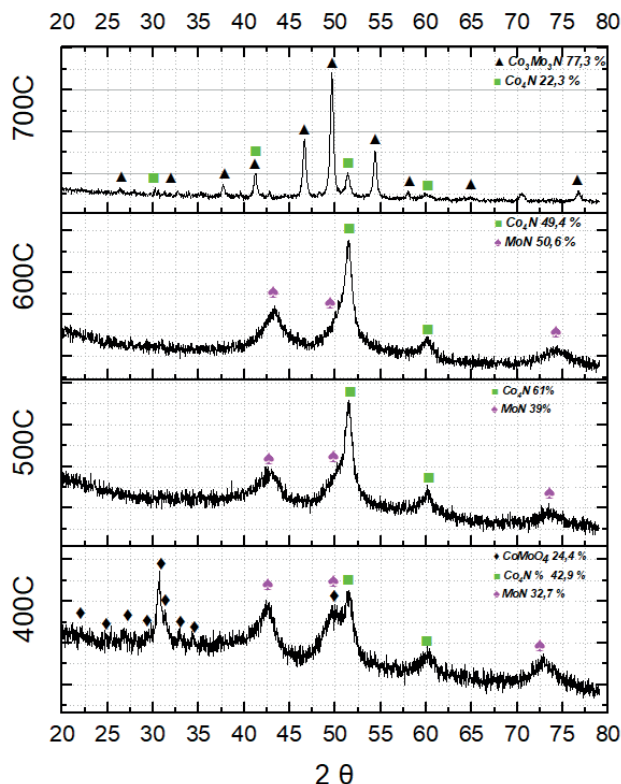
W procesie amonolizy faza  $\text{CoMoO}_4$  w atmosferze amoniaku rozpada się wraz ze wzrostem temperatury. W temperaturze 400°C widoczne są trzy fazy:  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{MoN}$  (PDF 04-022-8145) o strukturze kubicznej, grupa przestrzenna  $Fm-3m$ , o charakterystycznych refleksach przy kącie ugięcia  $2\theta = 42,89, 49,94, 73,31$  oraz kubiczna faza  $\text{Co}_4\text{N}$  (PDF 04-021-6262), grupa przestrzenna  $Pm-3m$ ,  $2\theta = 51,44, 60,15$ . W temperaturze 500°C całkowicie zanika faza  $\text{CoMoO}_4$  i obserwuje się obecność jedynie faz  $\text{MoN}$  oraz  $\text{Co}_4\text{N}$ . W tem-

peraturze 600°C zaobserwowano jedynie zmianę stosunku udziałów tych dwóch faz. Faza  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  (PDF 01-080-3329) o kubicznej strukturze i grupie przestrzennej Fd-3m jest obecna w 700°C.

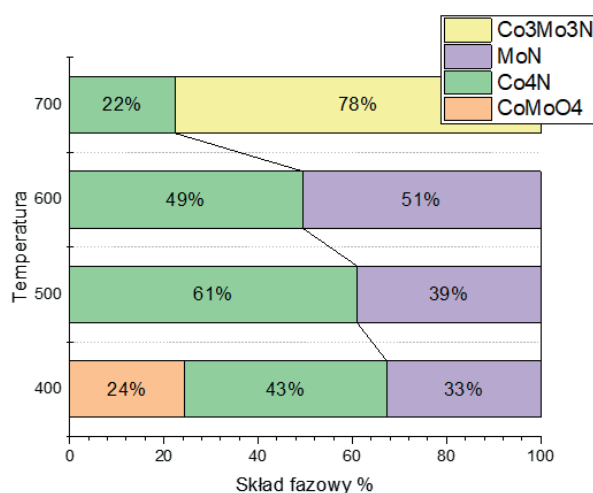


Rys. 6. Zestawienie udziałów masowych faz zidentyfikowanych w procesie kalcynacji proszkowej próbki prekursora w wybranych temperaturach z zakresu 300–700°C

W trakcie procesu amonolizy nie zaobserwowano obecności fazy  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$ , która była wcześniej obserwowana w innych badaniach podobnych prekursorów [26] (rys. 7, 8).



Rys. 7. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych próbek prekursora otrzymanych w procesie amonolizy w wybranych temperaturach z zakresu 400–700°C



Rys. 8. Zestawienie udziałów masowych faz zidentyfikowanych w procesie amonolizy proszkowej próbki prekursora w wybranych temperaturach z zakresu 400–700°C

Prezentowane wyniki badań wskazują na istotny wpływ warunków procesu strącania na strukturę i właściwości tlenkowych prekursorów azotków kobaltu i molibdenu. Dotychczasowe doniesienia literaturowe wskazywały na tworzenie się mieszaniny azotków kobaltu i molibdenu  $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}$  oraz  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  z niewielkim udziałem kobaltu metalicznego [26]. W niniejszej pracy wykazano tworzenie się azotku kobaltu i molibdenu  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  z domieszką azotku kobaltu  $\text{Co}_4\text{N}$ . Obserwacja ta wskazuje na możliwość kontroli uzyskiwanych produktów reakcji poprzez dobór metod strącania i jego warunków. Niezbędne są dalsze badania mające na celu wyjaśnienie wpływu parametrów prowadzenia procesu na otrzymywany produkt końcowy.

## FINANSOWANIE

Badania zostały wykonane w ramach projektu Preludium Bis 1, 2019/35/O/ST5/02500, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Staż naukowy został sfinansowany przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej.

## LITERATURA

- [1] Duncan H.G. Structural families in nitride chemistry. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 3, 259–270.
- [2] Toth L.E. Ternary metal carbides and nitrides. Academic Press, 1971.
- [3] Hunter S.M. Molybdenum nitrides: Structural and reactivity study [PhD thesis]. University of Glasgow, 2012. <https://theses.gla.ac.uk/3221/> (dostęp: 15.04.2023).
- [4] Sun W., Bartel C.J., Arca E., Bauers S.R., Matthews B., Orvañanos B., Chen B.R., Toney M.F., Schelhas L.T., Tumas W., Tate J., Zakutayev A., Lany S., Holder A.M., Ceder G. A map of inorganic ternary nitrides. *Nat. Mater.* 2019, 18(7), 732–739.
- [5] Gurram V.R., Enumula S.S., Chada R.R., Koppadi K.S., Burri D.R., Kamaraju S.R. Synthesis and industrial catalytic application of binary and ternary molybdenum nitrides: A review. *Catal. Surv. Asia* 2018, 22, 166–180.
- [6] Choi G.J., Brenner J.R., Thompson L.T. Pyridine hydrodenitrogenation over molybdenum carbide Catalysts. *J. Catal.* 1995, 154(1), 33–40.

- [7] Nagai M., Goto Y., Miyata A., Kiyoshi M., Hada K., Oshikawa K., Omiet S. Temperature-programmed reduction and XRD studies of ammonia-treated molybdenum oxide and its activity for carbazole hydrodenitrogenation. *J. Catal.* 1999, 182(2), 292–301.
- [8] Logan J.W. Thiophene hydrodesulfurization over bimetallic and promoted nitride catalysts. *Catal. Lett.* 1998, 56, 165–171.
- [9] Mazumder B., Chirico P., Hectoret A.L. Direct solvothermal synthesis of early transition metal nitrides. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 9684–9690.
- [10] Recheweg O., DiSalvo F.J. About binary and ternary alkaline earth metal nitrides. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627(3), 371–377.
- [11] Kojima R., Aika K. Molybdenum nitride and carbide catalysts for ammonia synthesis. *Appl. Catal. A.* 2001, 219, 141–147.
- [12] Boisen A., Dahl S., Jacobsen C.J. Promotion of binary nitride catalysts: Isothermal N<sub>2</sub> adsorption, microkinetic model, and catalytic ammonia synthesis activity. *J. Catal.* 2002, 208(1), 180–186.
- [13] Oyama S.T. Kinetics of ammonia decomposition on vanadium nitride. *J. Catal.* 1992, 133(2), 358–369.
- [14] Rodriguez P., Brito J.L., Albornoz A., Labadí M., Pfaff C., Marrero S., Moronta D., Betancourt P. Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating. *Catal. Commun.* 2004, 5(2), 79–82.
- [15] Perez-Romo P., Potvin C., Manoli J.M., Chehimi M.M., Djéga-Mariadassou G. Phosphorus-doped molybdenum oxynitrides and oxygen modified molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and determination of turnover rates for propene hydrogenation. *J. Catal.* 2002, 208(1), 187–196.
- [16] Chen P., Xu K., Tong Y., Li X., Tao S., Fang Z., Chu W., Wi X., Wu C. Cobalt nitrides as a class of metallic electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. *Inorg. Chem. Front.* 2016, 3, 236–242.
- [17] Lilić A., Cardenas L., Mesbah A., Bonjour E., Jame P., Michel C., Loridant S., Perret N. Guidelines for the synthesis of molybdenum nitride: Understanding the mechanism and the control of crystallographic phase and nitrogen content. *J. Alloys Compd.* 2022, 924, 166576.
- [18] Jauberteau I., Bessaudou A., Mayet R., Cornette J., Jauberteau J.L., Carles P., Merle-Méjean T. Molybdenum nitride films: Crystal structures, synthesis, mechanical, electrical and some other properties. *Coatings* 2015, 5(4), 656–687.
- [19] Bhattacharyya S., Kurian S., Shivaprasad S.M., Gajbhiye N.S. Synthesis and magnetic characterization of CoMoN<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2010, 12, 1107–1116.
- [20] Adamski P. Thermal stability of catalyst for ammonia synthesis base on cobalt molybdenum nitrides. *Chem. Pap.* 2019, 73, 851–859.
- [21] Kojima R.A., Ken-ichi A. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis. *Chem. Lett.* 2000, 29(5), 514–515.
- [22] Shi C., Zhu A.M., Yang X.F., Au C.T. NO reduction with hydrogen over cobalt molybdenum nitride and molybdenum nitride: A comparison study. *Catal. Lett.* 2004, 97, 9–16.
- [23] Sun W., Bartel C.J., Arca E., Bauers S.R., Matthews B., Orvañanos B., Chen B.R., Toney M.F., Schelhas L.T., Tumas W., Tate J., Zakutayev A., Lany S., Holder A.M., Ceder G. A map of the inorganic ternary metal nitrides. *Nat. Mater.* 2019, 18, 732–739.
- [24] Gates-Rector S. The powder diffraction file: A quality materials characterization database. *Powder Diffr.* 2019 34(4), 352–360.
- [25] Degen T., Sadki M., Bron E., König U., Nénert G. The highscore suite. *Powder Diffr.* 2014, 29, 13–18.
- [26] Adamski P., Moszyński D., Komorowska A., Nadziejko M., Sarnecki A., Albrecht A. Ammonolysis of cobalt molybdenum oxides. *Inorg. Chem.* 2018, 57, 9844–9850.

# ZASTOSOWANIE METOD ANALIZY TERMICZNEJ W BADANIACH ADSORPCJI NA ZEOLICIE I WĘGLU AKTYWNYM

Maciej JABŁOŃSKI, Alicja DZIENISZ, Krzysztof LUBKOWSKI, Elwira WRÓBLEWSKA, Mateusz PIZ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

## WSTĘP

Oprócz klasycznych metod pozwalających na wyznaczenie izotermy adsorpcji metodą dynamiczną lub statyczną do badań adsorpcji można wykorzystywać także inne techniki pomiarowe, takie jak analiza termiczna czy różnicowa kalorymetria skaningowa.

Na analizę termiczną składa się zespół metod polegających na badaniu zmian substancji badanej wraz ze zmianą temperatury pomiaru. Niektóre z metod umożliwiają wyznaczenie parametrów termodynamicznych i kinetycznych zachodzących reakcji bądź procesów oraz mechanizmu reakcji.

Analiza termogravimetryczna (TG) bazuje na rejestrowaniu zmian masy substancji w czasie ogrzewania lub ochładzania w funkcji czasu lub temperatury albo na pomiarze zmian masy substancji ogrzewanej izotermicznie w funkcji czasu [1].

Metody termiczne dzielimy na statyczne i dynamiczne w zależności od sposobu ogrzewania próbki w czasie pomiaru (statyczna prowadzona jest izotermicznie, natomiast pomiar dynamiczny odbywa się przy zmianie temperatury w odpowiednim tempie). Analiza statyczna opiera się na wyznaczeniu zmiany masy próbki w funkcji czasu w stałej temperaturze [1].

Współcześnie do badań stosuje się przede wszystkim termiczną analizę dynamiczną, która polega na podwyższaniu lub obniżaniu temperatury w sposób liniowy, co pozwala na uzyskanie wyników w krótkim czasie. Trzeba jednak pamiętać, że pomiary przeprowadzane są w warunkach niejednokrotnie daleko odbiegających od stanu równowagi termodynamicznej, zwłaszcza przy dużych szybkościach ogrzewania.

Do pomiaru wykorzystuje się termowagę. Składa się ona z wagi, do której szalki przymocowany jest tygiel z badaną próbką, umieszczony w piecu elektrycznym. Wynikiem pomiaru jest krzywa stanowiąca zależność zmian masy analizowanej próbki w funkcji czasu bądź temperatury [2].

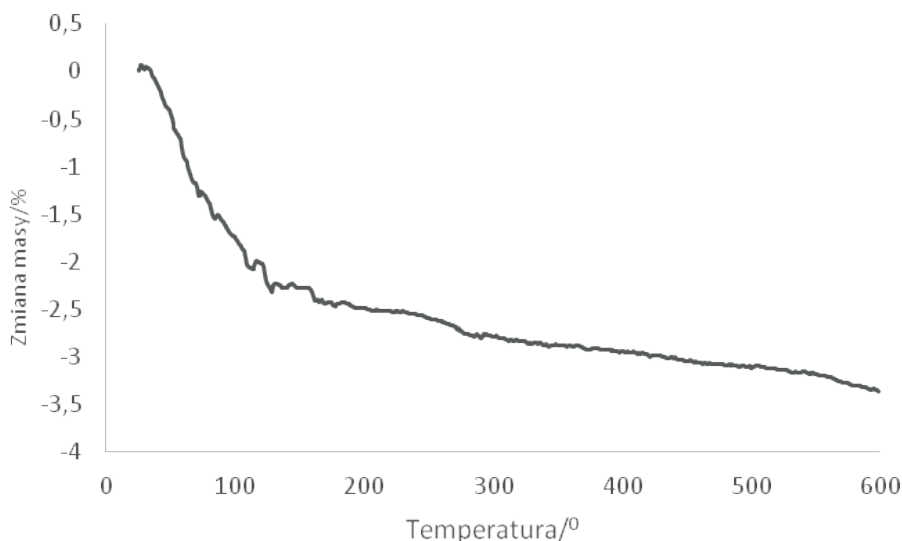
Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) to metoda badawcza polegająca na ogrzewaniu próbki według pewnego reżimu temperaturowego i pomiarze różnicy między strumieniami ciepła przepływającymi od pieca do próbki badanej oraz od pieca do próbki odniesienia. Urządzenie wykorzystywane do pomiaru to różnicowy kalorymetr skaningowy działający na zasadzie przepływu ciepła lub kompensacji mocy. Metoda pozwala na oznaczanie zależności ciepła właściwego substancji w fazach skondensowanych od temperatury oraz oznaczanie ciepła przemian fizycznych i chemicznych materiałów [2]. Wynikiem pomiaru jest krzywa zależności mierzonej wartości różnicy strumieni ciepła od czasu lub temperatury.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań uzyskane przy użyciu analizy TG i DSC. Badania TG przeprowadzono za pomocą derwatografu termograficznego MOM 1500C (MOM, Węgry). Powyższe techniki pomiarowe wykorzystano do badania czystych sorbentów zeolitu oraz węgla aktywnego, a także z zaadsorbowaną wodą, izopropanolem czy toluenem.

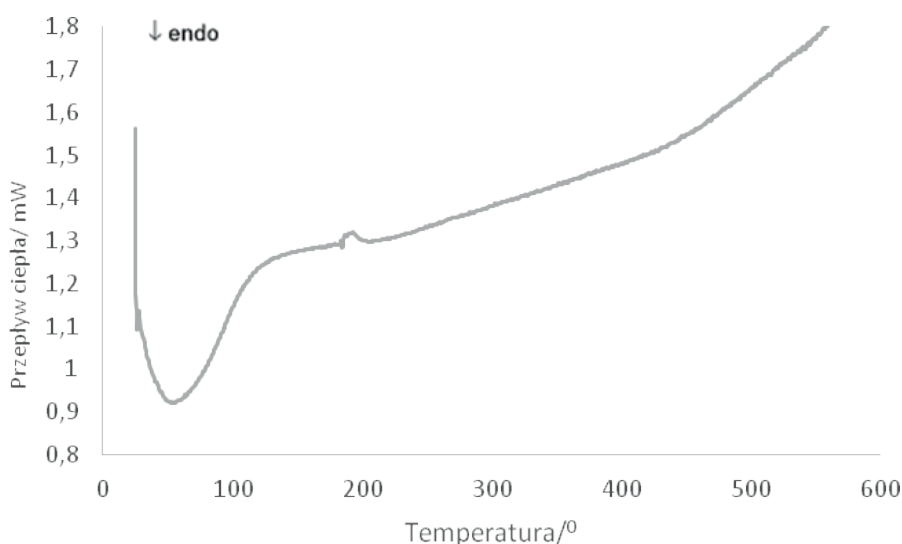
Podczas badania termogravimetrycznego ok. 40 mg próbek ogrzewano w atmosferze powietrza. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 2 K/min. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatur dla adsorbentu zeolitowego HiSiv 3000 od temperatury otoczenia do 600°C, w przypadku węgla aktywnego N3 – do 400°C. Badania DSC przeprowadzono na różnicowym kalorymetrze skaningowym DSC 2010 (TA Instruments, USA). Próbki 15–24 mg ogrzewano w atmosferze azotu. Szybkość podgrzewania wynosiła 2 K/min. Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatur do 600°C. Adsorbent wykorzystywany do badań był uprzednio odgazowywany w piecu laboratoryjnym w temperaturze 250°C przez 4 h.

## WYNIKI

Na rys. 1 i 2 przedstawiono wynik badań termograficznych TG oraz DSC zeolitu HiSiv 3000. Na podstawie wykresu TG można stwierdzić, że masa próbki zmniejsza się w wyniku ogrzewania. Główny spadek masy występuje w zakresie temperatur do 130°C, a następnie obserwuje się dalszy niewielki spadek masy próbki. Z krzywej DSC wynika, że w początkowym okresie ogrzewania próbki występuje endotermiczny pik, który pokrywa się z zakresem zmian masy próbki na krzywej TG. Proces zaobserwowany na wykresach jest najprawdopodobniej związany z uwalnianiem wody powierzchniowej oraz ze strukturą zeolitu.



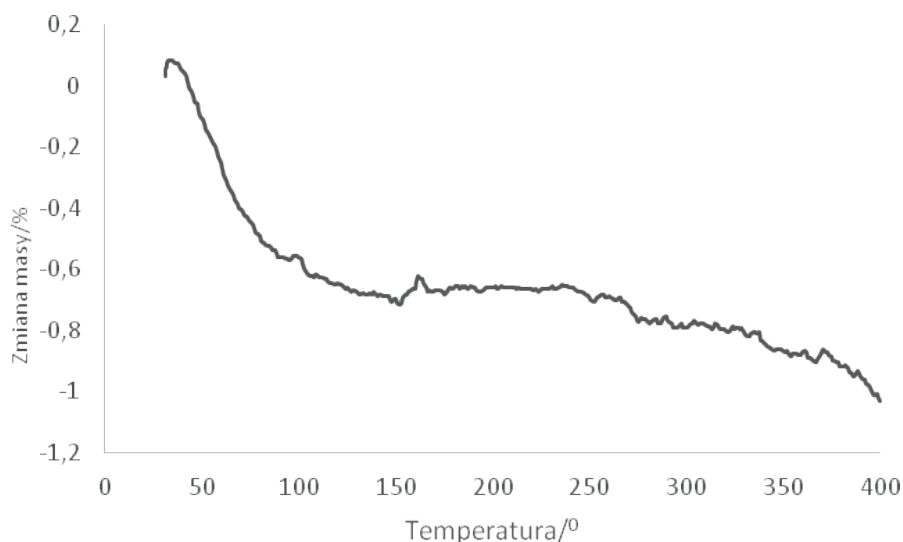
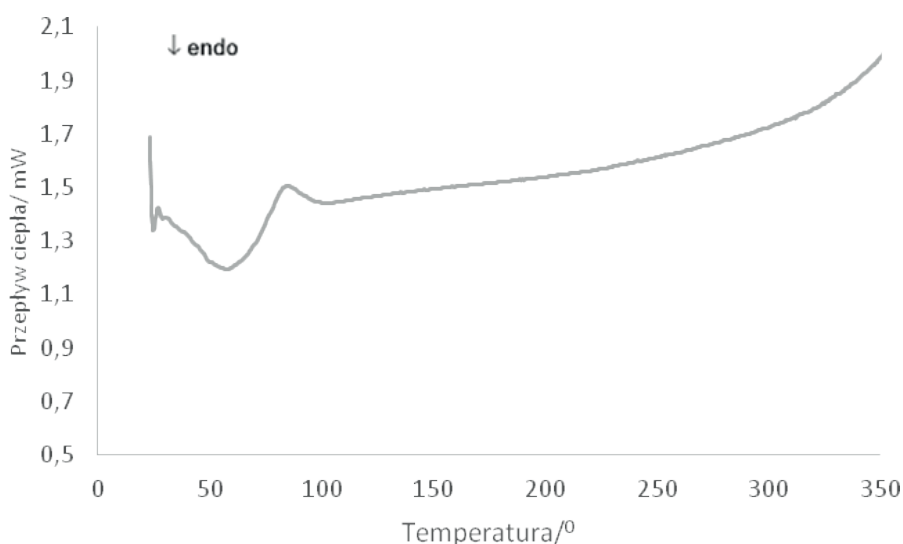
Rys. 1. Krzywa TG odgazowanego zeolitu HiSiv 3000



Rys. 2. Krzywa DSC odgazowanego zeolitu HiSiv 3000

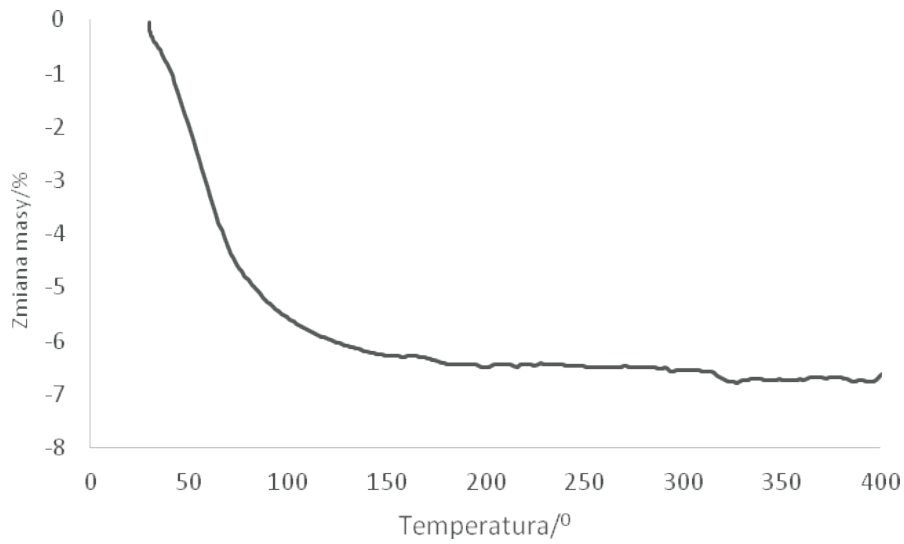
Na rys. 3 i 4 przedstawiono krzywe TG oraz DSC wykonane dla węgla aktywnego N<sub>3</sub>. Z przebiegu krzywej TG węgla aktywnego wynika, że główna utrata masy następuje do temperatury ok. 100°C. Powyżej tej temperatury obserwuje się dalszy niewielki spadek masy próbki. Z krzywej DSC wynika, że w początkowym okresie ogrzewania próbki występuje endotermiczny pik, który pokrywa się z zakresem zmian masy próbki na krzywej TG. Ubytek masy zaobserwowany w przypadku węgla aktywnego jest znacznie mniejszy niż w przypadku zeolitu i może być tłumaczony tak jak w poprzednim przypadku uwalnianiem wody powierzchniowej.



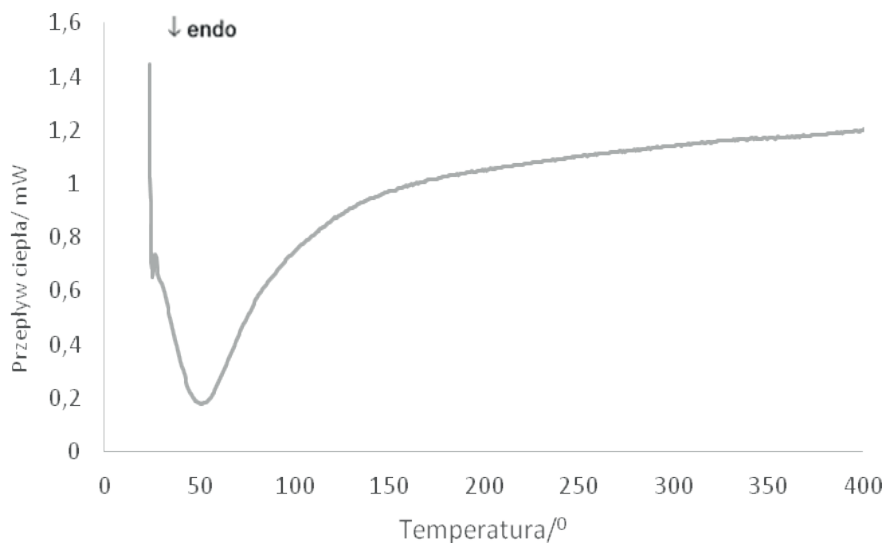
Rys. 3. Krzywa TG odgazowanego węgla aktywnego N<sub>3</sub>Rys. 4. Krzywa DSC odgazowanego węgla aktywnego N<sub>3</sub>

Na rys. 5 i 6 przedstawiono wynik desorpcji zaadsorbowanej wody na krzywych TG oraz DSC. Na wykresach tak samo jak w przypadku czystego zeolitu widać, że wraz ze zmianą temperatury do ok. 130°C następuje dość szybka utrata masy próbki. Gdy temperatura jest dalej podwyższana, utrata masy jest wolniejsza i można praktycznie uznać, że zmiana masy próbki powyżej 200°C jest niewielka. Ten ubytek masy próbki pokrywa się z zakresem zmian masy próbki czystego zeolitu i może wskazywać, że w przypadku czystego zeolitu podczas ogrzewania próbki jest uwalniana woda. Kształt krzywej uzyskanej w wyniku pomiarów DSC w tym wypadku jest niemal taki sam jak podczas ogrzewania czystego zeolitu. Z kolei kształt krzywej TG wskazuje, że desorpcja wody z powierzchni zeolitu nie wymaga stosowania wysokich temperatur, co może sugerować stosunkowo słabe powiązanie wody z powierzchnią zeolitu.

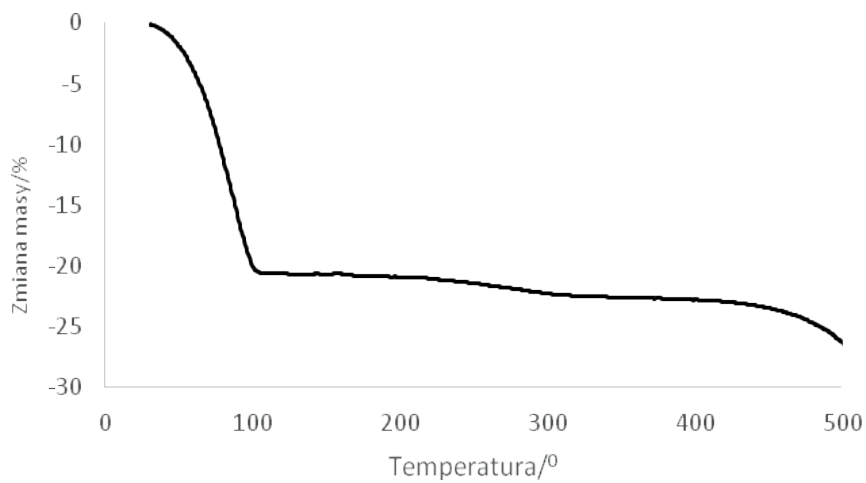
Na rys. 7 i 8 przedstawiono krzywe TG i DSC dla węgla aktywnego z zaadsorbowaną wodą. Z wykresów wynika, że wraz ze zmianą temperatury następuje dość szybka utrata masy próbki do ok. 100°C. Gdy temperatura jest dalej podwyższana, utrata masy jest wolniejsza i można uznać, że zmiana masy próbki jest niewielka. Ten ubytek pokrywa się z zakresem zmian masy próbki czystego węgla aktywnego. Wykres DSC pokazuje, że w początkowej fazie ogrzewania próbki występuje pik endotermiczny w tym samym zakresie temperatur, w którym obserwuje się ubytek masy próbki na krzywej TG. Kształt krzywej DSC jest podobny do krzywej na rys. 4, co może wskazywać, że podczas ogrzewania czystego węgla następuje desorpcja wody.



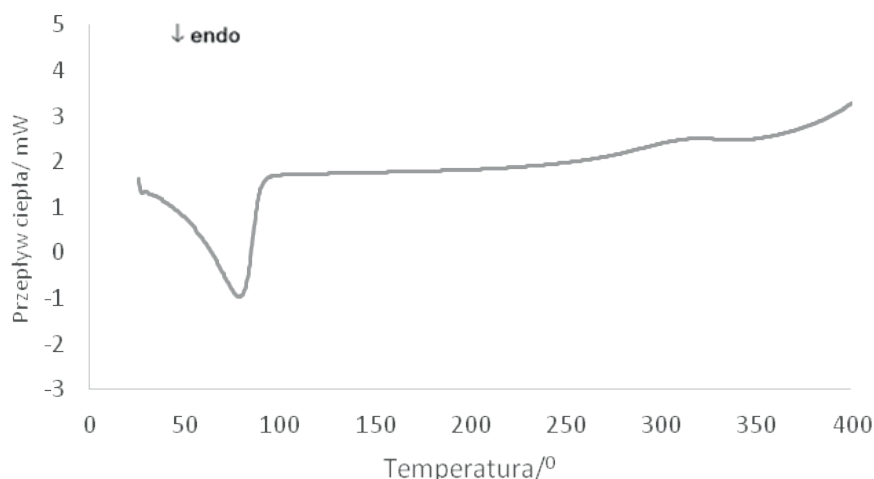
Rys. 5. Krzywa TG zeolitu HiSiv 3000 z zaadsorbowaną wodą



Rys. 6. Krzywa DSC zeolitu HiSiv 3000 z zaadsorbowaną wodą

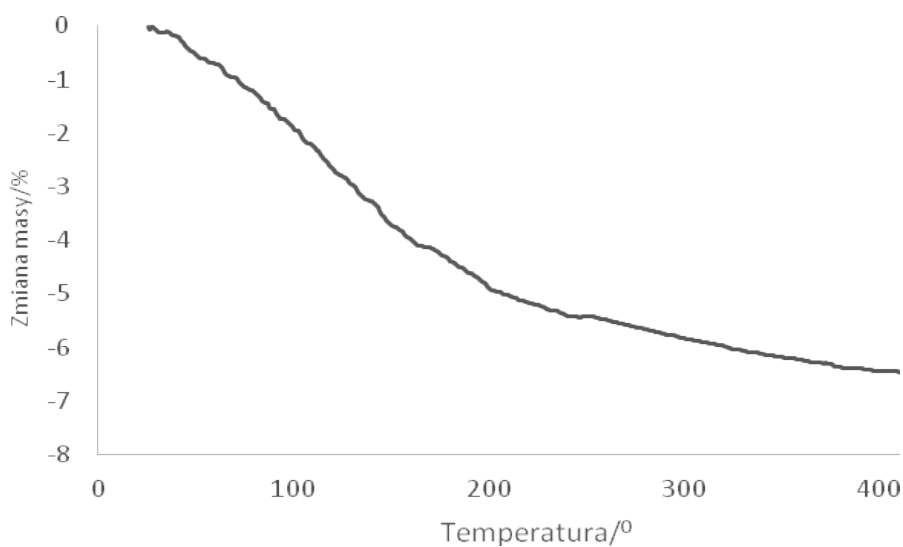


Rys. 7. Krzywa TG węgla aktywnego N3 z zaadsorbowaną wodą

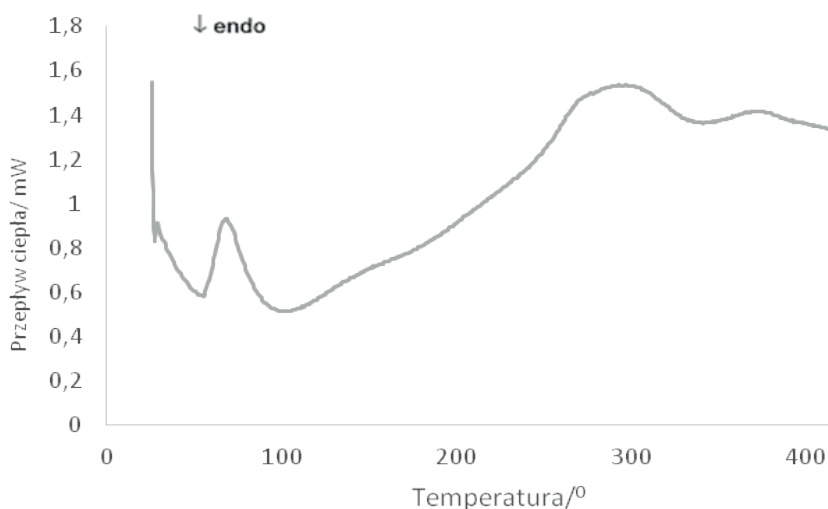
Rys. 8. Krzywa DSC węgla aktywnego N<sub>3</sub> z zaadsorbowaną wodą

Na rys. 9 i 10 przedstawiono krzywe TG i DSC próbki z zaadsorbowanym izopropanolem na zeolicie. Jak widać, wraz ze zmianą temperatury następuje ubytek masy próbki do temperatury ok. 250°C. Gdy próbka jest dalej podgrzewana, ubytek masy jest niewielki.

Na termogramie DSC oprócz egzotermicznego piku istnieją piki endotermiczne, które są związane z desorpcją izopropanolu. Pierwszy pik występuje w zakresie temperatur od 50°C do 100°C i najprawdopodobniej spowodowany jest uwalnianiem izopropanolu związanym z wielowarstwową adsorpcją i kondensacją kapilarną. Stosunkowo niewielka ilość ciepła potrzebna do desorpcji izopropanolu, w tym zakresie temperatur ok. 4 kJ/mol, może potwierdzić obecność tego typu procesów. Drugi pik na krzywej DSC występuje w zakresie temperatur 180–450°C, w którym może mieć miejsce desorpcja izopropanolu zaadsorbowanego w monowarstwie. Zakres temperatur, w których zachodzi desorpcja izopropanolu, pokrywa się z zakresem zmian masy próbki na krzywej TG. Na tej podstawie można przyjąć, że izopropanol w monowarstwach wiąże się z powierzchnią zeolitu w postaci wiązań chemicznych. Ciepło desorpcji izopropanolu oszacowane na podstawie pomiaru DSC wynosiło 47,3 kJ/mol. Wartość ta jest w przybliżeniu zgodna z wartością entalpii adsorpcji izopropanolu obliczoną na podstawie izoterm adsorpcji [3].

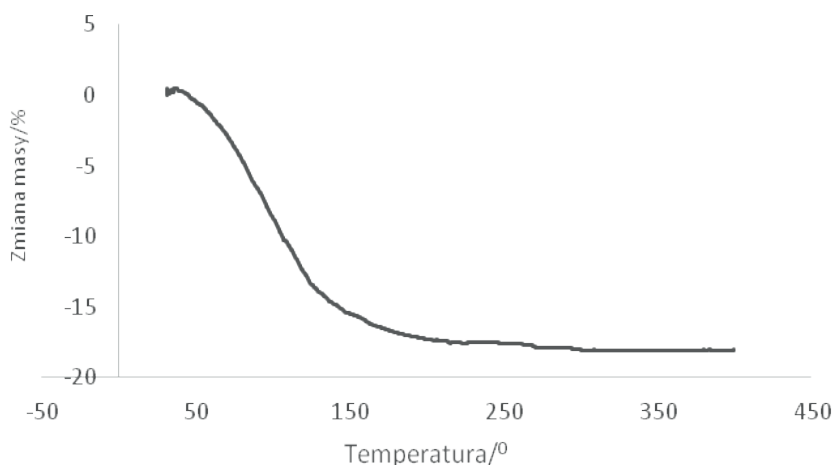


Rys. 9. Krzywa TG zeolitu HiSiv 3000 z zaadsorbowanym izopropanolem

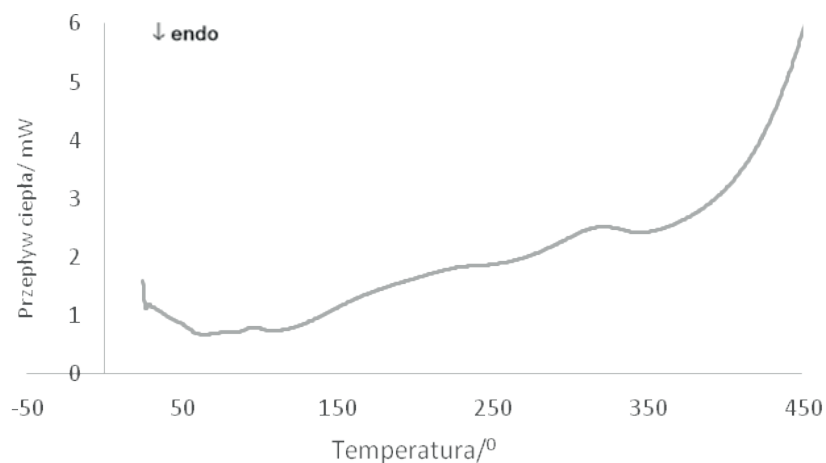


Rys. 10. Krzywa DSC zeolitu HiSiv 3000 z zaadsorbowanym izopropanolem

Na rys. 11 przedstawiono krzywą TG, a na rys. 12 krzywą DSC próbki z zaadsorbowanym izopropanolem na węglu aktywnym. Jak widać na wykresach, wraz ze zmianą temperatury masa próbki spada do temperatury ok. 140°C. Powyżej temperatury 200°C ubytek masy jest znikomy. Z kolei na krzywej DSC obserwujemy niewielkie zmiany do temperatury 200°C. Z porównania rys. 9 i 11 oraz 10 i 12 wynika, że desorpcja izopropanolu przebiega zupełnie inaczej, w zupełnie innym zakresie temperatur oraz z innymi efektami cieplnymi widocznymi na krzywej DSC.

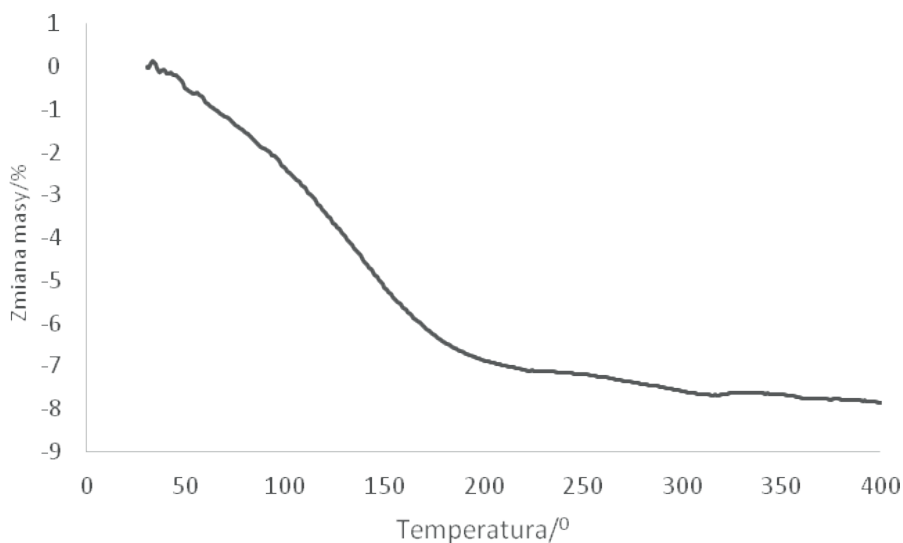


Rys. 11. Krzywa TG węgla aktywnego N3 z zaadsorbowanym izopropanolem

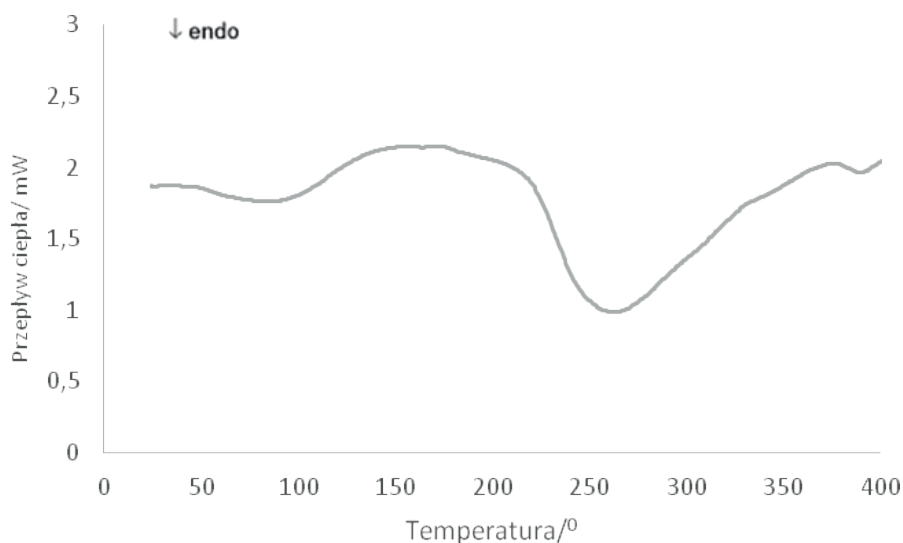


Rys. 12. Krzywa DSC węgla aktywnego N3 z zaadsorbowanym izopropanolem

Na rys. 13 przedstawiono desorpcję kolejnego związku zaadsorbowanego na zeolicie, toluenu. Na podstawie krzywej TG na wykresie można stwierdzić, że wraz ze zmianą temperatury masa próbki spada do temperatury ok. 250°C i dalej obserwuje się jej niewielki spadek. Na krzywej DSC widoczne są niewielkie zmiany, które pokrywają się ze zmianami masy na krzywej TG (rys. 14).



Rys. 13. Krzywa TG zeolitu HiSiv 3000 z zaadsorbowanym toluenem

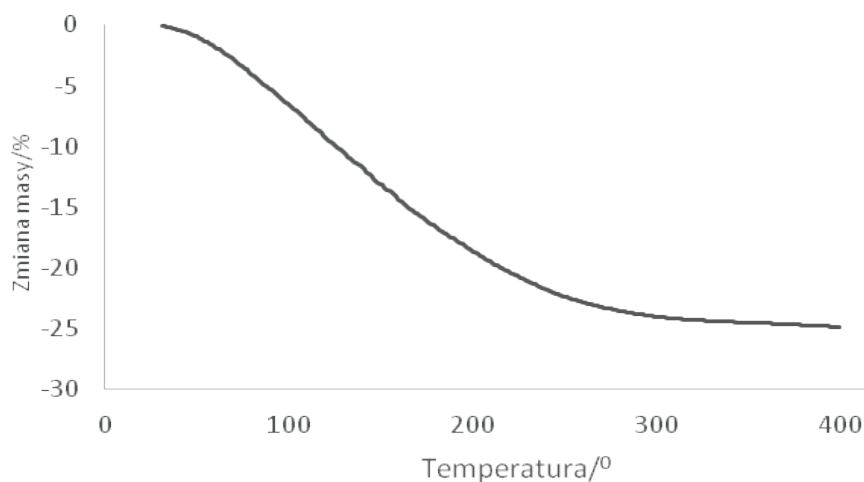


Rys. 14. Krzywa DSC zeolitu HiSiv 3000 z zaadsorbowanym toluenem

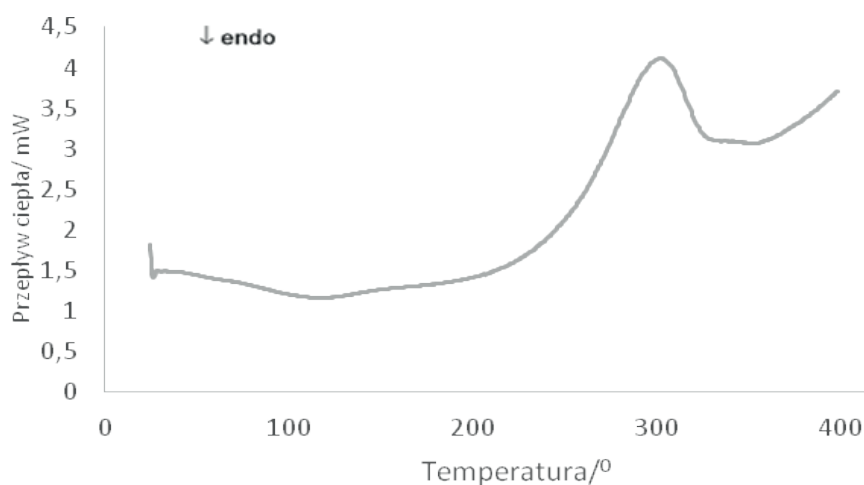
Z kolei na rys. 15 przedstawiono desorpcję toluenu zaadsorbowanego na węglu aktywnym. Występuje tu inny zakres zmiany masy próbki, a mianowicie wraz ze zmianą temperatury masa próbki spada do temperatury ok. 300°C i dalej podobnie jak w poprzednich wypadkach obserwujemy niewielki ubytek masy. Krzywa DSC na rys. 16 zdecydowanie różni się kształtem od krzywej przedstawionej na rys. 14, co świadczy o zupełnie innym mechanizmie desorpcji toluenu z powierzchni węgla aktywnego.

Z porównania rys. 1 i 5 oraz 3 i 7 wynika, że wyznaczenie współczynnika adsorpcji na podstawie ilości zdesorbowanego związku (różnica przed desorpcją i po desorpcji) może być obciążone błędem, co wynika z rys. 1 i 3. Oczywiście wielkość błędu będzie zależała od rodzaju sorbentu oraz substancji zaadsorbowanej.

W zależności od rodzaju zaadsorbowanego związku oraz sorbentu notuje się inny zakres temperatur, w jakim następuje desorpcja danej substancji. Obserwuje się też różne kształty krzywej DSC w zależności od rodzaju związku oraz sorbentu, co świadczy o różnych mechanizmach desorpcji.



Rys. 15. Krzywa TG węgla aktywnego N<sub>3</sub> z zaadsorbowanym toluenem



Rys. 16. Krzywa DSC węgla aktywnego N<sub>3</sub> z zaadsorbowanym toluenem

## WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że w przypadku desorpcji ważne jest wyznaczenie zakresu temperatur, w jakim ten proces zachodzi, oraz związanych z nim efektów cieplnych.

Obecność pary wodnej w procesach adsorpcji i desorpcji ma również duże znaczenie i musi być uwzględniana, zwłaszcza przy projektowaniu instalacji przemysłowej. Jak widać na przykładzie zaprezentowanych wyników, w przypadku sorbentu zeolitowego i węgla aktywnego desorpcja wody następowała głównie do temperatury 100°C, podczas gdy desorpcja poszczególnych związków wymagała znacznie większej temperatury.

Kształt krzywych TG we wszystkich przypadkach jest zbliżony, natomiast główne różnice są związane zakresem temperatur, w jakim następuje proces desorpcji zaadsorbowanych związków. Desorpcja wody występuje głównie do temperatury 100°C. W przypadku desorpcji izopropanolu oraz toluenu z powierzchni zeolitu desorpcja występuje do temperatury ok. 250°C. Dla desorpcji izopropanolu z powierzchni węgla aktywnego proces zachodzi do temperatury ok. 140°C, natomiast toluenu – do temperatury 300°C. Różnice temperatury w zakresie desorpcji poszczególnych związków mogą świadczyć o ich oddziaływaniu z powierzchnią sorbentu, co, jak już wspomniano, jest ściśle związane z rodzajem zaadsorbowanego związku oraz charakterem powierzchni sorbentu.

## LITERATURA

- [1] Kurzawa M., Błońska-Tabero A. Metody analizy termicznej. Politechnika Szczecińska, 2001.
- [2] Małecka B. Metody analizy termicznej połączone z analizą produktów gazowych (TG-DSC-MS). LAB 2017, 5.
- [3] Jabłoński M., Dzienisz A., Sawicka M., Wróblewska E., Lubkowski K., Piz M., Sreńscek-Nazzal J., Dąbrowska G. Enthalpy of isopropanol adsorption on zeolite. Pol. J. Chem. Tech. 2019, 21, 58–65.

# HERBICYDOWE CIECZE JONOWE – SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI

Klaudia Maria KUNICKA, Monika DERKOWSKA, Konrad Józef KŁANIECKI, Tomasz RZEMIENIECKI,  
Damian Krystian KACZMAREK

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

## WSTĘP

Historia cieczy jonowych (ang. ionic liquids, ILs) sięga XIX w., kiedy otrzymano pierwsze związki jonowe o temperaturze topnienia niższej niż temperatura wrzenia wody. Jako że obecna definicja cieczy jonowych jako soli o temperaturze topnienia niższej niż 100°C nie była wówczas znana, za pierwszą ciecz jonową uważa się otrzymany w 1914 r. przez Paula Waldena azotan(V) etyloamoniowy, który występuje w postaci ciekłej w temperaturze pokojowej. Kolejne badania były związane z syntezą i analizą ILs, ale dopiero na przełomie XX i XXI w. zaczęto się nimi interesować na szeroką skalę [1, 2].

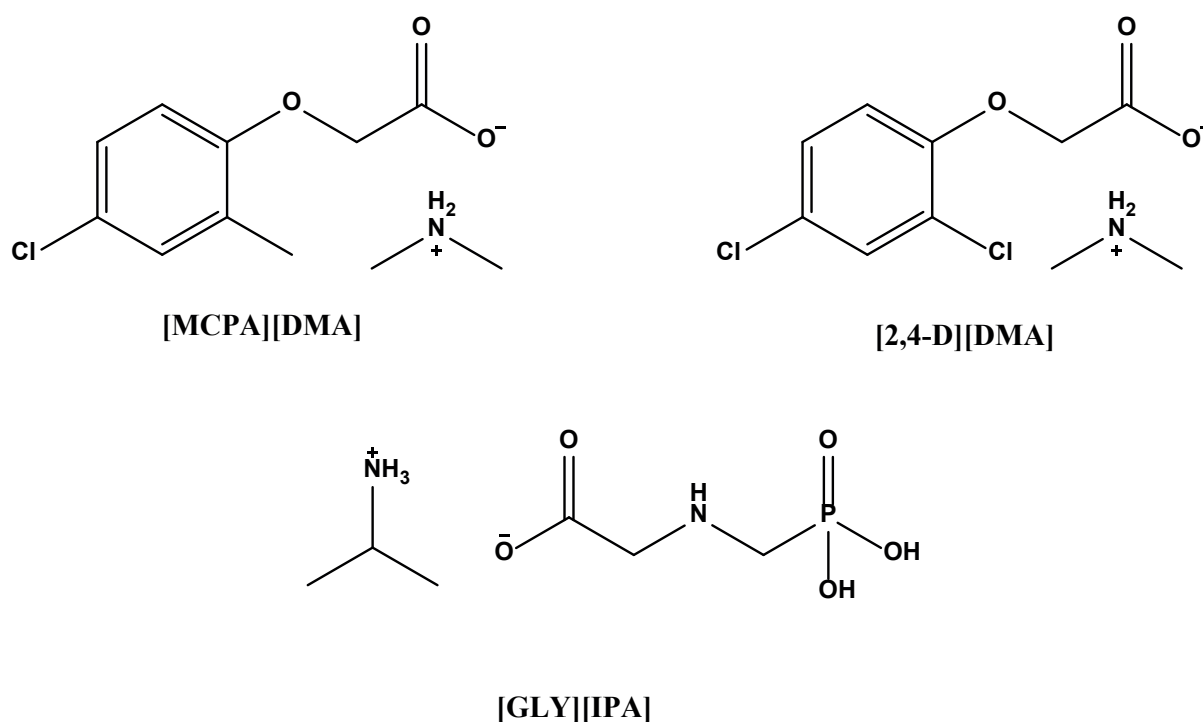
Jedną z charakterystycznych cech ILs jest ich występowanie w postaci cieczy w temperaturach poniżej 100°C. Ze względu na tę właściwość substancje te można łatwo stosować w procesach produkcyjnych. Ponadto niska prężność par w temperaturze pokojowej jest kolejnym atutem, ponieważ ich pary nie zanieczyszczają środowiska, a wraz z niską palnością stanowią bezpieczną grupę środków dla pracujących z nimi ludzi. Mogą one także wykazywać aktywność biologiczną (m.in. bakteriobójczą, grzybobójczą, chwastobójczą lub deterentną). ILs są również stosowane jako „zielone rozpuszczalniki” w syntezie polimerów lub związków organicznych. Są także wykorzystywane jako elektrolity wykazujące dobre przewodnictwo elektryczne lub jako leki przeciwwirusowe w farmacji [3–6]. Wśród ILs wyróżniamy interesującą grupę dikationowych cieczy jonowych (ang. *dicationic ionic liquids*, DILs), które są zbudowane z kationów bisamoniowych lub rzadziej bisfosfoniowych (zawierają dwa czwartorzędowe atomy azotu lub fosforu połączone sztywnym lub elastycznym łącznikiem). Potencjał zmiany właściwości DILs jest znacznie większy niż w przypadku monokationowych ILs, gdyż oprócz możliwości zmiany podstawników przy czwartorzędowym atomie można także odpowiednio dobrać strukturę łącznika. Ponadto wiele DILs wykazuje lepszą stabilność termiczną oraz wyższą gęstość i lepkość w porównaniu z monokationowymi ILs [7–9].

W 2011 r. Pernak i in. opisali ciecze jonowe o aktywności herbicydowej. Herbicydami nazywamy rodzaj pestycydów, których zadaniem jest usuwanie w sposób selektywny lub nieselektywny chwastów – roślin negatywnie wpływających na uprawy. Związki chwastobójcze powinny być jednocześnie substancjami, które nie uszkadzają i nie ograniczają rozwoju roślinności uprawnej. Tę grupę cieczy jonowych nazwano herbicydowymi cieczami jonowymi (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs), które zgodnie z definicją mają temperaturę topnienia poniżej 100°C i budowę jonową, a przynajmniej jeden z ich jonów wykazuje aktywność herbicydową [2].

HILs znane są z ich „projektowalności”, tzn. wielu sposobów połączenia kation-anion, co umożliwia otrzymanie związku o pożądanym właściwościach fizykochemicznych i wysokiej aktywności biologicznej. Z tego powodu są one uważane za przyszłość przemysłu chemicznego. Dobierając odpowiednie struktury kationów i anionów w celu zsyntezowania herbicydowych cieczy jonowych, można otrzymać substancje wykazujące duże lepsze właściwości niż wyjściowe związki chwastobójcze. HILs mogą się różnić stopniem aktywności herbicydowej, grzybobójczej; rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych; stanem skupienia w temperaturze pokojowej, a także lotnością, która wpływa na bezpieczeństwo ich stosowania przez człowieka. Formy jonowe substancji chwastobójczych znalazły powszechne zastosowanie w zwalczaniu chwastów, np. kwas 2-(2,4-dichlorofenoksy)octowy w postaci protonowej soli amoniowej z kationem dimetyloamoniowym ([MCPA][DMA]), (4-chloro-2-metylofenoksy)octan dimetyloamoniowy



([2,4-D][DMA]) oraz soli glifosatu z kationem izopropylamoniowym ([GLY][IPA]) (rys. 1). Obecnie prowadzonych jest wiele badań na temat tych soli, a mimo to pozostają one wciąż nie do końca odkryte [9, 10].



Rys. 1. Struktury wybranych soli amoniowych z anionem herbicydowym

Celem niniejszych badań była synteza oraz identyfikacja monokationowych i dikationowych cieczy jonowych zawierających anion herbicydowy: (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA) lub 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (dikamba). Struktury potwierdzono za pomocą  $^1\text{H}$  oraz  $^{13}\text{C}$  NMR, a także zbadano ich rozpuszczalność i wpływ na zdolność do kiełkowania nasion gorczycy.

## METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

### Odczynniki

Substraty oraz rozpuszczalniki użyte podczas syntezy przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Substraty oraz rozpuszczalniki użyte w trakcie prowadzenia badań

Lp.	Nazwa	Czystość	Producent
1	aceton	99,5%	Avantor
2	acetonitryl	99,5%	Avantor
3	<i>N</i> -decylo- <i>N,N</i> -dimetyloamina	90%	Sigma-Aldrich
4	1,4-dibromobutan	99%	Sigma-Aldrich
5	1,4-dibromobut-2-en	99%	Sigma-Aldrich
6	1-bromobutan	99%	Sigma-Aldrich

Lp.	Nazwa	Czystość	Producent
7	kwasy (4-chloro-2-metylofenoksy)octowy (MCPA)	95%	Sigma-Aldrich
8	kwasy 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (dikamba)	95%	Pol-Aura
9	metanol	99,5%	Avantor
10	woda destylowana	przewodnictwo 2 $\mu$ S/cm	na wyposażeniu laboratorium
11	wodorotlenek potasu	97%	Avantor
12	izopropanol	>99%	Avantor
13	octan etylu	99%	Avantor
14	chloroform	98%	Avantor
15	toluen	>99%	Avantor
16	heksan	>99%	Avantor
17	DMSO	99%	Avantor

### Synteza mono- i dikationowych czwartorzędowych soli amoniowych

Reakcję otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych, wykorzystanych do syntezy cieczy jonowych, przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [11]. Do kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,05 mola *N*-decylo-*N,N*-dimetyloaminy, którą rozpuszczono w 30 ml acetonitrylu, a następnie dodano stechiometryczne liczby moli bromków – 0,05 mola 1-bromobutanu, 0,025 mola 1,4-dibromobutanu lub 1,4-dibromobut-2-enu. Reakcję czwartorzędowania prowadzono w temperaturze 80°C przez 48 h. Wytrącony osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem i przemywano acetonitrylem schłodzonym wcześniej do temperatury 5°C. Otrzymane bromki mono- i dikationowe suszono w suszarce próżniowej przez 7 dni w temperaturze 70°C.

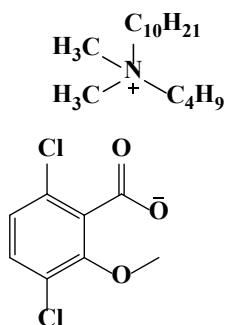
### Synteza mono- i dikationowych cieczy jonowych

Reakcję otrzymywania czwartorzędowych soli amoniowych, wykorzystanych do syntezy cieczy jonowych, przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [12, 13]. 0,025 mola bromku amoniowego lub 0,0125 mola dibromków bis-amoniowych oraz 0,025 mola 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu potasu lub 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu potasu wprowadzono do reaktora, a następnie do reagentów dodano 30 ml metanolu. Tak przygotowane układy mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego w temperaturze pokojowej przez 48 h. Po reakcji odparowano rozpuszczalnik (metanol) na wyparce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. W celu oczyszczenia związków z produktu ubocznego (chlorku potasu) dodano 20 ml acetonu i 4 ml metanolu, a całość schłodzono. W kolbach reakcyjnych wytrąciła się sól nieorganiczna, którą następnie odsączono, a z przesączu odparowano rozpuszczalniki. Otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej przez 7 dni w temperaturze 70°C.

### Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla otrzymanych ILs

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach cieczy jonowych z anionem kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego:

1. 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan butylodecyldimetyloamoniowy (rys. 2).

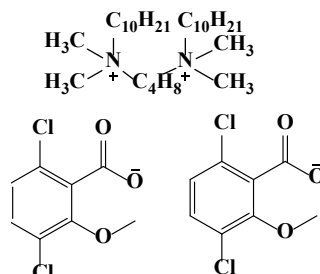


Rys. 2. Struktura 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu butylodecyldimetyloamoniowego

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\sigma$  [ppm] = 0,91 (3H, m); 1,01 (3H, m); 1,32 (16H, m); 1,73 (4H, m); 3,07 (6H, s); 3,32 (4H, m); 3,93 (3H, s); 7,14 (1H, d); 7,25 (1H, d).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\sigma$  [ppm] = 14,13; 14,64; 20,80; 23,66; 23,80; 25,60; 27,50; 30,50; 30,69; 33,14; 51,34; 62,33; 65,47; 126,82; 129,37; 139,81; 153,50; 171,28.

2. Di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan) butylo-1,4-bis(decyldimetyloamoniowy) (rys. 3)

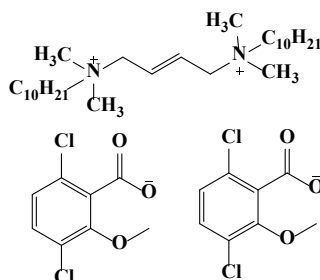


Rys. 3. Struktura di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu) butylo-1,4-bis(decyldimetyloamoniowego)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\sigma$  [ppm] = 0,81 (6H, m); 1,22 (26H, m); 1,67 (4H, m); 1,75 (4H, m); 3,01 (12H, s); 2,22 (4H, m); 3,34 (4H, s); 3,83 (6H, s); 7,05 (2H, d); 7,17 (2H, d).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\sigma$  [ppm] = 14,61; 20,81; 23,76; 23,86; 27,59; 51,39; 62,40; 64,51; 65,94; 126,93; 129,42; 130,07; 139,40; 153,59; 171,22.

3. Di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesan) buteno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowy) (rys. 4)



Rys. 4. Struktura di(3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanu) buteno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowego)

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\sigma$  [ppm] = 0,89 (6H, m); 1,30 (26H, m); 1,78 (4H, m); 3,10 (4H, m); 3,33 (4H, m); 3,91 (6H, s); 4,13 (4H, m); 6,41 (4H, m); 7,13 (2H, d); 7,25 (2H, d).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\sigma$  [ppm] = 14,61; 23,79; 23,84; 27,58; 30,43; 30,53; 30,73; 33,15; 51,19; 62,41; 66,10; 126,91; 129,37; 129,95; 131,40; 139,67; 153,53; 171,27.

Analogiczną analizę widm przeprowadzono dla cieczy jonowych z anionem MCPA.

### Analiza spektroskopowa

Strukturę otrzymanych związków przebadano poprzez wykonanie widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR) w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Naukowej przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Widma NMR wykonano z użyciem spektrofotometru Varian XL 400. Częstotliwość generowania wynosiła 400 MHz dla widma protonowego i 75 MHz dla widma węglowego. Jako standard wewnętrzny zastosowano trimetylosilan (TMS), rozpuszczalnikiem natomiast był deuterowany metanol.

### Rozpuszczalność

Rozpuszczalność otrzymanych cieczy jonowych zbadano zgodnie z metodą, którą opisał Arthur Vogel [14]. Przygotowano naważki związków o masie 0,1 g i dodawano do nich kolejno po 1 lub 2 ml rozpuszczalnika. Badanie było prowadzone w temperaturze pokojowej. Test rozpuszczalności zakończono w momencie, kiedy substancja była całkowicie rozpuszczona w 1 lub 3 ml rozpuszczalnika. Jeżeli analizowana ciecz jonowa rozpuszczała się w objętości 1 ml, uznawana była za bardzo dobrze rozpuszczalną, natomiast jeśli w objętości 3 ml – za słabo rozpuszczalną. W przypadku gdy związek nie rozpuszczał się w 3 ml, kwalifikowano go jako nierozpuszczalny. Rozpuszczalność zbadano dla 10 następujących rozpuszczalników: wody, metanolu, dimetylosulfotlenku (DMSO), acetonitrylu, acetonu, izopropanolu, octanu etylu, chloroformu, toluenu i heksanu.

### Fitotoksyczność

Żeby przeprowadzić laboratoryjne badania fitotoksyczności otrzymanych herbicydowych cieczy jonowych, sprawdzono wpływ związków na kiełkowanie oraz wczesny wzrost roślin. W specjalnych płytkach (Phytotoxkit, Tigret, Belgia) umieszczono 100 g ziemi z  $25\text{ cm}^3$  roztworu wodnego substancji czynnej (kontrola nie zawierała substancji aktywnej), określonej na podstawie przeprowadzonej próby chłonności wody oraz danych literaturowych dla ILs o działaniu herbicydowym (200 g dikamby na  $200\text{ dm}^3$  roztworu roboczego na 1 ha; 20 g dikamby na  $200\text{ dm}^3$  roztworu roboczego na 1 ha; 400 g MCPA na  $200\text{ dm}^3$  roztworu roboczego na 1 ha; 40 g MCPA na  $200\text{ dm}^3$  roztworu roboczego na 1 ha). Następnie w odstępach równych 1 cm w jednej linii ułożono 10 nasion gorczycy białej (*Sinapis alba*). Tak przygotowane płytki zamknięto i przechowywano w ciemnym pojemniku w temperaturze pokojowej. Przez kolejnych 6 dni po wysiewie kontrolowano kiełkowanie oraz rozwój roślin. Po tym okresie policzono nasiona, które wykiełkowały, oraz zmierzono długości pędów i korzeni. Na podstawie zebranych danych obliczono zdolność kiełkowania, używając następującego wzoru:

$$G = \left( \frac{G_S}{G_E} \right) \times 100\%$$

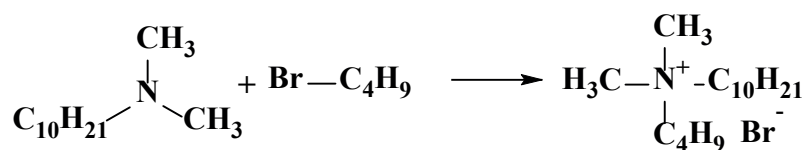
gdzie:  $G_S$  – liczba nasion, która wykiełkowały,  $G_E$  – całkowita liczba nasion.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

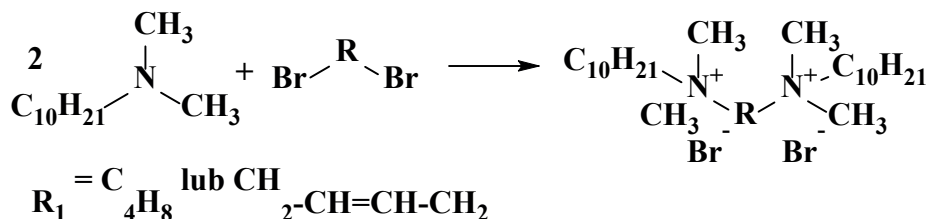
### Synteza

Czwartorzędowe sole amoniowe otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [11]. W wyniku czwartorzędowania *N*-decylo-*N,N*-dimetyloaminy poszczególnymi czynnikami czwartorzędującymi (1-bromobutanem, 1,4-dibromobutanem lub 1,4-dibromobut-2-enem) w acetonitrylu otrzymano założone produkty z wydajnością powyżej 90%. Schematy reakcji przedstawiono na rys. 5.

Synteza monokationowych bromków amoniowych

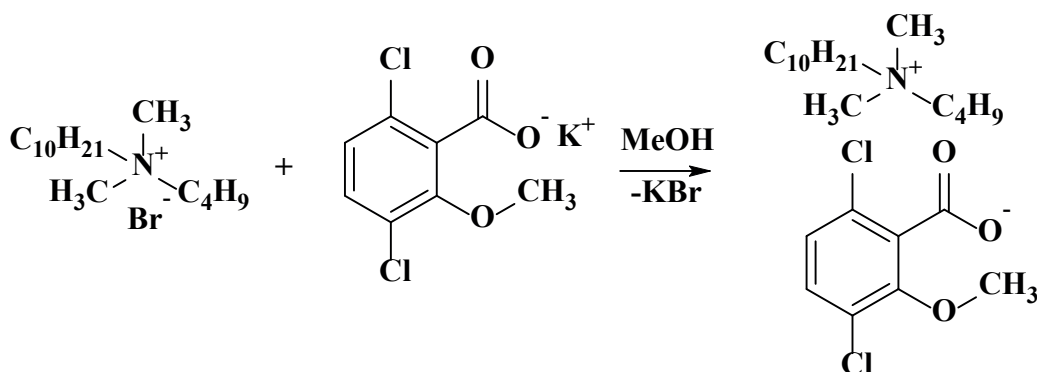


Synteza dikationowych dibromków bis-amoniowych

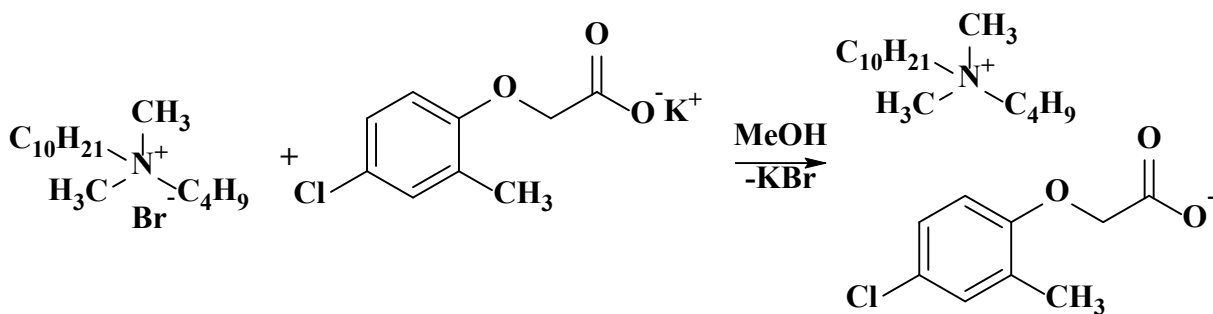


Rys. 5. Synteza prekursorów do dalszych badań

W kolejnym etapie syntezy otrzymany bromek butylodecyldimetyloamoniowy oraz dibromki: butylo-1,4-bis(decyldimetyloamoniowy) i but-2-eno-1,4-bis(decyldimetyloamoniowy) poddano reakcji wymiany, w wyniku której anion bromkowy zastąpiono anionami herbicydowymi: (4-chloro-2-metylofenoksy)octowym (MCPA) lub 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowym (dikamba). Szczegółowy sposób syntezy omówiono w podrozdziale Metodyka prowadzenia badań. Równanie reakcji wymiany dla związków z kationem butylodecyldimetyloamoniowym przedstawiono na rys. 6 (anion dikamby) oraz rys. 7 (anion MCPA).



Rys. 6. Synteza 3,6-dichloro-2-metoksybenzoianu butylodecyldimetyloamoniowego



Rys. 7. Synteza 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu butylodecyldimetyloamoniowego

Z wykorzystaniem metody syntezy zaprojektowanych związków otrzymano sześć cieczy jonowych zawierających aniony MCPA i dikamby. Struktury otrzymanych czwartorzędowych soli amoniowych potwier-

dzono za pomocą spektroskopii NMR ( $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR). Podczas analizy zaobserwowano charakterystyczne przesunięcia chemiczne pochodzenia zarówno od anionu, jak i kationu. Przesunięcia chemiczne przy wartościach 0,81–1,78 ppm świadczą o występowaniu protonów w łańcuchu decylowym w kationie. Odnotowano także sygnały od protonów grup metylowych przy czwartorzędowych atomach azotu ( $\delta$  3,07, 3,01 i 3,10 ppm, odpowiednio dla IL **1**, **2** i **3**). Z kolei sygnały pochodzące od protonów znajdujących się w pierścieniach aromatycznych anionów wykazywały wartości w zakresie 7,05–7,25 ppm. Na widmach  $^{13}\text{C}$  NMR również zaobserwowano typowe przesunięcia chemiczne, potwierdzające obecność poszczególnych atomów węgla w strukturach kationów oraz anionów.

Wydajność oraz postać syntezowanych ILs w temperaturze 25°C zestawiono w tabeli 2. Syntezowane ILs przybierały postać ciał stałych (ILs **1-3** i **5-6**) lub cieczy o wysokiej lepkości (IL **4**) w temperaturze 25°C. Wydajność syntezy wahała się w zależności od związku w przedziale 55–94%. Aby zminimalizować absorpcję wody z powietrza, otrzymane produkty przechowywano w szczelnie zamkniętych naczyniach o niskiej wilgotności powietrza.

Tabela 2. Wydajność otrzymanych produktów oraz ich postać w 25°C

IL	R	Anion (A)	Wydajność	Postać w 25°C
1	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	dikamba	65%	ciało stałe
2	-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -	dikamba	94%	ciało stałe
3	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	dikamba	90%	ciało stałe
4	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	MCPA	55%	wosk
5	-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -	MCPA	70%	ciało stałe
6	-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	MCPA	59%	ciało stałe

### Analiza rozpuszczalności

Syntezowane ILs (**1-6**) poddano analizie rozpuszczalności w temperaturze 25°C. Zastosowano do tego takie rozpuszczalniki, jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, izopropanol, octan etylu, chloroform, toluen i heksan (zestawione w tabeli 1). Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Rozpuszczalność otrzymanych ILs w temperaturze 25°C

Rozpuszczalnik	IL					
	1	2	3	4	5	6
Woda	++	+	+	++	-	-
Metanol	++	++	++	++	++	++
DMSO	+	+	-	++	+	-
Acetonitryl	-	-	-	-	-	-
Aceton	-	++	-	++	++	-
Izopropanol	-	-	-	-	-	-
Octan etylu	-	-	-	-	-	-
Chloroform	-	-	-	-	-	-
Toluen	-	-	-	-	-	-
Heksan	-	-	-	-	-	-

„++” – substancja bardzo dobrze rozpuszczalna, „+” – substancja słabo rozpuszczalna, „-” – substancja nierozpuszczalna.

Otrzymane ILs nie rozpuszczały się w acetonitrylu, acetonie, izopropanolu, octanie etylu, chloroformie, toluenie i heksanie. Dodatkowo ILs 2, 4 i 5 dobrze rozpuszczały się w acetonie. Warto zauważyć, że związki z anionem dikamby o wiele lepiej rozpuszczają się w wodzie. Wszystkie otrzymane ILs wykazują dużą rozpuszczalność w metanolu.

### Fitotoksyczność

Badanie fitotoksyczności przeprowadzono dla wszystkich sześciu badanych związków przy zastosowaniu dwóch stężeń: 1) odpowiadającego doniesieniom literaturowym o ilości substancji aktywnej dla ILs o działaniu herbicydowym (200 g/ha dikamba; 400 g/ha MCPA) oraz 2) dziesięciokrotnie mniejszego (20 g/ha dikamba; 40 g/ha MCPA), mającego symulować zawartość związku pozostałego w glebie podczas rozpoczęcia nowego sezonu siewczego. Dla każdej próbki w plastikowych płytkach z ziemią nasączoną odpowiednimi roztworami badanych substancji umieszczono 10 nasion gorczycy *Synapis alba*. Przez 6 kolejnych dni kontrolowano kiełkowanie oraz rozwój próbek roślinnych. Na koniec podsumowano liczbę nasion, które wykiełkowały, oraz zmierzono długości korzeni i pędów. Wyniki badań przedstawiono w tabelach 4 i 5. Dodatkowo w tabelach umieszczono pomiary z próby kontrolnej (K), w której nie stosowane były żadne z zsyntezowanych IL.

Tabela 4. Wyniki badania fitotoksyczności dla ILs (1–6) w stosowanych powszechnie stężeniach

IL	Dzień						GI [%]	Dł. korzenia [cm]	Dł. pędu [cm]
	1	2	3	4	5	6			
1A	0	4	8	8	10	10	100	0,68	-
2A	2	10	10	10	10	10	100	0,49	-
3A	2	9	9	9	9	9	90	0,46	0,47
4B	0	4	4	4	4	4	40	0,52	-
5B	0	8	9	9	9	9	90	0,47	-
6B	0	8	8	8	8	9	90	0,40	-
K	10	10	10	10	10	10	100	4,62	10,09

Stężenia badanych związków: A – 200 g/ha; B – 400 g/ha.

Tabela 5. Wyniki badania fitotoksyczności dla ILs (1-6) w zredukowanych stężeniach

IL	Dzień						GI [%]	Dł. korzenia [cm]	Dł. pędu [cm]
	1	2	3	4	5	6			
1a	10	10	10	10	10	10	100	1,70	4,38
2a	10	10	10	10	10	10	100	0,65	2,31
3a	9	10	10	10	10	10	100	0,61	2,33
4b	7	9	10	10	10	10	100	0,93	–
5b	4	10	10	10	10	10	100	0,51	1,71
6b	9	10	10	10	10	10	100	0,34	0,77
K	10	10	10	10	10	10	100	4,62	10,09

Stężenia badanych związków: a – 20 g/ha; b – 40 g/ha.

Otrzymane ILs wykazały o wiele silniejsze własności fitotoksyczne w próbkach o większym stężeniu. W próbkach o stężeniu niższym, z wyjątkiem IL 4, w którym badane rośliny nie wypuściły pędów, działanie fitotoksyczne było mocno zredukowane, co sugeruje, że mogą one być stosowane bez większego wpływu na posiew wykonany w następnym sezonie.

O wiele silniejsze właściwości fitotoksyczne mają ILs 4–6, które zawierają aniony MCPA. Możemy dokładnie zaobserwować zależność aktywności herbicydowej od struktury związku – ILs 1 i 4 zawierające jeden czwartorzędowy atom azotu oraz jeden anion herbicydowy w strukturze wykazują o wiele większy potencjał fitotoksyczny od soli zbudowanych z kationu bis-amoniowego oraz zawierających dwa aniony herbicydowe. Jednocześnie ILs 1 i 4 charakteryzują się największą długością korzenia u wykiełkowanych nasion. Świadczyć może to o większym wpływie tych związków na ukorzenianie i ograniczenie wzrostu pędów.

## WNIOSKI

1. Wykorzystane metody syntezy ILs oraz ich oczyszczania skutkują otrzymaniem produktów z wydajnością przekraczającą 55%. Do oczyszczania produktów użyto acetonu i metanolu, które są powszechnie dostępnymi związkami, stosowanymi jako rozpuszczalniki w wielu procesach chemicznych.
2. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą analizy protonowego i węgłowego magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR).
3. Większość otrzymanych produktów była ciałami stałymi w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ , z wyjątkiem soli z anionem MCPA i kationem butylodecyldimetyloamoniowym.
4. Wszystkie otrzymane produkty były doskonale rozpuszczalne w metanolu, a całkowicie nierozpuszczalne w acetonitrylu, izopropanolu, octanie etylu, chloroformie, toluenie i heksanie.
5. Zsyntezowane ILs wykazują właściwości fitotoksyczne, hamujące rozwój korzeni oraz pędów w porównaniu z próbą kontrolną. Największe działanie herbicydowe wykazują ILs 1 i 4.

## FINANSOWANIE

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (0912/SBAD/2309).



## LITERATURA

- [1] Welton T. Ionic liquids: A brief history. *Biophys. Rev.* 2018, 10, 691–706.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczeniach jonowych „w pigułce” (historia, właściwości i rozwój). *Chemik* 2016, 70, 471–480.
- [3] Kaczmarek D.K., Parus A., Łożyński M., Pernak J. Use of ammonium salts or binary mixtures derived from amino acids, glycine betaine, choline and indole-3-butyric acid as plant regulators. *RSC Adv.* 2020, 10, 43058–43065.
- [4] Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.K., Anderson J.L., Brennecke J.F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2005, 37, 559–568
- [5] Kaczmarek D.K., Stachowiak W., Wojcieszak M., Bartoszewska Z., Niemczak M. Herbicydowe cieczeni jonowe z kationem 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypyrydyniowym, w: Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński (red.), *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2022*. Wydaw. ZUT w Szczecinie, 2022, 38–45.
- [6] Kaczmarek D.K., Rzemieniecki T., Marcinkowska K., Pernak J. Synthesis, properties and adjuvant activity of docusate-based ionic liquids in pesticide formulations. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 78, 440–447.
- [7] Pernak J. Cieczeni jonowe: Związki na miarę XXI wieku. *Przem. Chem.* 2003, 82, 521–524.
- [8] Nawrot J., Klejdysz T. Cieczeni jonowe jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1643–1645.
- [9] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Diatonic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem. Pap.* 2018, 72, 2457–2466.
- [10] Niemczak N., Kędzia I., Bartoszewska Z. Herbicydowe cieczeni jonowe z anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionanowym. *Chemik* 2016, 70, 555–563.
- [11] Kaczmarek D.K., Czuryżkiewicz D., Rzemieniecki T., Wojcieszak M., Niemczak M., Bartoszewska Z. Synteza czwartorzędowych soli pirydynowych, w: Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński (red.), *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020*. Wydaw. ZUT w Szczecinie, 2020, 45–54.
- [12] Pernak J., Shamshina J., Praczyk T., Syguda A., Janiszewska D., Smiglak M., Gurau G., Daly D. T., Rogers R.D. Herbicidal compositions and methods of use. U.S. Patent, US9204642B2, 2013.
- [13] Marcinkowska K., Czerniak K., Giszter R., Niemczak M. Bis-ammonium herbicidal ionic liquids. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1633–1635.
- [14] Vogel A.I., Furniss B.S. *Preparatyka organiczna*. Wydaw. Nauk. PWN, 2006.

# **MODYFIKACJA CHEMICZNA FOTOREAKTYWNYCH SPOIW AKRYLANOWO-STYRENOWYCH ZWIĄZKAMI FOSFOROORGANICZNYMI**

Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK

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

## **WSTĘP**

Fotoutwardzalne powłoki polimerowe, powstające w wyniku szybkiego i nieodwracalnego przekształcenia płynnej kompozycji w usieciowaną sieć polimerową, stanowią obecnie grupę materiałów o dużych możliwościach aplikacyjnych, m.in. w przemyśle lotniczym [1], drukarskim [2], elektronicznym [3] czy motoryzacyjnym [4].

Istotny wpływ na właściwości utwardzonych powłok ma struktura chemiczna spoiwa (dominującego składnika kompozycji powłokotwórczych). Większość obecnie produkowanych fotoutwardzalnych materiałów powłokowych zawiera oligomery (met)akrylanowe, które wyróżniają się dużą reaktywnością chemiczną (ze względu na obecność podwójnego wiązania pomiędzy atomami węgla) [5]. Łatwość modyfikacji łańcucha polimerowego (met)akrylanów pozwoliła na uzyskanie w ciągu ostatnich kilkunastu lat wielu rodzajów związków akrylanowych (zawierających różnego typu grupy funkcyjne), wykorzystywanych do produkcji fotoutwardzalnych powłok o atrakcyjnych właściwościach użytkowych, np. prepolimerów silikonowo-akrylanowych stosowanych do wytwarzania powłok odpornych na zabrudzenia i odciski palców [6], fluorowanych (met)akrylanów będących składnikami materiałów powłokowych o właściwościach hydrofobowych i aplikowanych na podłoża marmurowe [7] czy akrylanów modyfikowanych garbnikami ekstrahowanymi z kory sosny, pozwalających na otrzymanie powłok charakteryzujących się wysoką stabilnością fotooksydacyjną [8].

Szczególnie interesującymi modyfikatorami łańcucha (met)akrylanowego wydają się związki fosforoorganiczne, zwłaszcza estry kwasu fosforowego [9]. Włączenie atomu fosforu w strukturę (met)akrylanów umożliwia wytworzenie materiałów powłokowych cechujących się zwiększoną ognioodpornością [10] i adhezją do podłoża [11] lub zmniejszoną podatnością na korozję [12].

Prezentowane badania miały na celu modyfikację chemiczną spoiw akrylanowo-styrenowych (w formie syropów polimerowych), zsyntezowanych uprzednio w procesie bezrozpuszczalnikowej fotopolimeryzacji w masie (met)akrylanów i styrenu w obecności fotoinicjatora z grupy tlenków acylofosfiny (APO). Jako modyfikatory wykorzystano trzy rodzaje związków fosforoorganicznych, tj. dwa komercyjnie dostępne monomery sieciujące zawierające fosfor – fosforanowy ester metakrylanu 2-hydroksyetylu (Genorad 40) i metakrylowany ester kwasu fosforowego (Laromer PA 9083), a także fosforyn dimetylu (DMPH), który na etapie fotosieciowania pełnił rolę przenośnika łańcucha. Ponadto do kompozycji powłokowych dodawano fotoinicjator z grupy  $\alpha$ -hydroksyketonów (HAP) oraz wielofunkcyjny monomer sieciujący (PETIA), odpowiadający za zwiększenie gęstości usieciowania utwardzonych produktów. W trakcie badań określono wpływ testowanych modyfikatorów na przebieg procesu fotoutwardzania kompozycji powłokowych (metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV), a także na wybrane właściwości mechaniczne i optyczne uzyskanych materiałów powłokowych, tj. twardość, adhezję do szkła, połysk oraz parametr DOI, który określa ostrość lub wyrazistość obrazu powstałego w wyniku odbicia przedmiotu od powierzchni powłoki.

## **MATERIAŁY I METODY**

### **Charakterystyka stosowanych odczynników**

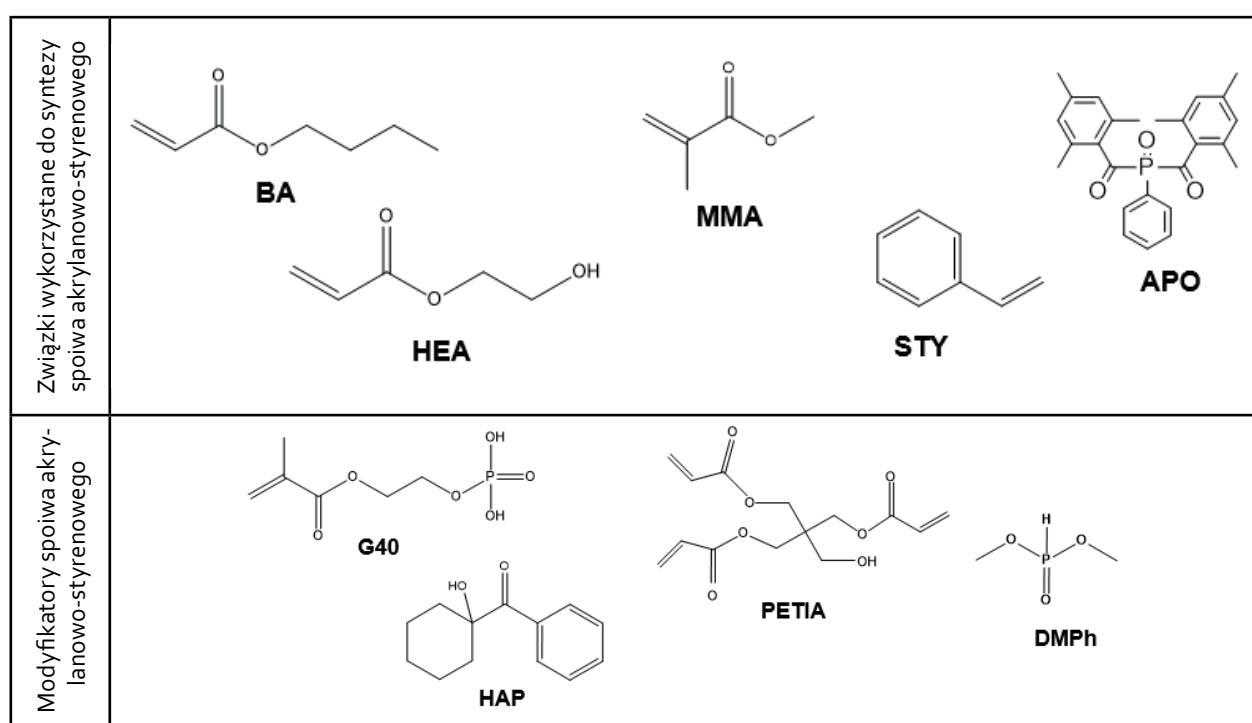
Do syntezy spoiwa akrylanowo-styrenowego wykorzystano następujące odczynniki:

- akrylan butylu (BA; BASF, Niemcy),
- metakrylan metylu (MMA; Sigma Aldrich, USA),
- akrylan 2-hydroksyetylu (HEA; Across Organics, Belgia),
- styren (STY; Sigma Aldrich, USA),
- tlenek bis(2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfiny (APO; IGM Resins, Holandia).

W składzie kompozycji powłokowych oprócz spoiwa znajdowały się wybrane z poniższych związki chemiczne:

- fosforanowy ester metakrylanu 2-hydroksyetylu (G40; Genorad 40, Rahn, USA),
- metakrylowany ester kwasu fosforowego (L9083; Laromer PA 9083, BASF, Niemcy),
- fosforyn dimetylu (DMPH, Sigma Aldrich, USA),
- keton 1-hydroksycyloheksylofenylowy (HAP; IGM Resins, Holandia),
- triakrylan pentaerytrytolu (PETIA, Allnex, Belgia).

Struktury chemiczne zastosowanych związków (z wyjątkiem produktu Laromer PA 9083, którego struktura nie została ujawniona przez producenta) przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Struktury chemiczne związków wykorzystywanych do syntezy oraz modyfikacji polimerów akrylanowo-styrenowych

### Metoda syntezy spoiwa akrylanowo-styrenowego i przygotowanie powłok

Spoiwo akrylanowo-styrenowe wytworzono na drodze bezrozpuszczalnikowej fotopolimeryzacji w masie (met)akrylanów (tj. akrylanu butylu, metakrylanu metylu, akrylanu 2-hydroksyetylu) i styrenu, inicjowanej przez rozpad fotoinicjatora rodnikowego z grupy tlenków acylofosfiny (APO). Proces prowadzono w temperaturze 50°C przez ok. 30 min w szklanym reaktorze o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, wyposażonym w mieszadło mechaniczne, chłodnicę, termoparę i kapilarę dozującą gaz obojętny. Jako źródło promieniowania UV zastosowano taśmy UV-LED (390 nm ±5 nm; MEiSSA, Polska).

Kompozycje powłokowe przygotowano poprzez zmieszanie spoiwa akrylanowo-styrenowego (w formie syropu polimerowego, tj. roztworu polimerów akrylanowo-styrenowych w nieprzereagowanych monomerach) z fotoinicjatorem rodnikowym z grupy α-hydroksyketonów (HAP), wielofunkcyjnym monomerem sieciującym PETIA i jednym z trzech testowanych związków fosforoorganicznych (G40, L9083 lub DMPH). Odpowietrzone kompozycje powłokowe nanoszono na szklane płytki przy użyciu aplikatora ramowego

(60  $\mu\text{m}$ , Byk-Gardner, Niemcy), a uzyskane filmy powłokowe sieciowano za pomocą średniociśnieniowej lampy rtęciowej z przenośnikiem taśmowym w zakresie promieniowania UV-A, B i C (TECHNIGRAF UT51052, Niemcy). Stosowano dawkę promieniowania UV o wartości 6 J/cm<sup>2</sup>. Skład kompozycji powłokowych (tj. skład syropu polimerowego, a także rodzaj oraz liczbę związków wykorzystanych do jego modyfikacji) przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład kompozycji powłokowych

Symbol kompozycji powłokowej	Syrop polimerowy				fotoinicjator APO <sup>b</sup>	Modyfikatory			
	monomery <sup>a</sup>					związek fosforoorganiczny		PETIA <sup>c</sup>	fotoinicjator HAP <sup>c</sup>
	BA	MMA	HEA	STY		rodzaj	dawka <sup>c</sup>		
V-0						–	–		
V-L9083						Laromer PA 9083	1,65		
V-G40						Genorad 40	1,65	0	
V-0,5DMPH						DMPH	0,5		
V-1,65DMPH						DMPH	1,65		
V-0/P	40	35	15	10	0,75	–	–		
V-L9083/P						Laromer PA 9083	1,65		
V-G40/P						Genorad 40	1,65	7,5	
V-0,5DMPH/P						DMPH	0,5		
V-1,65DMPH/P						DMPH	1,65		

a – % wag.; b – cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów; c – cz. wag./100 cz. wag. syropu polimerowego.

### Metody badań

Lepkość dynamiczną otrzymanego syropu polimerowego mierzono w temperaturze 25°C przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego (wrzeciono #6, 50 rpm; Brookfield, USA). Zawartość części stałych (SC) w produkcie fotopolimeryzacji (pośrednio odpowiadającą konwersji monomerów) wyznaczano metodą termogravimetryczną przy wykorzystaniu wagosuszarki (Radwag MA 50 R, Polska) w temperaturze 140°C przez 40 min. Ciężary cząsteczkowe ( $M_n$ ,  $M_w$ ) otrzymanych polimerów styrenowo-akrylanowych oznaczano za pomocą chromatografii żelowej (przed badaniem syropu polimerowe ogrzewano w temperaturze 140°C przez 4 h w celu usunięcia nieprzereagowanych monomerów).

Przebieg procesu fotoutwardzania kompozycji powłokowych określano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV (DSC Q100, TA Instruments, USA,  $I_0 = 230\text{--}390\text{ nm}$ , 500 mW/cm<sup>2</sup>). Obecność wiązań nienasyconych pochodzących od (met)akrylanów w utwardzonych powłokach oceniano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) za pomocą aparatu Nicolet 380 z przystawką ATR (ThermoScientific, USA).

Adhezję do szkła uzyskanych powłok badano według normy ISO 4624 przy użyciu miernika przyczepności typu pull-off (Elcometer, Wielka Brytania), aluminiowych grzybków o średnicy 20 mm (Elcometer, Wielka Brytania) oraz dwuskładnikowego kleju epoksydowego (podawano średni wynik z pięciu pomiarów). Twardość mierzono za pomocą wahadła Königa (AWS-5, Dozafil, Polska) zgodnie z normą ISO 1522 (przeprowadzono cztery pomiary dla każdej próbki). Połysk (pod kątem 20°) oraz parametr DOI określano według norm ISO 2813 oraz ASTM D5767 z wykorzystaniem połyskomierza trójkątowego IQ20/60/85 (Rhopoint

Instruments, Wielka Brytania) dla powłok powleczonych na kartach Leneta (WDX, Leneta Company, USA); wykonywano cztery pomiary dla jednej powłoki.

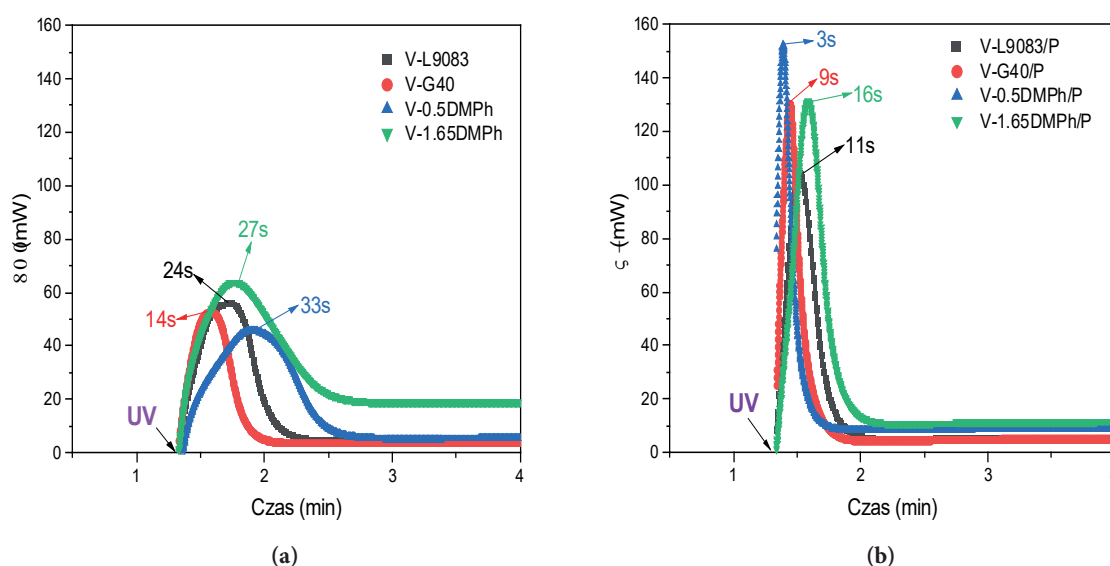
## WYNIKI I WNIOSKI

### Właściwości spoiwa akrylanowo-styrenowego

Zbadano wybrane właściwości fizykochemiczne syropu polimerowego (spoiwa) otrzymanego w procesie fotopolimeryzacji w masie. Lepkość syropu wynosiła 4,5 Pa·s, a zawartość części stałych – 52%. Dodatkowo oznaczono również ciężary cząsteczkowe i polidispersyjność kopolimerów styrenowo-akrylanowych. Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy ( $M_n$ ) wyniósł 14 400 g/mol, wagowo średni ciężar cząsteczkowy ( $M_w$ ) – 55 900 g/mol, a polidispersyjność – 3,9.

### Analiza procesu fotoutwardzania kompozycji powłokowych

Szybkość procesu fotosieciowania przygotowanych kompozycji powłokowych zawierających różne typy modyfikatorów określono metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys. 2.

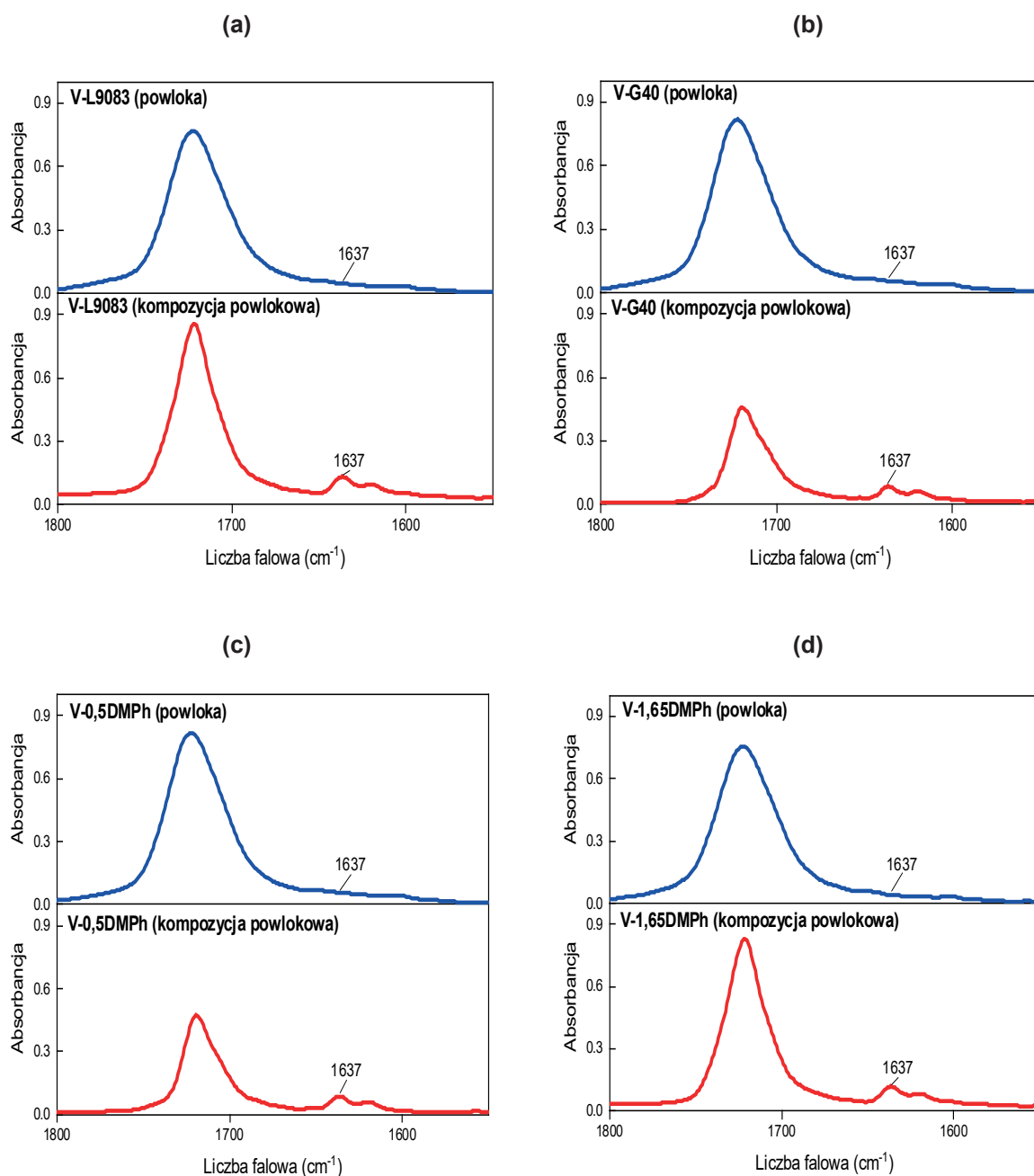


Rys. 2. Krzywe kinetyczne procesu fotosieciowania kompozycji powłokowych w układach bez dodatku monomeru sieciującego PETIA (a) oraz zawierających monomer sieciujący PETIA (b); na wykresach strzałkami oznaczono czasy potrzebne do osiągnięcia maksymalnej szybkości fotosieciowania poszczególnych układów oraz moment rozpoczęcia naświetlania kompozycji powłokowej

Jak wynika z przedstawionych danych, rodzaj i ilość modyfikatora fosforoorganicznego istotnie wpłynęły na przebieg procesu fotoutwardzania powłok. W przypadku układów bez dodatku monomeru sieciującego (rys. 2a) najwyższą maksymalną szybkość fotoutwardzania osiągnięto w układach z większą zawartością DMPH (1,65 cz. wag.), z tym że czas do jej osiągnięcia był jednym z dłuższych (27 s), a samo fotosieciowanie trwało najdłużej (ok. 98 s). Ogólnie w układach zawierających przenośnik łańcucha, tj. fosforyn dimetylu, proces fotosieciowania trwał dłużej niż w tych z metakrylowymi pochodnymi kwasu fosforowego. Natomiast najkrócej fotosieciowanie zachodziło w kompozycji z G40 (57 s). Z kolei dodatek wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA (rys. 2b) spowodował znaczący wzrost szybkości procesu fotoutwardzania oraz skrócenie czasu jego trwania do ok. 1 min. Spośród przygotowanych kompozycji powłokowych największą maksymalną szybkość fotosieciowania uzyskano w układzie z dodatkiem 0,5 cz. wag. fosforynu dimetylu, a proces zakończył się najszybciej (po 36 s).

### Analiza stopnia przereagowania wiązań nienasyconych w utwardzonych powłokach

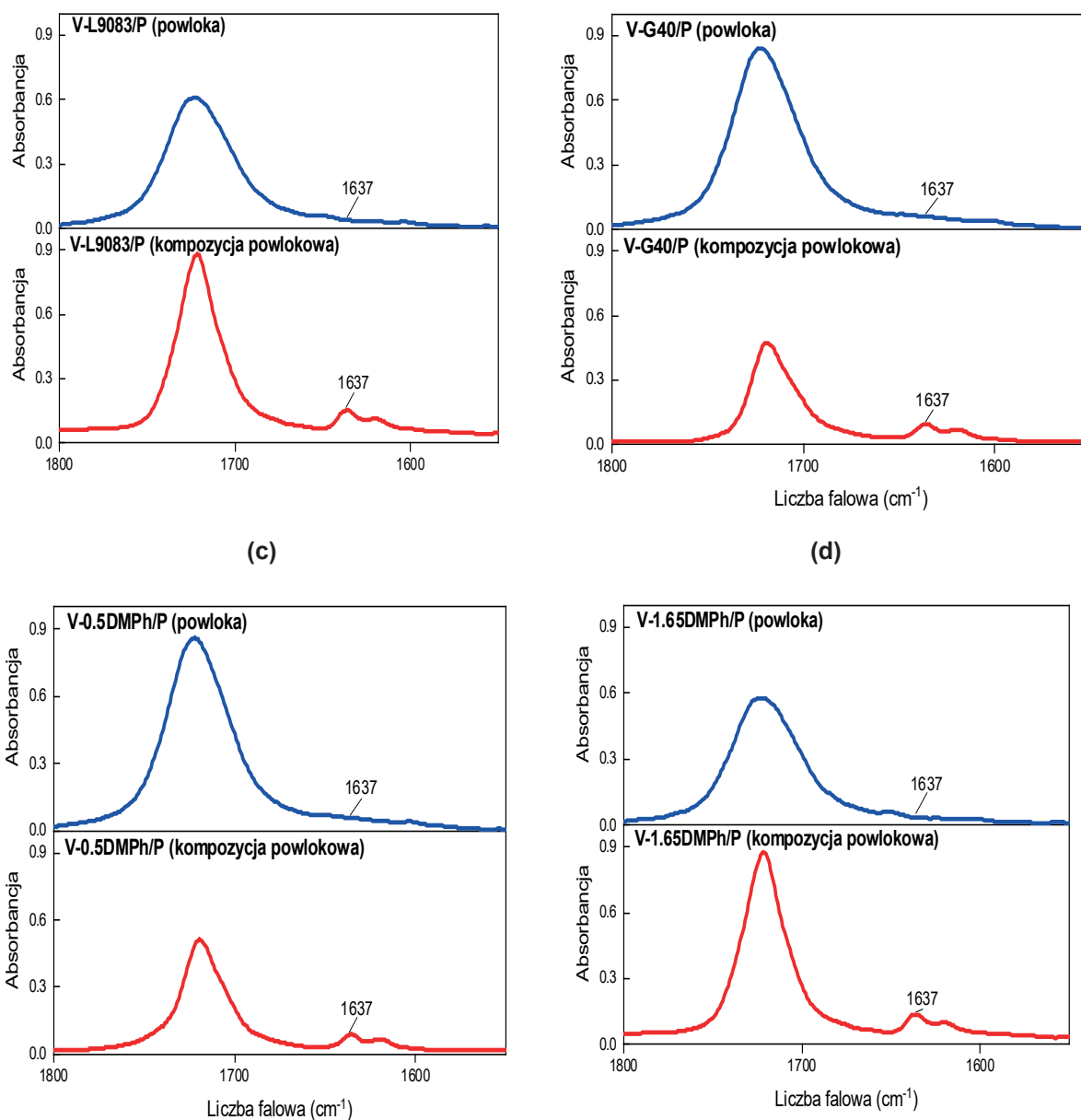
Kompozycje powłokowe oraz powłoki utwardzone przy wykorzystaniu promieniowania UV poddano badaniu metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) w celu oceny stopnia przereagowania wiązań nienasyconych pochodzących od (met)akrylanów (wskazującego na efektywność powstawania sieci polimerowej tworzącej powłokę). Na widmach FTIR przedstawionych na rys. 3 i 4 analizowano absorbancję pasm pojawiających się przy długości fali ok.  $1637\text{ cm}^{-1}$  (odpowiadającej wiązaniom C=C w (met)akrylanach). Pasma te były widoczne jedynie na widmach kompozycji powłokowych, natomiast zanikały po przeprowadzeniu procesu fotoutwardzania, co świadczy o całkowitym przereagowaniu wiązań nienasyconych oraz wydajnym utworzeniu połączeń między polimerami i monomerami obecnymi w wytworzonych powłokach.



Rys. 3. Widma FTIR kompozycji powłokowych oraz utwardzonych powłok modyfikowanych: Laromerem PA 9083 (a), Genoradem 40 (b), 0,5 cz. wag. fosforu dimetylu (c), 1,65 cz. wag. fosforu dimetylu (d)

(a)

(b)

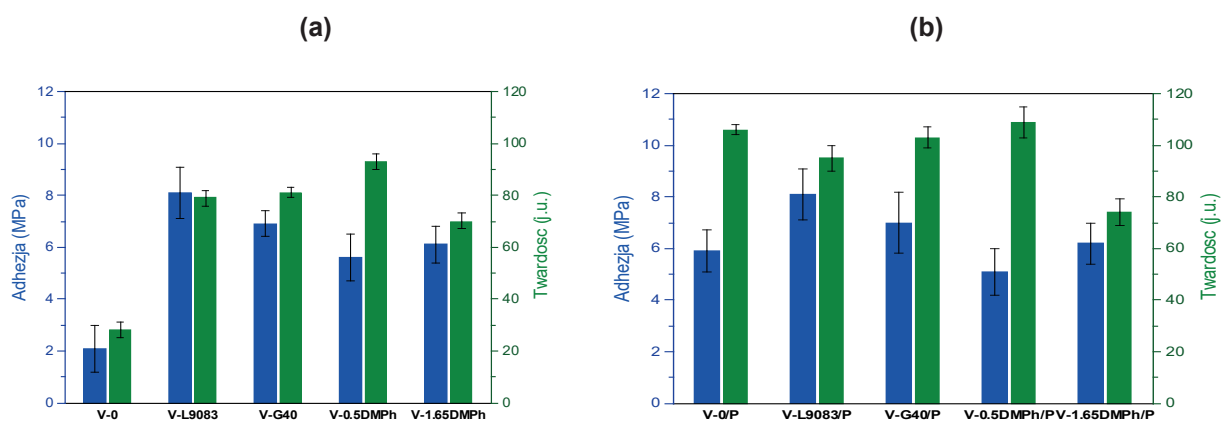


Rys. 4. Widma FTIR kompozycji powłokowych oraz utwardzonych powłok modyfikowanych monomerem sieciującym PETIA oraz Laromerem PA 9083 (a), Genoradem 40 (b), 0,5 cz. wag. fosforynu dimetylu (c), 1,65 cz. wag. fosforynu dimetylu (d)

### Właściwości wytworzonych powłok

Na właściwości powłok utwardzanych promieniowaniem UV wpływ ma wiele czynników, np. ilość i struktura polimerów oraz nieprzereagowanych monomerów znajdujących się w kompozycji powłokowej, rodzaj i ilość monomeru sieciującego lub modyfikatora łańcucha polimerowego, a także fotoinicjatora.

W ramach przeprowadzonych badań określono wpływ wybranego związku fosforoorganicznego (Laromeru PA 9083, Genoradu 40 lub fosforynu dimetylu) i wielofunkcyjnego monomeru sieciującego (PETIA) na poszczególne właściwości utwardzonych powłok (adhezję, twardość, połysk pod kątem 20° i parametr DOI). Uzyskane wyniki twardości i adhezji do podłoża szklanego przedstawiono na rys. 5.



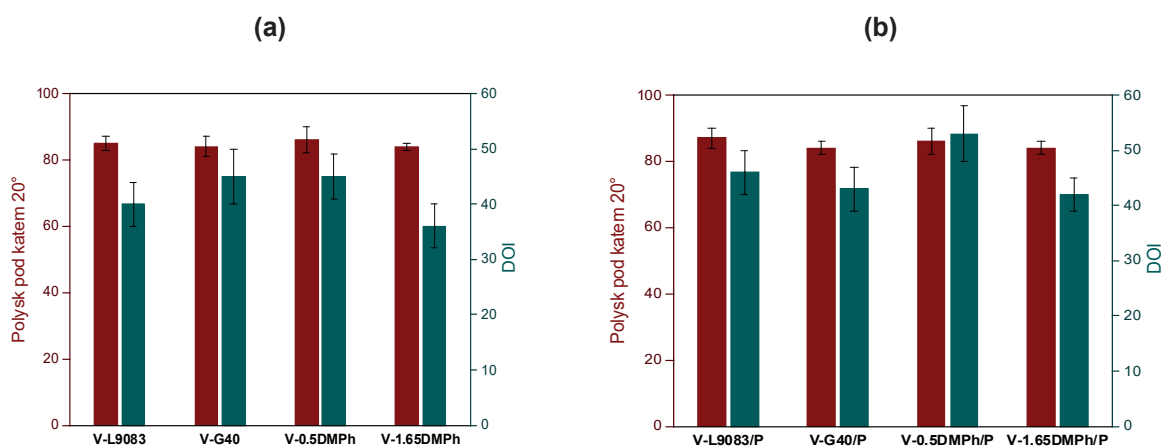
Rys. 5. Wartości adhezji do szkła oraz twardości powłok modyfikowanych związkami fosforoorganicznymi bez dodatku wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA (a) i z dodatkiem wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA (b)

Na podstawie uzyskanych wyników dla układów bez dodatku wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA (rys. 5a) można stwierdzić, że wszystkie testowane modyfikatory fosforoorganiczne istotnie wpłynęły na wzrost wartości adhezji do szkła oraz twardości powłok (w porównaniu z wynikami dla próbki odniesienia, dla której wartość adhezji wynosiła 2,1 MPa, a twardości – 28 j.u.). Najwyższą adhezję do szkła (8,1 MPa) uzyskano po zastosowaniu modyfikatora L 9083 (co potwierdza zapewnienia producenta rekomendującego ten monomer jako promotor adhezji). Pod względem adhezji korzystniejsza jest też większa zawartość fosforynu dimetylu (większa zawartość atomów fosforu w układzie), jednakże obniża to twardość utwardzonych powłok. Najwyższą wartość twardości zanotowano dla powłoki modyfikowanej mniejszą ilością DMPH (93 j.u. przy 0,5 cz. wag.).

Natomiast dodatek wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA wpłynął na znaczny wzrost twardości powłok (o ok. 20 j.u. w porównaniu z materiałami zawierającymi ten sam związek fosforoorganiczny, ale niemodyfikowanymi monomerem sieciującym PETIA). Wyższe wyniki spowodowane były zwiększeniem gęstości usieciowania powłok. Wyjątkiem był jedynie układ zawierający 1,65 cz. wag. DMPH, dla którego odnotowano wzrost twardości o 4 j.u. Ilość DMPH znajdującego się w tej kompozycji była na tyle duża, że związek ten nie pełnił już roli przekaźnika łańcucha, lecz plastyfikatora. Z kolei wartości adhezji do szkła w większości przypadków nie uległy zmianie lub tylko nieznacznie się zmniejszyły (tak jak w układzie z 0,5 cz. wag. DMPH) w porównaniu z układami, które zawierały ten sam związek fosforoorganiczny, ale nie były modyfikowane wielofunkcyjnym monomerem sieciującym PETIA.

Wyniki pomiarów połysku pod kątem 20° i parametru DOI przedstawiono na rys. 6. Wszystkie utwardzone powłoki charakteryzowały się stosunkowo wysokim połyskiem (84–87 GU). Wyniki były zbliżone niezależnie od zawartości i rodzaju modyfikatora. Można zatem uznać, że w badanych układach za wysokie wartości połysku odpowiadał tylko rodzaj zastosowanego spoiwa polimerowego (a w szczególności obecność styrenu), a nie modyfikatora fosforoorganicznego. Natomiast bardziej zauważalne różnice w wynikach odnotowano podczas pomiaru parametru DOI. Uzyskane wartości mieściły się w zakresie 36–45 j.u. (bez monomeru PETIA) i 42–53 j.u. (z monomerem PETIA). Ze względu na to, że parametr DOI opisuje przejrzystość obrazu odbitego od powierzchni powłoki, a maksymalna jego wartość wynosi 100, można wnioskować o powstaniu mniejszych niedoskonałości powierzchniowych utwardzonych powłok zawierających monomer sieciujący PETIA (mniej wpływających na zniekształcenie odbitego obrazu).





Rys. 6. Wartości połysku pod kątem 20° powłok modyfikowanych związkami fosforoorganicznymi bez dodatku monomeru sieciującego PETIA (a) i z dodatkiem wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA (b)

## PODSUMOWANIE

W ramach prezentowanych badań przeprowadzono modyfikację chemiczną spoiw akrylanowo-styrenowych (zsyntezowanych wcześniej metodą fotopolimeryzacji w masie). Określono wpływ stosowanych modyfikatorów (związków fosforoorganicznych: Laromer PA 9083, Genorad 40, fosforynu dimetylu, a także wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA) na przebieg procesu fotoutwardzania kompozycji powłokowych i na wybrane właściwości mechaniczne uzyskanych materiałów powłokowych, tj. twardość, adhezję do szkła, połysk oraz parametr DOI.

Stwierdzono, że rodzaj i ilość modyfikatora fosforoorganicznego istotnie wpłynęły na przebieg procesu fotoutwardzania powłok (najwyższą reaktywnością wykazał się układ z 1,65 cz. wag. fosforynu dimetylu). Ponadto obecność związków fosforoorganicznych w kompozycjach powłokowych spowodowała znaczący wzrost wartości adhezji do szkła oraz twardości powłok w porównaniu z powłoką odniesienia. Co więcej, dodatek wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA skutkowało szybszym procesem fotoutwardzania powłok i wyższymi wartościami twardości. Natomiast wartości adhezji do szkła nie uległy znaczącym zmianom po dodaniu wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA. Warto również zauważyć, że testowane modyfikatory (związki fosforoorganiczne i wielofunkcyjny monomer sieciujący PETIA) nie wpłynęły istotnie na wartości połysku i parametru DOI.

Spośród przygotowanych kompozycji powłokowych maksymalną szybkość fotoutwardzania i jednocześnie najwyższą twardość (109 j.u.) uzyskano w układzie z dodatkiem 0,5 cz. wag. fosforynu dimetylu i 7,5 cz. wag. wielofunkcyjnego monomeru sieciującego PETIA. Natomiast najwyższe wartości adhezji (ok. 8 MPa) odnotowano dla układów z metakrylowanym estrem kwasu fosforowego (Laromer PA 9083), niezależnie od obecności wielofunkcyjnego monomeru sieciującego. Ponadto wszystkie utwardzone powłoki charakteryzowały się wysokim połyskiem (wartości pod kątem 20° wynosiły 84–87 GU).

Podsumowując, spośród niewielu dostępnych na rynku monomerów zawierających fosfor lepszym promotorem adhezji okazał się produkt Laromer PA 9083 niż Genorad 40. Ponadto nieoczekiwanie okazało się, że użycie fosforynu dimetylu w ilości 0,5 cz. wag., który na etapie fotosieciowania spełniał rolę przenośnika łańcucha, było dobrym rozwiązaniem, prowadzącym do szybkiego uzyskania powłok o bardzo wysokiej twardości. Zatem fotoutwardzalne powłoki (met)akrylanowe modyfikowane związkami fosforoorganicznymi to przyszłościowe materiały o interesujących właściwościach i potencjalnie dużych możliwościach aplikacyjnych.

## LITERATURA

- [1] Zareanshahraki F., Asemani H.R., Skuza J., Mannari V. Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings. *Prog. Org. Coat.* 2020, 138, 105394.
- [2] Soleimani-Gorgani A., Najafi F., Mohammadrezaei F., Hadavand B.S. Transparent water-based UV-curable urethane acrylate ink-jet ink. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2021, 26, 228–239.
- [3] Wu Y., Liu J., Cheng F., Jiao X., Fan Y., Lai G., Hua X., Yang X. UV cured transparent coatings with good thermal stability prepared from a liquid polyhedral oligomeric silsesquioxane with allyl sulphur-containing carbosilane substitutes. *Prog. Org. Coat.* 2020, 148, 105886.
- [4] Pendar M.R., Rodrigues F., Páscoa J.C., Lima R. Review of coating and curing processes: Evaluation in automotive industry. *Phys. Fluids.* 2022, 34, 101301.
- [5] Glöckner P., Jung T., Struck S., Studer K. Radiation curing. Coatings and printing inks. Technical basics, applications and trouble shooting. Vincentz Network, 2008.
- [6] Li X., Bian F., Li S., Gui X., Yao M., Hu J., Lin S. Preparation of multifunctional silicone acrylate pre-polymers with anti-oxygen inhibition ability for application in UV-curable anti-smudge coatings. *Eur. Polym. J.* 2022, 169, 111136.
- [7] Sabatini V., Cattò C., Cappelletti G., Cappitelli F., Antenucci S., Farina H., Ortenzi M.A., Camazzola S., Di Silvestro G. Protective features, durability and biodegradation study of acrylic and methacrylic fluorinated polymer coatings for marble protection. *Prog. Org. Coat.* 2018, 114, 47–57.
- [8] Grigsby W., Steward D. Applying the protective role of condensed tannins to acrylic-based surface coatings exposed to accelerated weathering. *J. Polym. Environ.* 2018, 26, 895–905.
- [9] Monge S., Ghislain D. Phosphorus-based polymers. From synthesis to applications. Royal Society of Chemistry, 2014.
- [10] Gu Z., Nan Y., Zhang Y., Huang J., Liu J. Synthesis and properties of phosphorus-containing cardanol-based acrylates for flame-retardant UV/EB-cured coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 2021, 18, 1353–1364.
- [11] Chougrani K., Boutevin B., David G., Seabrook S., Loubat C. Acrylate based anticorrosion films using novel bis-phosphonic methacrylates. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2008, 46, 7972–7984.
- [12] Ma G.Y., Wang C.J., Du C.B., Li X., Wang X.R. A corrosion-resistance waterborne polyacrylate coatings based on novel phosphate esters polymeric surfactant. *J. Appl. Polym. Sci.* 2022, 139, 52267.

# **OCENA DEGRADACJI CHEMICZNEJ POLIMEROWYCH RĘKAWIC OCHRONNYCH, W TYM PODWÓJNEGO ZASTOSOWANIA – ASPEKT PRAKTYCZNY ORAZ TEORETYCZNY**

Natalia LITWICKA, Emilia IRZMAŃSKA

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Ochron Osobistych, Pracownia Ochron Rąk i Nóg

## **ODDZIAŁYWANIE SUBSTANCJI CHEMICZNYCH NA CZŁOWIEKA W ŚRODOWISKU PRACY**

Kontakt z substancjami chemicznymi w środowisku pracy jest niebezpieczny, ponieważ nie zawsze odczuwamy ich szkodliwe oddziaływanie na nasz organizm [1]. Skutki kontaktu z wieloma substancjami są natychmiastowe, np. oparzenia czy ostre podrażnienia. Dzieje się tak zwykle w warunkach bezpośredniego kontaktu ze skórą. Są jednak substancje, które różnymi drogami przenikają do organizmu w niewielkich ilościach, bez wyraźnych symptomów, ale kumulowane w organach wewnętrznych, jak np. wątroba czy nerki, są przyczyną przewlekłych zatruc, nowotworów, mutacji (dziedzicznych uszkodzeń genetycznych) bądź mają działanie embriotoksyczne [2]. Szkodliwe substancje chemiczne występują w różnych formach, od surowców po produkty główne lub uboczne, a zakłady przemysłowe odnotowują rocznie ok. 400 nowych substancji chemicznych, na które narażeni są pracownicy, a także blisko 400 wypadków na skutek kontaktu z chemikaliami, w tym również przy pracy w gospodarstwach domowych [3–4].

Substancje chemiczne są najczęściej wchłaniane do organizmu człowieka drogą inhalacyjną (przez układ oddechowy) i dermalną (przez skórę), a rzadziej przez przewód pokarmowy. Skóra jest przepuszczalna dla bardzo wielu substancji chemicznych, a więc nie stanowi dla nich bariery. Wchłanianie przez skórę w warunkach pracy odbywa się najczęściej na powierzchni rąk. Ocenia się, że powierzchnia skóry obu rąk wraz z nadgarstkami, a zatem ochraniająca podczas noszenia rękawic, wynosi ok. 0,26 m<sup>2</sup> [5], co stanowi ok. 13% powierzchni całego ciała. Ręce są najbardziej narażone podczas pracy na bezpośredni i częsty kontakt z substancją chemiczną, jak również na mechaniczne urazy prowadzące do uszkodzenia skóry, co powoduje szybsze wchłanianie związków do organizmu.

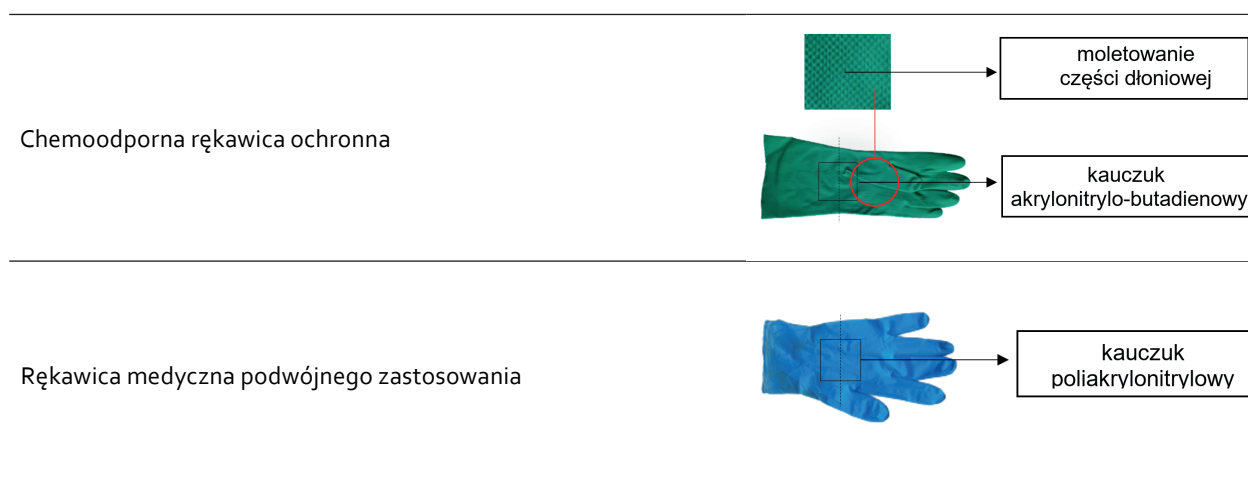
## **DOBÓR OCHRONNYCH RĘKAWIC POLIMEROWYCH W ŚRODOWISKU PRACY**

Ręce pracownika powinny być szczególnie chronione podczas pracy, mimo stosunkowo niewielkiej powierzchni ewentualnej ekspozycji [6, 7]. Jednym ze sposobów takiej ochrony jest stosowanie odpowiednio dobranych rękawic ochronnych. Rękawice ochronne dopuszczone do sprzedaży są oceniane pod względem zgodności z zasadniczymi wymaganiami Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 [8], z którymi zharmonizowane są odpowiednie dokumenty normatywne, tj. PN-EN 420+A1:2012, PN-EN ISO 374-1:2017-01 [9, 10].

W placówkach medycznych, szczególnie w czasie pandemii, stosowanie rękawic medycznych (wyroby medyczne klasy I) stanowiło niewystarczającą ochronę zarówno personelu medycznego, jak i pacjentów. Zgodnie z Rozporządzeniem (UE) 2017/745 w sprawie wyrobów medycznych oceny zgodności rękawic medycznych dokonuje jedynie producent. W związku z powyższym zalecane jest stosowanie rękawic diagnostyczno-ochronnych (tzw. podwójnego zastosowania), które są oceniane pod względem zgodności z wymaganiami zasadniczymi Rozporządzenia (UE) w sprawie wyrobów medycznych oraz środków ochrony indywidualnej (wyrób kategorii III), chroniących m.in. przed niebezpiecznymi dla zdrowia substancjami i mieszaninami substancji chemicznych. Rękawice medyczne są oceniane pod względem zgodności z dokumentem normatywnym, tj. PN-EN 455, w zakresie badania szczelności, właściwości fizycznych

(m.in. wymiary i siła zrywania), biologicznych (m.in. poziom protein lateksowych i endotoksyn) oraz okresu trwałości [11].

Pracodawca zaopatrujący pracownika w środki ochrony indywidualnej, w tym rękawice ochronne, powinien określić warunki ich stosowania, a w szczególności czas ich użytkowania [12], oraz podjąć decyzję dotyczącą ich ponownego użycia. Powinien również dobrać środki najbardziej odpowiednie do konkretnego zastosowania, tak aby wybrany wyrób stanowił nieprzepuszczalną barierę dla substancji chemicznych w przewidywanych warunkach jego użytkowania (rys. 1). Dostarczenie użytkownikowi optymalnych rękawic ochronnych oraz określenie warunków ich użytkowania jest jednak kwestią niezwykle trudną. Nawet przy starannym doborze rękawic należy pamiętać o tym, że rzeczywista ochrona, jaką zapewniają, jest odmienna od tej, jaka została określona podczas procesu oceny zgodności z wymaganiami norm przed wprowadzeniem rękawic do obrotu.



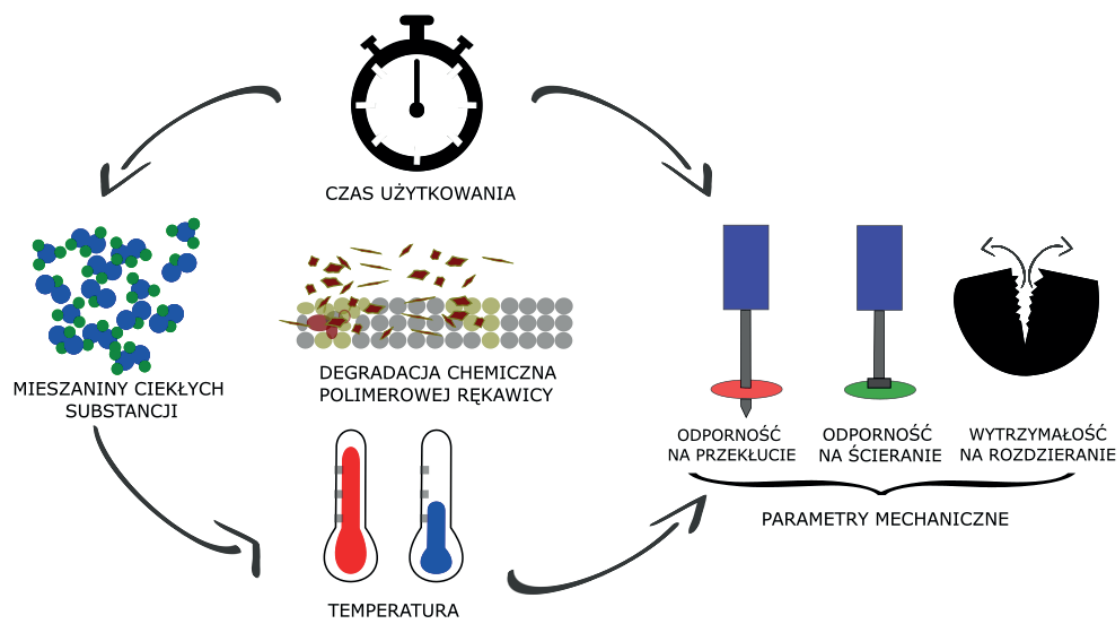
Rys. 1. Przykładowe handlowe konstrukcje polimerowych rękawic ochronnych i medycznych podwójnego zastosowania (opracowanie własne)

Dobierając rękawice ochronne, należy wziąć pod uwagę, z jakimi substancjami, o jakich stężeniach oraz przez jaki czas podczas dnia pracy użytkownik będzie miał kontakt. Ważny jest również rodzaj tego kontaktu – czy jest on stały, sporadyczny, czy ręka jest zanurzana w substancji czy tylko narażona na przypadkowy kontakt z kroplami rozpryskanej cieczy bądź jedynie dotyka zabrudzonej powierzchni. Należy również rozpatrzyć możliwość kontaktu z kilkoma różnymi substancjami chemicznymi oraz ryzyko wpływu na rękawice czynników mechanicznych (np. intensywne ścieranie powierzchni, rozdarcia czy przecięcia ostrymi przedmiotami).

## BEZPIECZNY CZAS UŻYTKOWANIA POLIMEROWYCH RĘKAWIC OCHRONNYCH

Wraz ze stopniem zużycia mechanicznego i degradacji tworzywa, jaka następuje przy bezpośrednim kontakcie materiału z substancją chemiczną, jej barierowość w stosunku do tego związku słabnie [13]. Ponadto rękawice wykonane z tego samego rodzaju polimeru, a wyprodukowane przez różnych producentów, mogą mieć – i często mają – różne właściwości ochronne. Wpływa na to szereg czynników, jak choćby różnice w składzie mieszanki polimerowej, różne warunki technologiczne, różna grubość warstwy polimeru itp. Przede wszystkim podawany w informacji dla użytkownika stopień skuteczności rękawicy jako ochrony przed konkretnym związkami, definiowany jako tzw. czas przebicia określany na podstawie badań laboratoryjnych, może się znacznie różnić w warunkach rzeczywistego użytkowania rękawic na stanowisku pracy [14]. Skuteczność rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi oceniana jest bowiem na podstawie badań laboratoryjnych, zgodnie z wymaganiami ujednoliconymi w Unii Europejskiej. Natomiast

rzeczywisty poziom ochrony, jaki prezentuje materiał rękawicy, uzależniony jest od wielu czynników, które ze względu na ich zmienność i zależność od warunków pracy nie są brane pod uwagę przy ocenie laboratoryjnej. Mogą one jednak znacznie wpływać na skuteczność bariery ochronnej. Są to m.in. temperatura otoczenia, mikroklimat między rękawicą a skórą użytkownika, obciążenia mechaniczne (np. wielokrotne zginanie rękawicy), wielokrotny i zróżnicowany kontakt z jedną lub kilkoma substancjami o różnych stężeniach, warunki przechowywania, czyszczenia itp. (rys. 2).



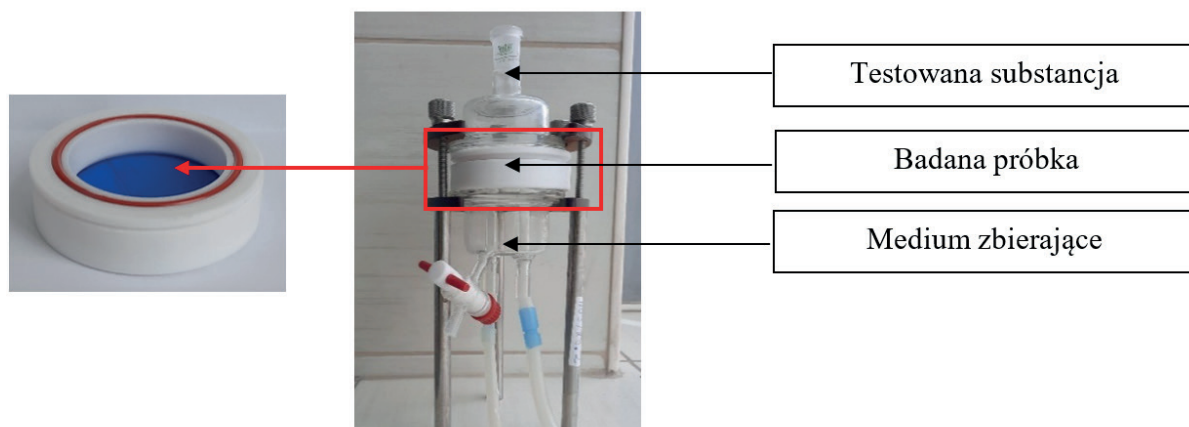
Rys. 2. Czynniki wpływające na proces degradacji chemicznej polimerowych rękawic ochronnych w ujęciu schematycznym (opracowanie własne) [10, 13–15]

Użytkownik nie dysponuje zatem odpowiednimi informacjami na temat odporności materiału po kilkudniowym lub kilkutygodniowym cyklu użytkowania rękawic, ich czyszczenia i przechowywania, podczas którego nierzadko dochodzi do ich wtórnego zanieczyszczenia podczas ponownego zakładania. Nie dostarcza się informacji na temat bezpiecznego okresu użytkowania rękawic. W rzeczywistości jednak narażenie na kontakt ze szkodliwymi substancjami chemicznymi może pojawić się znacznie wcześniej, niż zaczną być widoczne pierwsze oznaki degradacji tworzywa, oraz wcześniej, niż jest to wyczuwalne przez samego użytkownika [14–15]. Stwierdzenie narażenia skóry na działanie związków chemicznych nie jest tak oczywiste jak w przypadku ekspozycji drogą inhalacyjną, kiedy jest to możliwe poprzez zmysł węchu. Człowiek pracujący w rękawicach ochronnych nie jest w stanie odnotować często niezwykle subtelnych uszkodzeń materiału ani wyczuć obecności szkodliwej substancji po drugiej stronie rękawicy, zwłaszcza kiedy jego ręce są spocone, co jest nieodłącznym efektem stosowania rękawic wykonanych z błon polimerowych odpornych zarówno na przenikanie substancji chemicznych, jak i wilgoci z ręki do otoczenia.

## BADANIE DEGRADACJI RĘKAWIC POLIMEROWYCH W ŚWIETLE BADAŃ NAUKOWYCH

Obecnie skuteczność rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi oceniana jest na podstawie tzw. czasu przebicia substancji przez materiał, wyznaczanego doświadczalnie w laboratorium za pomocą znormalizowanej metody badawczej, zgodnie z normą PN-EN 16523-1+A1:2018-11 [16–18]. Próbkę pobierane

z badanych rękawic poddaje się ciągłemu kontaktowi z wybranymi substancjami w dwukomorowej celce przenikania w temperaturze badania 23°C (rys. 3).



Rys. 3. Celka przenikania zastosowana w badaniu ciekłych substancji chemicznych wg normy PN-EN 16523-1+A1:2018-11 w ujęciu rzeczywistym (opracowanie własne)

Rodzaj i stężenie substancji testowych dobierane są na podstawie deklaracji producentów dotyczących przeznaczenia rękawic. Często są to substancje uważane za typowe dla danej grupy. Możliwe jest również stosowanie innych substancji zaproponowanych przez producentów (tabela 1).

Tabela 1. Wybrane substancje chemiczne oraz środki stosowane na przykładowych stanowiskach pracy m.in. w przetwórstwie przemysłowym, opiece zdrowia oraz usługach kosmetycznych (opracowanie własne na podstawie [4, 19])

Substancje oraz środki o właściwościach odkażających (m.in. ochrona zdrowia)	Substancje o działaniu rakotwórczym (m.in. przetwórstwo spożywcze, przemysł rafineryjny, usługi kosmetyczne)
etanol; izopropanol; aldehyd glutarowy; eter dietylowy; chlorek benzalkoniowy; diglukonian chlorheksydyny; podchloryn sodu; fenol; chlorheksydyna; octenidyna; jodopowidon; płyn Lugola (jodyna) (lub inny płyn zawierający jod); chlorofresh (lub inny płyn z aktywnym chlorem); Phagocide D (lub inny płyn zawierający aldehyd glutarowy); Incidin Plus (lub inny zawierający glukoprotaminę)	benzen; oleje mineralne; akroleina/akryloamid; izooktan; wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA); dioksyny (przemysł papierniczy, meblarski); polichlorowane bifenyle; bromek etydydy (makijaż permanentny); farby i lakiery; pestycydy; tusze

Przenikająca przez materiał substancja chemiczna jest gromadzona przez tzw. medium zbierające (gaz lub ciecz), a jej zawartość w medium jest oznaczana za pomocą odpowiedniej metody analitycznej (np. chromatografia gazowa czy konduktometria) (rys. 4). Czas kontaktu próbki z substancją, po którym szybkość jej przenikania osiągnie stałą i odpowiedni poziom, jest nazywany czasem przebicia, a jego wartość decyduje, do którego z sześciu poziomów skuteczności zakwalifikowane zostaną badane rękawice.



Rys. 4. Stanowisko pomiarowe do wyznaczania odporności rękawic ochronnych na przenikanie ciekłych substancji chemicznych metodą konduktometryczną w układzie zamkniętym wg normy PN-EN 16523-1+A1:2018-11 w ujęciu rzeczywistym (fot. Marek Pabis)

Norma PN-EN ISO 374-1:2017-01 [10] definiuje sześć poziomów skuteczności rękawic, z których pierwszy odpowiada czasowi przebicia większemu niż 10 min, a następne odpowiednio: 30, 60, 120, 240 i 480 min (tabela 2). Zgodnie z tą klasyfikacją najlepsze rękawice to takie, dla których podczas analizy nie zaobserwowano przenikania badanej substancji przez 8 h. Informacja o poziomie ochrony przed poszczególnymi badanymi substancjami jest umieszczana przez producenta w informacji dla użytkownika.

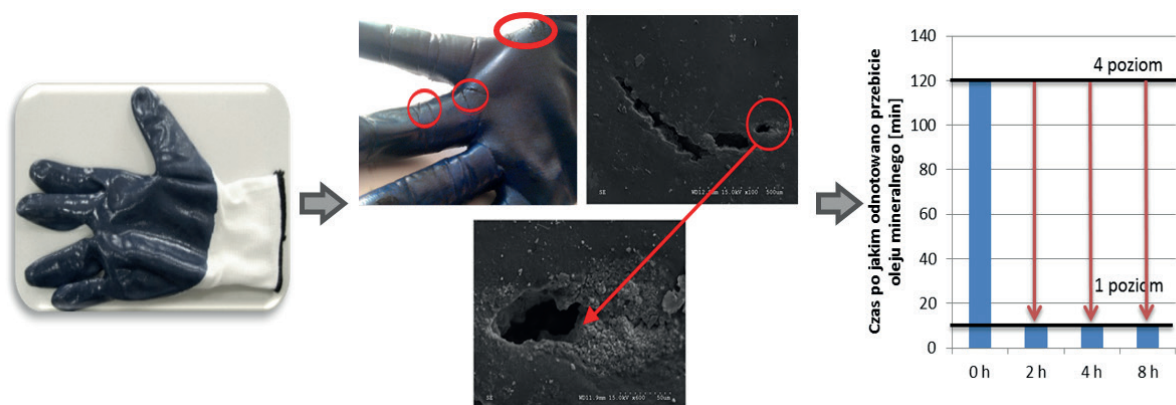
Tabela 2. Wymagania wyrażone poziomami skuteczności w badaniu odporności na przenikanie ciekłych substancji chemicznych wg normy PN-EN 374-1:2017-09 [10]

Poziom skuteczności	1	2	3	4	5	6
Czas przebicia [min]	>10	>30	>60	>120	>240	>480

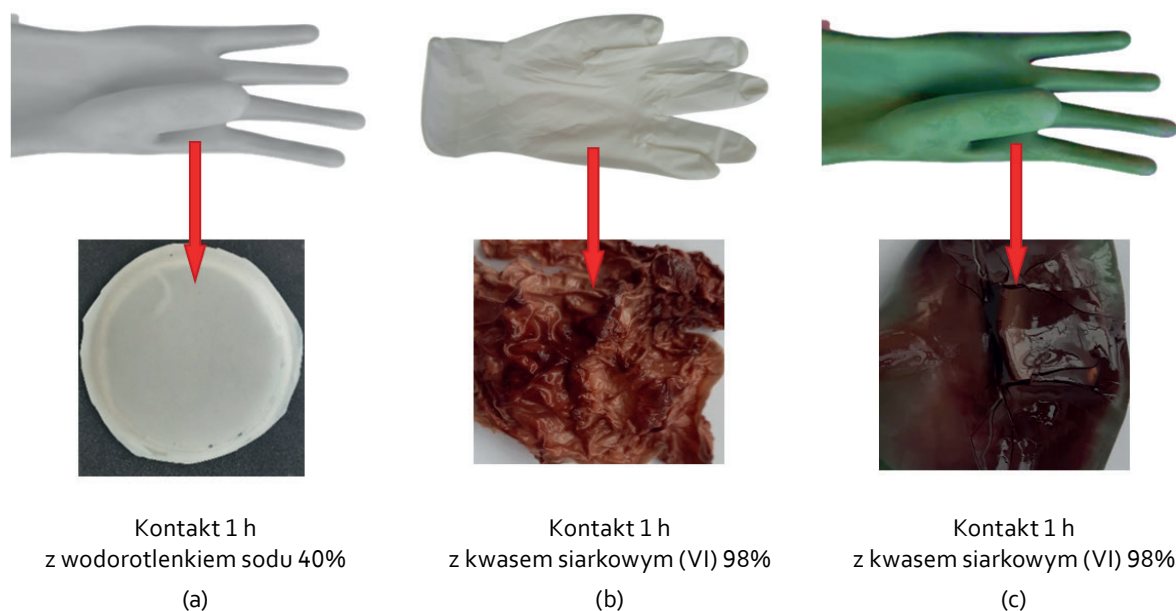
Powyższe badania potwierdzają jedynie przydatność rękawic do stosowania w obecności wybranych substancji chemicznych, ale nie odzwierciedlają rzeczywistego, bezpiecznego czasu pracy w rękawicach związanego z degradacją materiału w funkcji czasu użytkowania.

Prowadzono prace naukowe, w ramach których analizowano wpływ niektórych wymienionych czynników na poziom ochrony materiałów przed substancjami chemicznymi [20–22]. Wykazano np., że szczególnie istotna jest temperatura, w której prowadzi się analizę w laboratorium. Stwierdzono, że czas przebicia określonych substancji chemicznych w temperaturze 35°C (zbliżonej do temperatury ciała człowieka) jest nawet trzykrotnie niższy od czasu przebicia w warunkach znormalizowanych (23°C). Szybkość przenikania substancji przez rękawice jest z kolei znacząco większa [21, 23, 24].

W powyższych badaniach stwierdzono, że użytkownikowi rękawic nie dostarcza się informacji na temat bezpiecznego okresu ich użytkowania. Z tego powodu brakuje obiektywnych informacji, po jakim czasie należy wymienić stosowane rękawice na nowe, żeby nie odbywało się to w momencie ich mechanicznego zniszczenia. Tymczasem substancje chemiczne kontaktujące się z materiałem rękawicy powodują jego degradację, która nie zawsze jest zauważalna organoleptycznie (rys. 5 i 6). Co więcej, proces przenikania substancji przez rękawicę następuje również po zakończeniu pracy, kiedy pozostałości substancji penetrują i oddziałują na jej strukturę. W konsekwencji prowadzi to do znacznego obniżenia skuteczności rękawicy jako bariery dla szkodliwych substancji, jednak w nieznanym jak dotąd stopniu [14, 20, 25].



Rys. 5. Identyfikacja momentu utraty właściwości ochronnych rękawic dzianinowych częściowo powlekanych kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym oraz czasu bezpiecznego ich użytkowania w zakresie ochrony przed olejami mineralnymi wyrażonego obniżeniem poziomu skuteczności [26]



Rys. 6. Przykładowe obserwacje organoleptyczne rękawic ochronnych po degradacji chemicznej w czasie 1 h kontaktu materiału polimerowego z różnymi substancjami: a) efekt pęcznienia; b) efekt odbarwienia i skurczu; c) efekt wykruszenia materiału (opracowanie własne)

Obecnie w prowadzonych badaniach naukowych dla celów szacowania bezpiecznego okresu użytkowania rękawic chroniących przed substancjami chemicznymi najbardziej decydującymi parametrami przy określaniu stopnia zużycia tych rękawic, czyli stopnia degradacji, są:

- czas przebicia substancji chemicznej przez rękawicę [16–18, 23, 27, 28],
- szybkość przenikania substancji chemicznych [16–18, 23, 27, 28],
- odporność na przekłucie [10, 21, 22, 27],
- odporność na ścieranie [21, 22, 27],
- wytrzymałość na rozdzieranie [21, 22, 27],
- właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu [22, 27, 29],
- grubość [30],
- masa [10, 30].



Dwa pierwsze parametry charakteryzują proces przenikania substancji chemicznych przez materiał rękawic. Mają decydujące znaczenie dla stopnia ochrony, jaką zapewniają rękawice podczas kontaktu z substancjami chemicznymi. Zmiana tych parametrów w stosunku do pierwotnych wartości jest miarą utraty cech ochronnych rękawic. Obniżenie czasu przebiccia przy jednoczesnym wzroście wartości szybkości przenikania świadczy o osłabieniu barierowości materiału w stosunku do działającej substancji chemicznej. Kolejne parametry, jakie uznano za charakteryzujące utratę właściwości ochronnych rękawic, to parametry wytrzymałościowe: odporność na ścieranie i przekłucie, wytrzymałość na rozdieranie oraz właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu, takie jak siła zerwania, wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu. Zmiana wartości jednego lub kilku z tych parametrów przed działaniem i po działaniu substancji chemicznej na materiał rękawicy determinuje stopień jego degradacji. Parametry te najczęściej są opisywane jako obiektywny wskaźnik stopnia degradacji, proces ten bowiem nie zawsze niesie ze sobą wyraźną zmianę wyglądu materiału poddanego oddziaływaniu substancji chemicznej, jak np. łuszczenie, kruszenie, pęcznienie, twardnienie czy odbarwienie. Dodatkowo podczas badań brana jest pod uwagę zmiana masy i grubości próbek poddawanych oddziaływaniu substancji chemicznych. Odnotowywana jest również zmiana wyglądu próbek po określonych cyklach oddziaływania substancji chemicznych.

Zjawisko degradacji ma wpływ na proces przenikania czynnika chemicznego przez rękawicę. Materiał, w którym zaobserwowano niekorzystne zmiany fizyczne, stanowi bowiem mniej skuteczną barierę dla przenikających chemikaliów [13, 29, 30, 31]. Brak degradacji nie świadczy jednak o niezmienniej odporności materiału na przenikanie. Z tego względu ważne jest, aby obydwie zjawiska – przenikanie i degradacja – były analizowane jednocześnie.

W literaturze opisywane są także ilościowe procedury badawcze do oceny stopnia degradacji chemicznej polimerowych materiałów rękawic ochronnych, tj. metoda grawimetryczna [32]. Alternatywą jest wyznaczanie zmiany pola powierzchni materiału polimerowego pod wpływem kontaktu z substancją chemiczną, co jest metodą bezkosztową i prowadzoną w warunkach rzeczywistych [32]. Niemniej jednak należy pamiętać, że w sektorach przemysłowych (m.in. branża metalurgiczna, spożywcza) ponad połowę urazów kończyn górnych stanowią urazy rąk z powodu czynnika mechanicznego, dlatego szczególnie istotne jest prowadzenie badań w zakresie zmiany parametrów mechanicznych pod wpływem bezpośredniego kontaktu z substancjami chemicznymi.

## **BADANIE DEGRADACJI RĘKAWIC W ŚWIETLE WYMAGAŃ AKTUALNEJ NORMY PN-EN ISO 374-4:2020-03**

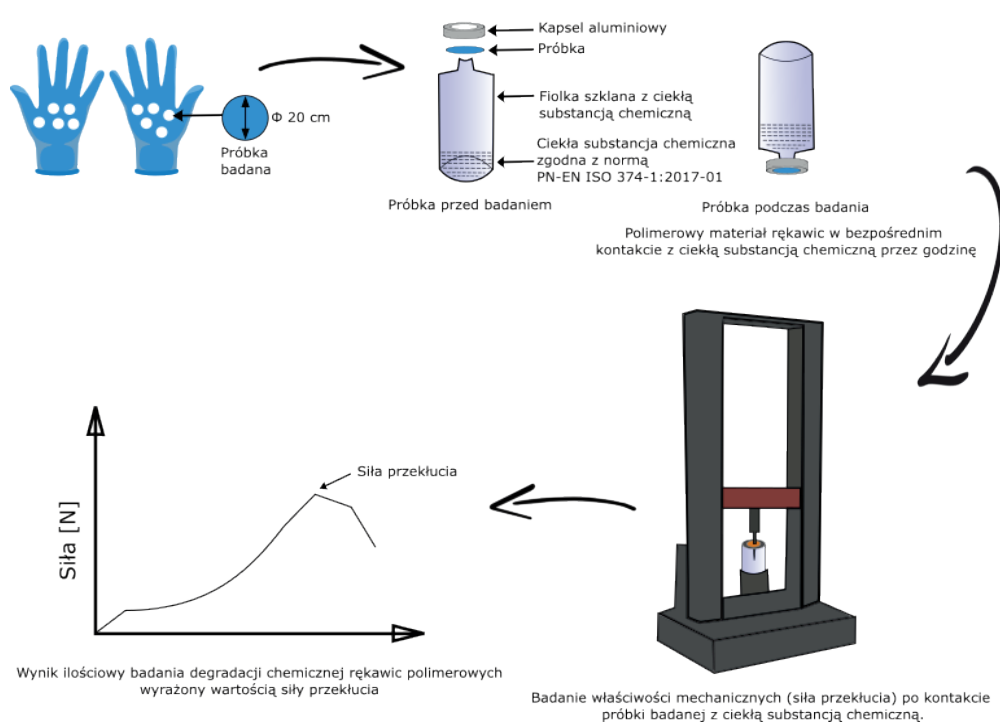
Omówione badania różnią się od metodyki badania i oceny rękawic opisanej w obecnie obowiązującej normie europejskiej, które biorą pod uwagę jedynie proces przenikania substancji chemicznych przez badane materiały w warunkach standardowych. Nie uwzględniają natomiast zjawiska degradacji ani czynników występujących podczas użytkowania, jak choćby wyższej temperatury, w jakiej następuje przenikanie, czy wielokrotnego kontaktu materiału z czynnikiem szkodliwym. Metoda uwzględnia natomiast wpływ substancji chemicznych na degradację materiału, skorelowaną z badaniem właściwości mechanicznych.

Badanie wyznaczania odporności na degradację w wyniku działania substancji chemicznych jest opisane w dokumencie normatywnym, tj. normie PN-EN ISO 374-4:2020-03 [30]. Założeniem metody jest wyznaczenie zmian właściwości fizykomechanicznych materiałów polimerowych rękawic ochronnych, które mogą przyczynić się do obniżenia parametrów ochronnych w czasie ekspozycji na substancje chemiczne. Metoda składa się z dwóch części, a badania wg normy są prowadzone w ściśle określonych warunkach klimatycznych w laboratorium ( $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ). W pierwszym etapie polimerowy materiał rękawicy ochronnej pozostaje w ciągłym kontakcie przez godzinę z badaną ciekłą substancją chemiczną. Zewnętrzna strona materiału polimerowego rękawicy jest poddawana ekspozycji na kontakt z ciekłą substancją w szczelnie zamkniętych fiolkach, co dodatkowo eliminuje ewentualne fluktuacje spowodowane wahaniami warunków

klimatycznych. W drugim etapie wyznaczany jest parametr mechaniczny wartości siły przekłucia materiału polimerowego w układzie porównawczym – próbka przed kontaktem (materiał odniesienia) i po kontakcie z substancją chemiczną. Wyznaczana jest różnica średniej wartości siły przekłucia ( $n = 3$ ) materiału przed ekspozycją i po ekspozycji na badaną substancję chemiczną, wyrażona w procentach (rys. 7).

$$D_x = \frac{(OP_x - RP_x)}{OP_x} * 100$$

gdzie:  $D_x$  – degradacja chemiczna materiału rękawicy polimerowej [%];  $OP_x$  – średnia wartość siły przekłucia materiału polimerowego przed kontaktem z substancją chemiczną [N];  $RP_x$  – średnia wartość siły przekłucia materiału polimerowego po kontakcie z substancją chemiczną [N].



Rys. 7. Stanowisko do wyznaczania odporności na degradację chemiczną polimerowych rękawic ochronnych wg normy PN-EN ISO 374-4:2020-03 w ujęciu schematycznych (opracowanie własne na podstawie [30])

## PODSUMOWANIE

Badania literaturowe szeroko definiują proces degradacji chemicznej materiałów rękawic polimerowych, natomiast wciąż brakuje informacji oraz wyników badań dotyczących wpływu warunków pracy na zmiany właściwości fizykochemicznych oraz mechanicznych pod wpływem różnych chemikaliów. Obecnie w CIOP-PIB w Pracowni Ochron Rąk i Nóg budowane jest stanowisko zgodne z normą PN-EN ISO 374-4:2020-03, które pozwoli na kontynuację badań naukowych w opisanym zakresie. Wielowariantowe badania z uwzględnieniem odpowiednio czasu kontaktu z substancją chemiczną, rodzaju materiałów stosowanych rękawic, substancji chemicznych i występujących zagrożeń pozwolą na obiektywną ewaluację badań w zakresie degradacji i przenikania na poziomie molekularnym substancji chemicznych na stanowiskach pracy, na których pracownicy narażeni są w praktyce na kontakt z różnymi substancjami chemicznymi oraz w różnych warunkach atmosferycznych. Zaplanowane prace będą miały wymiar nie tylko naukowy, ale także użytkowy.

## FINANSOWANIE

Opracowano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej. Zadanie nr 1.ZS.06 pn. Metoda wyznaczania odporności na degradację chemiczną w odniesieniu do polimerowych rękawic ochronnych, w tym medycznych podwójnego zastosowania z uwzględnieniem wymagań normy europejskiej PN-EN ISO 374-4:2020-03. Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

## LITERATURA

- [1] Pośniak M. Ocena ryzyka zawodowego – narażenie na czynniki chemiczne. *Bezp. Pr.* 2005, 7-8, 27–31.
- [2] Pośniak M., Galwas M. Ocena narażenia dermalnego. *Bezp. Pr.* 2007, 11, 14–17.
- [3] Moon H., Han S.W., Shin. S, Byeon S.H. Comparison of the qualitative and the quantitative risk assessment of hazardous substances requiring management under the occupational safety and health act in South Korea. *Int. J. Environ. Res.* 2021, 18, 1354.
- [4] Klingner T.D., Boeniger M.F. A critique of assumptions about selecting chemical-resistant gloves: A case for workplace evaluation of glove efficacy. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2002, 17(5), 360–367.
- [5] Boeniger M.F., Klingner T.D. In-use testing and interpretation of chemical-resistant glove performance. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2002, 17(5), 368–378.
- [6] Koradecka D. Handbook of occupational safety and health. CRP Press Taylor & Francis Group, 2010.
- [7] Koradecka D. Use of personal protective equipment in the workplace, w: Handbook of human factors and ergonomics. Wiley, 2012.
- [8] Dz.U.UE.L.2016.81.51 Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2016/425 z dnia 9 marca 2016 r. w sprawie środków ochrony indywidualnej oraz uchylecia dyrektywy Rady 89/686/EWG
- [9] PN-EN 420+A1:2012 Rękawice ochronne – Wymagania ogólne i metody badań.
- [10] PN-EN ISO 374-1:2017-01 Rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i mikroorganizmami – Część 1: Terminologia i wymagania dotyczące skuteczności w zakresie ryzyka chemicznego.
- [11] Garus-Pakowska A., Sobala W., Szatko F. The use of protective gloves by medical personel. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health* 2013, 26(3), 422–429.
- [12] Dobór środków ochrony indywidualnej, red. K. Majchrzycka, A. Pościk. Wydawnictwo CIOP-PIB, 2007.
- [13] Irzmańska E., Jurczyk-Kowalska M., Dyńska-Kukulska K.D. Characteristics of microstructural phenomena occurring on the surface of protective gloves by the action of mechanical and chemical factors. *Polimery* 2014, 59(2), 136–146.
- [14] Irzmańska E. Ocena bezpiecznego czasu użytkowania rękawic ochronnych. *Pomiary Autom. Kontr.* 2013, 59(4), 376–379.
- [15] Irzmańska E., Stefko A. Simulation method for assessing the end of service life of gloves used by workers exposed to mineral oils and mechanical factors. *Int. J. Ind. Ergon.* 2015, 47, 61–71.
- [16] PN-EN 16523-1+A1:2018-11. Wyznaczanie odporności materiału na przenikanie substancji chemicznych – Część 1: Przenikanie potencjalnie niebezpiecznych ciekłych substancji chemicznych w warunkach ciągłego kontaktu.
- [17] Irzmańska E., Chęsy P. Selected metrological aspects of permeation cells used for testing the resistance of polymeric materials to penetration by liquid chemicals. *Measurement* 2018, 117, 403–409.
- [18] Irzmańska E., Dyńska-Kukulska K. Permeation of mineral oils through protective glove materials in view of literature data and authors' own studies. *Rev. Anal. Chem.* 2012, 31, 113–122.

- [19] Vainio H., Kogevinas M., Portier C.J., Ghanei. M., Kromhout H., Gustavsson P., Beane-Freeman L., Bond J.A., Carreón-Valencia T., Elwell M.R., Friesen M., Goldstein B.D., Groopman J.D., Hayes R.B., Herbert R.A., Jameson C.W., Melnick R., Nesnow S., Rothman N., Ruder A.M., Savitz D.A., Smith M.T., Toraason M.A. Special report: Policy. A review of human carcinogens – Part F: Chemical agents and related occupations. International Agency for Research on Cancer, 2012.
- [20] De-la-Torre G.E., Dioses-Salinas D.C., Dobaradaran S., Spitz J., Keshtkar A., Akhbarizadeh R., Abedi D., Tavakolian A. Physical and chemical degradation of littered personal protective equipment (PPE) under simulated environmental conditions. *Mar. Pollut. Bull.* 2022, 178, 113587.
- [21] Dolez P.I., Gauvin C., Lara J., Vu-Khan T. The effect of protective glove exposure to industrial contaminants on their resistance to mechanical risks. *Int. J. Occup. Saf. Ergon.* 2015, 10(2), 169–183.
- [22] Dolez P.I., Gauvin C., Lara J. Effect of industrial contaminants on the resistance of protective gloves to mechanical risks, Proceedings of the 4th European Conference on Protective Clothing (ECPC) Performance and Protection, The Netherlands, Papendal, Arnhem, 10–12 June 2009.
- [23] Oppl R. Chemical protective gloves – in-use protection time vs. standard breakthrough time. *Miljø-Chemie, Hamburg, Germany. Electronic Proceedings, Dermal Issues II, New Orleans. American Industrial Hygiene Conference & Exposition, 2001.*
- [24] Irzmańska E., Stefko A. Właściwości ochronne rękawic, a warunki ich użytkowania – badania ankietowe. *Bezp. Pr.* 2012, 12, 20–24.
- [25] Phalen R.N., Patterson J., Cuadros Olave J., Mansfield S.A., Shless J.S., Crider Y.S., Pitchik H.O., Qazi A.S., Styczynski A., LeMesurier R., Haik D., Kwong L.H., LeBoa C., Bhattacharya A., Hamidi Y.K. Evaluation of the effects of repeated disinfection on medical exam gloves: Part 2. Changes in mechanical properties. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2022, 19(2), 111–121.
- [26] Irzmańska E. Opracowanie metody badania czasu zużycia rękawic chroniących przed olejami mineralnymi i wybranymi czynnikami mechanicznymi, Niepublikowany raport z badań własnych w ramach projektu 03.A.13 Programu Wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” finansowanego w latach 2011–2013, w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.
- [27] Dolez I.P., Khanh T.V. Recent developments and needs in materials used for personal protective equipment and their testing. *Int. J. Occup. Saf. Ergon.* 2015, 15(4), 347–362.
- [28] Zellers E.T., Sulewski R. Modeling the temperature dependence of N-methylpyrrolidone permeation through butyl and natural rubber gloves. *Am. Ind. Hyg.* 2010, 54(9), 465–479.
- [29] Packham C. Gloves as chemical protection – Can they really work? *Ann. Occup. Hyg.* 2006, 50(6), 545–548.
- [30] PN-EN ISO 374-4:2020-03. Rękawice chroniące przed niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i mikroorganizmami – Część 4: Wyznaczanie odporności na degradację w wyniku działania substancji chemicznych.
- [31] Garrobo M.J. Surgical gloves and chemical hazards. *Surg. Serv. Manag.* 2000, 6(4), 24–26.
- [32] Steele K.M., Pelham T., Phalen R.N. Evaluating polymer degradation with complex mixtures using a simplified surface area method. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2017, 14(9), 720–726.

# WPŁYW MATERIAŁÓW ORGANICZNYCH NA PROCES WYTWARZANIA I WŁAŚCIWOŚCI GRANULOWANYCH NAWOZÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

Krzysztof LUBKOWSKI<sup>1</sup>, Elwira WRÓBLEWSKA<sup>1</sup>, Andrzej ŚCIAŻKO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Organicznej i Chemii Fizycznej

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

## WSTĘP

W 2003 r. Parlament Europejski wprowadził rozporządzenie regulujące handel produktami nawozowymi pomiędzy państwami członkowskimi Unii Europejskiej, które definiowało produkty nawozowe oraz wymagania, jakimi powinny się one charakteryzować [1]. Na podstawie obserwowanych trendów rozwoju przemysłu nawozowego oraz w celu poprawy efektywności wykorzystania składników pokarmowych Parlament Europejski wprowadził w 2022 r. nowe rozporządzenie [2] ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 [3] i (WE) nr 1107/2009 [4] oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 [1]. Według definicji nowego rozporządzenia nawozy to produkty przeznaczone do dostarczania roślinom lub grzybom składników pokarmowych, zwiększania żyzności gleb lub poprawiające efektywność wykorzystania składników pokarmowych.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. wprowadza siedem kategorii produktów nawozowych ze względu na ich funkcje (ang. *product function categories*) [2]. Wyróżnia się zatem nawozy (PFC 1), środki wapnujące (PFC 2), polepszacze gleby organiczne i nieorganiczne (PFC 3), podłoża do upraw (PFC 4), inhibitory nityfikacji, denityfikacji i ureazy (PFC 5), biostymulatory mikrobiologiczne i niemikrobiologiczne (PFC 6) oraz produkty nawozowe mieszane (PFC 7). Pierwsza grupa produktowa dzieli się na trzy podkategorie: nawozy organiczne – stałe i płynne, nawozy organiczno-mineralne – stałe i płynne oraz nawozy nieorganiczne, makroskładnikowe i mikroskładnikowe – stałe i płynne.

Nawozy organiczno-mineralne to mieszaniny nawozów organicznych i mineralnych, które stanowią jedno z rozwiązań ograniczających niekorzystne procesy obniżania zawartości próchnicy, straty makro- i mikroelementów, a co za tym idzie – degradacji gleb, poprzez dostarczanie substancji organicznej wraz ze składnikami mineralnymi. Wzbogacaniu gleby w materię organiczną służą poszukiwania i badania nowych, bezpiecznych dla środowiska i człowieka źródeł glebowej materii organicznej [5, 6]. Jednym z takich źródeł może być węgiel brunatny w postaci miazgi, w formie nawozów organiczno-mineralnych bądź innych preparatów produkowanych na jego bazie [6–19]. Węgiel brunatny, zawierający do 30% kwasów humusowych, z uwagi na łatwą i dużą dostępność w Polsce oraz szczególne właściwości fizykochemiczne może pełnić istotną rolę jako organiczny materiał nawozowy. Poza węglem brunatnym źródłem materii organicznej mogą być nawozy organiczno-mineralne oparte na torfie i leonardytach [6, 20–25]. Leonardyty to kopaliny stanowiące formę pośrednią między torfem a węglem brunatnym, które powstawały przez miliony lat beztlenowego rozkładu resztek roślinnych. Według najnowszych badań [25] leonardyty zawierają ponad 50% kwasów humusowych, których aktywność jest pięciokrotnie wyższa od tych pochodzących z innych źródeł, takich jak obornik czy kompost.

Prace badawcze dotyczące oceny możliwości wykorzystania krajowych węgli brunatnych jako źródła kwasów huminowych były prowadzone w ostatnich latach w Polsce [26–30]. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość zastosowania węgla brunatnego jako istotnego komponentu nawozów organiczno-mineralnych i głównego składnika preparatów humusowych.

Poprzez ekstrakcję kopaliny, leonardyty czy węgla brunatnego do postaci gęstej cieczy bądź do postaci stałej pozyskuje się obecnie kwasy humusowe do sprzedaży rynkowej. Opracowanie i wdrożenie technologii wytwarzania nawozów organiczno-mineralnych opartych na nawozach NPK i zawierających substancje organiczne (np. węgiel brunatny, leonardyt lub torf) leży w obszarze zainteresowań polskiego przemysłu nawozowego.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania materiałów organicznych w produkcji granulowanych nawozów wieloskładnikowych. Badania obejmowały określenie wpływu dodatku różnych materiałów organicznych na przebieg procesu granulacji wieloskładnikowych nawozów kompleksowych w skali laboratoryjnej. Celem badań było również określenie wpływu dodatku materiałów organicznych na właściwości fizyczne otrzymywanych produktów, takie jak skład granulometryczny, wytrzymałość statyczna (twardość) oraz wytrzymałość dynamiczna (ścieralność). W ramach badań określono również wpływ dodatku materiału organicznego na zawartość podstawowych składników pokarmowych (makroelementów), tzn. węgla, azotu, fosforu, potasu, magnezu i siarki w produktach granulacji.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały badawcze

W badaniach wykorzystano surowce standardowo stosowane podczas produkcji nawozów wieloskładnikowych na instalacjach przemysłowych w Zakładach Chemicznych „Police” SA należących do Grupy Azoty. Jako źródła fosforu i azotu użyto diwodorooortofosforanu(V) amonu (ang. *monoammonium phosphate*, MAP), który jest otrzymywany w GA ZCh „Police” w reaktorze rurowym w wyniku neutralizacji kwasu ortofosforowego(V) ciekłym amoniakiem. W zależności od szarży produkcyjnej MAP zawierał 10,5–12,0% mas. N, 54,5–60,0% mas.  $P_2O_5$  oraz 3,0–6,0% mas.  $H_2O$ . Do uzupełnienia zawartości azotu wykorzystano siarczan(VI) amonu  $(NH_4)_2SO_4$ , pochodzący z procesu produkcji kaprolaktamu, zawierający 20–21% mas. N i 0,1–1,0% mas.  $H_2O$ . Źródłem potasu była tzw. sól potasowa, chlorek potasu KCl, pochodzący ze źródeł kopalnianych i zawierający 61,1–61,9% mas.  $K_2O$  oraz 0,2–0,8% mas.  $H_2O$ . Do korekty składu wykorzystywano wypełniacz pochodzenia kopalnego ROLMAG-R30 (węglan magnezu), zawierający 20–26% mas. MgO, 3,5–6,5% mas.  $H_2O$  oraz niewielkie ilości krzemu, wapnia i żelaza. W badaniach wykorzystano również superfosfat pojedynczy (ang. *single superphosphate*, SSP)  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$  w formie surowca sypkiego, zawierający 17,5–19,1% mas.  $P_2O_5$ , 15,0–20,0% mas. CaO oraz 11,0–13,0% mas.  $H_2O$ .

W celu otrzymania nawozów organiczno-mineralnych do formułacji nawozowych wprowadzano: a) węgiel brunatny „Bełchatów” (PGE SA, Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów), który zgodnie ze specyfikacją producenta charakteryzuje się wilgotnością 53–58% mas., zawartością siarki 0,83–1,25% mas. i popiołu 6,5–11,0% mas.; b) węgiel brunatny „Sieniawa” (Kopalnia Węgla Brunatnego Sieniawa Sp. z o.o.), który zgodnie ze specyfikacją producenta charakteryzuje się wilgotnością 49–52% mas., zawartością siarki 0,6–0,9% mas. i popiołu 6–9% mas.; c) torf kwaśny Kronen® (pH = 3,5–4,5), pochodzący z torfowisk wysokich (Lasland Sp. z o.o., Grądy); d) roślinny materiał kompostowy Parostok® (Green Life Sp. z o.o., Czechowice-Dziedzice), który zgodnie ze specyfikacją producenta charakteryzuje się wilgotnością 45–65% mas., zawartością substancji organicznej 30–35% mas., zawartością azotu 2% mas. oraz pH = 6,5–7,2.

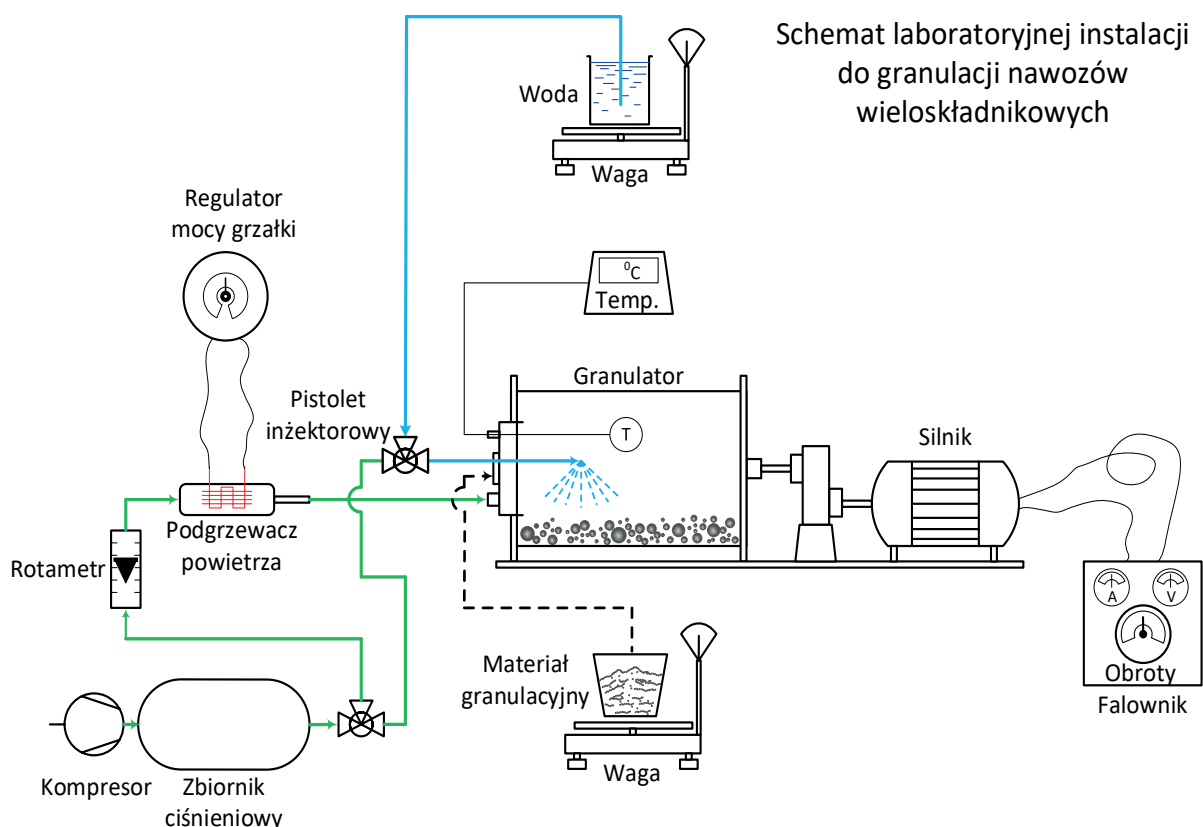
### Opis eksperymentu

Preparatykę materiałów nawozowych realizowano z wykorzystaniem instalacji laboratoryjnej, której schemat przedstawiono na rys. 1. Proces granulacji prowadzono w laboratoryjnym granulatorze bębnowym (pojemność 20 dm<sup>3</sup>, płynna regulacja obrotów), w trybie pracy okresowej, z nadmuchem gorącego powietrza. Powietrze z kompresora było podawane do granulatora przez rotometr, za pomocą którego regulowano i utrzymywano jego przepływ. Powietrze podgrzewano za pomocą grzałki elektrycznej o regulo-

wanej mocy. Sprężone powietrze było również potrzebne do dostarczania wody do granulatora za pomocą pistoletu iniektorowego. Utrzymywanie odpowiedniej ilości fazy ciekłej było niezbędne do właściwego prowadzenia procesu granulacji. Odpowiednie surowce odważano w ilościach wyliczonych dla zapewnienia właściwej zawartości składników mineralnych oraz składników organicznych nawozu (tabela 1).

Odważana ilość składników w zależności od udziału materiału organicznego wynosiła 1,0–2,0 kg w przeliczeniu na suchą masę. Wszystkie surowce dokładnie mieszano w postaci sypkiej w celu ujednoczenia wsadu. Po wymieszaniu dodawano odmierzoną ilość podgrzanej wody 0,25–0,55 kg wraz z niewielką ilością  $H_3PO_4$  i ponownie mieszano. Tak przygotowany materiał wprowadzano w 1/3 ilości całego wsadu do wygrzanego do temperatury 80°C granulatora. Granulację prowadzono w temperaturze 55–70°C przy prędkości obrotowej 28–34  $min^{-1}$  w czasie 40–80 min. W trakcie granulacji w regularnych odstępach czasu (co 2 min) stosowano zraszanie wodą metodą natryskową. Kiedy rozpoczynał się proces aglomeracji składników, dodawano kolejne części wsadu. Po dogranulowaniu składników materiał suszono przez 15–30 min w temperaturze 70–100°C przy obrotach bębna 20  $min^{-1}$ . Po wysuszeniu granulatu wyłączano nagrzewnicę powietrza i zwiększano jego przepływ oraz zmniejszano obroty bębna do 10  $min^{-1}$ . Chłodzenie prowadzono przez 15–30 min do temperatury ok. 30°C. Otrzymany materiał ważono i poddawano klasyfikacji sitowej. Frakcję właściwą (2–5 mm) charakteryzowano z wykorzystaniem odpowiednich technik analitycznych.

W wyniku przeprowadzonych granulacji otrzymano trzy formuły podstawowe – wyjściowe (nawozy mineralne) NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 i NPK 3-10-12 oraz 60 formuły (nawozy organiczno-mineralne) modyfikowanych czterema różnymi materiałami organicznymi (węgiel brunatny Sieniawa, węgiel brunatny Bełchatów, torf i materiał kompostowy Parostok), przy pięciu poziomach ich zawartości (5%, 10%, 15%, 20%, 30%).



Rys. 1. Schemat instalacji laboratoryjnej do granulacji nawozów wieloskładnikowych

Tabela 1. Skład przygotowywanych formułacji nawozowych [% mas.]

Skład	NPK 3-10-12		NPK 4-18-23		NPK 5-10-20	
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8,4		30,4		18,2	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,1		2,8		15,1	
KCl	19,5		36,8		32,7	
SSP	27,0		–		–	
Suma	65,0		70,0		66,0	
Wypełnienie	substancja organiczna	ROLMAG-R30	substancja organiczna	ROLMAG-R30	substancja organiczna	ROLMAG-R30
	0,0	35,0	0,0	30,0	0,0	34,0
	5,0	30,0	5,0	25,0	5,0	29,0
	10,0	25,0	10,0	20,0	10,0	24,0
	15,0	20,0	15,0	15,0	15,0	19,0
	20,0	15,0	20,0	10,0	20,0	14,0
	30,0	5,0	30,0	0,0	30,0	4,0
Suma	35,0		30,0		34,0	

### Metody analityczne

Do oznaczania zawartości azotu amonowego, fosforanów całkowitych i fosforanów rozpuszczalnych w cytrynianie amonu, fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, potasu oraz magnezu użyto metody ekstrakcyjnej, a składniki oznaczono na analizatorze AutoAnalyzer 3 HR (SEAL Analytical Ltd., Wrexham, UK) według normy PN-88/C-87015 [31] zgodnej z rozporządzeniem (WE) Nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów [1].

### Ekstrakcja fosforanów całkowitych, azotu amonowego, potasu i magnezu

Do zlewki o pojemności 400 cm<sup>3</sup> odważano 1,6–2,0 g zmielonego nawozu z dokładnością do 0,0001 g. Próbkę zalewano 100 cm<sup>3</sup> HCl o stężeniu 1 mol/dm<sup>3</sup> i ogrzewano do wrzenia pod przykryciem w płaszczu grzejmym przez 10 min. Po tym czasie zlewkę wystawiano i obmywano ścianki zlewki wodą demineralizowaną. Roztwór ponownie ogrzewano do wrzenia, a następnie odstawiano do wystudzenia. Ostudzony roztwór przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą demineralizowaną do nominalnej pojemności. Po dokładnym wymieszaniu roztwór przesączało przez karbowany sączeł do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję filtratu. Z filtratu pobierano próbkę, którą podawano do analizatora.

### Ekstrakcja fosforanów rozpuszczalnych w obojętnym roztworze cytrynianu

Ze zmielonego nawozu odważano 2,5 g próbki z dokładnością do 0,0001 g, którą przenoszono do kolby miarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, zawierającej 100 cm<sup>3</sup> roztworu cytrynianu amonu uprzednio podgrzanego do temperatury 65°C. Zawartość w zamkniętej kolbie wstrząsano, aby uzyskać zawiesinę niezawierającą grudek, po czym otwierano na chwilę kolbę w celu wyrównania ciśnienia. Kolbę umieszczano na 1 h w łaźni wodnej w temperaturze 65°C i wstrząsano z zawartością co 5 min. Po upływie 1 h kolba była studzona pod bieżącą wodą do temperatury otoczenia, a następnie uzupełniana do nominalnej pojemności wodą demineralizowaną. Otrzymany roztwór przesączało przez podwójny karbowany sączeł do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję filtratu. Z filtratu pobierano próbkę, którą podawano do analizatora.



### Ekstrakcja fosforanów rozpuszczalnych w wodzie

Ze zmielonego nawozu odważano 1,6–2,0 g próbki (z dokładnością 0,0001 g), którą umieszczano w kolbie miarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Dodawano ok. 200 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej i otrzymany roztwór mieszano na mieszadło magnetycznym przez 30 min, po czym uzupełniano kolbę wodą demineralizowaną. Otrzymany roztwór przesączało przez podwójny karbowany sącze do suchego naczynia, odrzucając pierwszą porcję filtratu. Z filtratu pobierano próbkę, którą podawano do analizatora.

Przygotowane metodą ekstrakcji próbki umieszczano w pojemnikach, które następnie podawano do automatycznego przepływowego analizatora nawozów AutoAnalyzer 3 HR. Przy wykorzystaniu analizatora możliwe było jednoczesne oznaczanie azotu amidowego, azotu amonowego, fosforu, magnezu oraz potasu. Cztery pierwsze składniki oznaczano metodą dyferencyjno-fotometryczną (zwaną dalej metodą kolorymetryczną). Barwne roztwory badanej próbki uzyskiwano w wyniku reakcji chemicznych prowadzonych w analizatorze z odpowiednimi dla danej aplikacji odczynnikami. Azot amidowy w reakcji z aldehydem 4-dimetyloaminobenzoesowym tworzy związek o żółtym zabarwieniu. Intensywność barwy zależy od stężenia azotu amidowego, a pomiaru dokonuje się przy długości fali  $\lambda = 440$  nm. Azot amonowy w reakcji z fenolanem sodu w obecności wolnego chloru w środowisku zasadowym tworzy niebieski kompleks. Intensywność barwy zależy od stężenia amoniaku, a pomiaru dokonuje się przy długości fali  $\lambda = 660$  nm. Oznaczanie fosforanów (w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) polega na powstawaniu w kwaśnym środowisku heteropolikwasu fosforowano-molibdenowego o barwie żółtej i pomiarze absorbancji badanych roztworów przy długości fali  $\lambda = 420$  nm. Magnez reaguje z błękitem ksylidylowym, generując związek kompleksowy, którego absorbancję mierzono przy długości fali  $\lambda = 505$  nm. W przypadku oznaczania potasu wykorzystywany był moduł fotometru płomieniowego. Elektrony jonów potasu wzbudzone w płomieniu propanu-butanu emitują światło widzialne o długości fali  $\lambda = 768$  nm, którego natężenie jest wprost proporcjonalne do stężenia.

W celu oznaczenia zawartości azotu organicznego w surowcach organicznych użytych do eksperymentu posłużono się metodą Kjeldahla oznaczania azotu ogólnego oraz azotu amonowego. Występujący w formach organicznych azot mineralizowano do formy amonowej, a następnie oznaczano łącznie z innymi związkami amonowymi. Azot organiczny stanowił różnicę między zawartością azotu ogólnego a zawartością azotu amonowego.

Azot amonowy oznaczano metodą Kjeldahla, która polega na oddestylowaniu amoniaku, powstałego z azotu amonowego zawartego w próbce po zalkalizowaniu roztworu, a następnie odmiareczkowaniu amoniaku mianowanym roztworem kwasu solnego z kolorymetrycznym określeniem punktu końcowego. Analizy wykonano przy użyciu autoanalizatora Kjeltect™ 8400 (Foss Analytical, Hillerod, Dania). Do próbek o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odważano 0,2 g zmielonej próbki z dokładnością do 0,0001 g i umieszczano je w analizatorze.

Oznaczanie azotu ogólnego polegało na przeprowadzeniu organicznych form azotu w formę amonową przez mineralizację stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Probki materiałów organicznych mineralizowano w temperaturach 100–440°C w automatycznym mineralizatorze Digestor™ 2508 Tecator (Foss Analytical, Hillerod, Dania). Zmielone próbki odważano w ilości ok. 0,2–0,5 g z dokładnością 0,0001 g i przenoszono ilościowo do próbek reakcyjnych o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. W każdej próbce umieszczano tabletkę katalizatora Kjeltabs Se/5 i dodawano 12 cm<sup>3</sup> stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Statyw z próbkami umieszczano w mineralizatorze. Dla każdego materiału wykonano dwa powtórzenia, analizy wykonywano wobec próby ślepej. Po zmineralizowaniu próbki przenoszono do analizatora Kjeltect™ 8400.

Oznaczenia zawartości siarki wykonano poprzez miareczkowanie siarczanów w środowisku wodno-acetonowym mianowanym roztworem chlorku baru wobec wskaźnika nitrochromazo (nitroortanyl C). Ze zmielonego materiału badawczego odważano ok. 1 g próbki z dokładnością 0,0001 g, umieszczano w kolbie miarowej 500 cm<sup>3</sup>, dodawano ok. 400 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej oraz roztwór kwasu solnego (1 : 1) do uzyskania pH 1,7–2,1 i uzupełniano wodą. 5 cm<sup>3</sup> próby pobierano do kolby stożkowej o pojemności

100 cm<sup>3</sup>, dodawano 5 cm<sup>3</sup> acetonu, kroplę nitrochromazo i mieszając powoli, miareczkowano roztworem chlorku baru do uzyskania trwałej, nieznikającej w ciągu 2 min zmiany barwy z fioletowej na niebieską.

Oznaczenie zawartości węgla całkowitego (TC), węgla nieorganicznego (TIC) oraz węgla organicznego (TOC) wykonano przy użyciu automatycznego analizatora EA4000 C z detekcją IR (AnalitikJena GmbH, Jena, Niemcy). Oznaczenie zawartości węgla całkowitego polega na wprowadzeniu próbki stałej do komory spalania. Próbka spala się w atmosferze czystego tlenu w temperaturze 1000°C. Otrzymany gaz pomiarowy jest suszony, a węgiel przekształcany w ditlenek węgla jest analizowany za pomocą detektora IR. W celu określenia zawartości węgla nieorganicznego do badanego materiału dodaje się kwas ortofosforowy(V), który rozpuszcza zawarte w próbce węglany/wodorowęglany. Gaz nośny kieruje ditlenek węgla do detektorów IR. Zawartość węgla organicznego oznacza się metodą obliczeniową, odejmując zawartość węgla nieorganicznego od zawartości węgla całkowitego.

Do analizy wytrzymałości statycznej (wytrzymałości na ściskanie) wykorzystano urządzenie do pomiaru twardości granulatu TBH 425 (Erweka GmbH, Langen, Niemcy). Analiza wytrzymałości statycznej polega na pomiarze siły niszczącej granulatu i jest ogólnie przyjętą metodą do oceny jakości nawozów [32]. Do analizy pobierano granulaty o frakcji 2–5 mm. Każdą granulę osobno umieszczano w magazynku rewolwerowym urządzenia. Badania prowadzono z głowicą o nominale 2,5 kN, siłą wstępną 0,05 N oraz prędkością badania 10 mm/s. Dla każdego materiału wykonano 10 pomiarów, wyznaczając zależność maksymalnej siły zgniatającej od odkształcenia.

Pomiar wytrzymałości dynamicznej (wytrzymałości na ścieranie) wykonano, wykorzystując urządzenie własnej konstrukcji. Ogólnie przyjętą miarą wytrzymałości granulatu na ścieranie jest udział wytworzonego podziarna (najczęściej pyłu) w stosunku do badanej próbki w wyniku działania sił mechanicznych podczas procesu ścierania [32]. Do analizy pobierano 100 g odsianego granulatu o frakcji 2–5 mm i umieszczano w bębnie obrotowym wraz z 50 kulami stalowymi o średnicy 25 mm. Czas pracy bębna wynosił 30 min, przy obrotach bębna 30 obr./min. Próbkę poddawano następnie analizie granulometrycznej.

Analizę granulometryczną wykonywano metodą sitową według normy PN-EN 1235 [33]. Metoda polega na przesiewaniu próbki suchego materiału przez sita o wybranych wymiarach oczek z zastosowaniem wstrząsarki mechanicznej. Do analizy zastosowano sita o wymiarach oczek [mm]: 0,2/0,5/1,0/2,0/2,8/3,15/4,0/5,0/5,6. Przesiewano 1 kg materiału.

Oznaczenia pH wykonano według normy PN-C-87030-07:1987 [34]. 10 g zmielonego materiału (z dokładnością 0,01 g) rozpuszczano w 90 cm<sup>3</sup> wody demineralizowanej i mierzono pH przy użyciu miernika pH-197 (WTW, Wrocław, Polska) w temperaturze otoczenia.

Zawartość wilgoci była oznaczana metodą wagową przy użyciu wagosuszarki MA 50.R (Radwag, Radom, Polska). 5–10 g badanej próbki granulatu o frakcji 2–5 mm suszono w temperaturze 70°C do stałej masy.

## WYNIKI I DYSKUSJA

W wyniku przeprowadzonych procesów granulacji w warunkach laboratoryjnych otrzymano trzy formuły nawozów mineralnych: NPK 5-10-20, NPK 4-18-23 i NPK 3-10-12 oraz 60 formuły stanowiących nawozy organiczno-mineralne, które były modyfikowane czterema różnymi materiałami organicznymi (węglem brunatnym Sieniawa – WBS, węglem brunatnym Bełchatów – WBB, torfem, materiałem kompostowym – MK), przy pięciu poziomach ich zawartości (5%, 10%, 15%, 20%, 30%). Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego nr 2019/1009 [2] materiały organiczne wprowadzane do nawozu należy charakteryzować poprzez oznaczanie zawartości węgla organicznego oraz azotu całkowitego, organicznego i amonowego. Pomiarów takie wykonano dla wszystkich czterech materiałów organicznych wykorzystywanych w eksperymencie, a wyniki zestawiono w tabeli 2. Zawartość węgla organicznego w WBS i WBB była zbliżona i porównywalna z ogólną zawartością węgla pierwiastkowego w węglach brunatnych (58–78% mas.). Z kolei torfy zawierają poniżej 58% mas. węgla pierwiastkowego, co również dobrze koresponduje z wartością uzyskaną

w pomiarach dla torfu. Natomiast poziom wszystkich form azotu w poszczególnych materiałach organicznych był mocno zróżnicowany, choć największą ich zawartością charakteryzował się materiał kompostowy MK. Przyjęto, że w trakcie granulacji zarówno węgiel organiczny, jak i wszystkie formy azotu przechodzą w całości do wytwarzanych materiałów nawozowych.

Tabela 2. Zawartość węgla organicznego oraz azotu całkowitego, organicznego i amonowego w wykorzystanych materiałach organicznych [% mas.]

Surowiec	C <sub>org.</sub>	N <sub>całk.</sub>	N <sub>amon.</sub>	N <sub>org.</sub>
MK	21,96	2,26	0,18	2,08
WBB	57,47	0,48	0,02	0,46
WBS	55,88	0,22	0,01	0,21
Torf	55,03	0,99	0,12	0,87

MK – materiał kompozytowy; WBB – węgiel brunatny Bełchatów; WBS – węgiel brunatny Sieniawa.

Należy zauważyć, że w przypadku pierwszych dwóch formuł nawozowych źródłem fosforu jest tylko MAP (diwodorofosforan amonowy), natomiast w przypadku trzeciej formuły wykorzystano MAP i SSP (superfosfat pojedynczy). W przypadku granulacji nawozu 3-10-12 superfosfat był nośnikiem składnika pokarmowego i zapewniał blisko połowę oczekiwanej jego zawartości w granulacie (ok. 5% z SSP, 5% z MAP). Superfosfatu pojedynczego użyto do przeprowadzenia granulacji nawozów z dwóch powodów. Po pierwsze, jak wynika z doświadczeń z procesów produkcyjnych (GA ZCh „Police” SA), granulaty nawozowe produkowane z użyciem superfosfatu pojedynczego charakteryzuje się większą wytrzymałością mechaniczną i statyczną niż granulaty nawozowe bez superfosfatu, a ponadto proces granulacji jest w przypadku zastosowania SSP bardziej stabilny i łatwiejszy do prowadzenia. Po drugie, nawozy wytwarzane z użyciem SSP są często tańsze niż inne nawozy NPK. W ramach przeprowadzonego eksperymentu ciekawym rozwiązaniem była wobec tego możliwość użycia tańszego surowca, który poprawiłby właściwości granulatu nawozowych z dodatkiem materiałów organicznych.

Podczas prowadzenia procesu granulacji laboratoryjnej nawozów obserwowano istotny wpływ użytych dodatków organicznych na przebieg procesu granulacji, jego czas i stabilność oraz wielkość zużycia wody.

Ponieważ instalacja laboratoryjna pozwalała na prowadzenie granulacji w sposób okresowy, przedstawiony opis opiera się głównie na obserwacjach organoleptycznych, które również są stosowane podczas produkcji przemysłowej jako jeden z elementów opisu zdolności granulacyjnej danego układu surowcowego. Jako mierniki jakościowe i ilościowe efektywności procesu wykorzystano czas granulacji, zużycie wody oraz analizę granulometryczną uzyskanego produktu.

Proces granulacji formuł NPK 4-18-23 oraz NPK 5-10-20 na bazie MAP z użyciem materiału kompostowego MK charakteryzował się znacznymi problemami w każdym zakresie udziału procentowego tego materiału. Dodatek wody jako czynnika granulacyjnego nie powodował istotnej poprawy jakości procesu. Podczas prowadzenia granulacji obserwowano znaczne ilości niezgranulowanych cząstek. Czasy granulacji nawozu wyjściowego (bez dodatku) oraz nawozu z dodatkiem MK były porównywalne, natomiast były zauważalnie dłuższe w porównaniu z pozostałymi materiałami organicznymi. Podczas granulacji nawozu NPK 3-10-12 na bazie MAP i SSP zaobserwowano znaczną poprawę jakości procesu, jednak ilość tworzącego się granulatu była w dalszym ciągu zbyt mała.

W nawozach otrzymanych na bazie MAP przy 5-procentowym udziale torfu proces granulacji przebiegał sprawniej w porównaniu z granulacją bez dodatku materiału organicznego. Dalszy wzrost udziału zawartości torfu do 10% nieznacznie pogorszył sprawność procesu, gdyż tworzyło się sporo nadgranulatu, lecz wciąż widoczny był duży udział podziarna. Zwiększanie udziału torfu do 15%, 20% i 30% spowodowało znaczne utrudnienia procesu granulacji. Złoże w granulatorze wykazywało coraz silniejszą tendencję do

granulacji, a zarazem obserwowany był duży udział niezgranulowanego materiału. W ekstremalnych przypadkach złoża granulacyjne składało się z samego nadziarna i podziarna z niewielką ilością frakcji właściwej. Próbując w początkowej fazie procesu zgranulować podziarno, zaobserwowano, że szybko tworzące się nadziarno rozpadało się przy utracie wilgotności. Dodatek 30% torfu był wyjątkowo problematyczny. Należy zwrócić uwagę, że gęstość nasypowa torfu jest stosunkowo mała i przy 30-procentowym udziale złoża wypełniało całą objętość roboczą granulatora, co niekorzystnie wpływało na proces. Udział surowca SSP przy preparatyce nawozu NPK 3-10-12 poprawił stabilność granulacji. Materiały z niższym udziałem torfu granulowały się dość dobrze, porównywalnie z granulacją nawozu bez materiału organicznego. Nie obserwowano już rozpadających się aglomeratów, jednak udziały torfu na poziomie 15–30% skutkowało występowaniem silnej tendencji do nadgranulacji. Wraz ze wzrostem udziału torfu w nawozie zwiększało się zużycie wody procesowej.

Przy granulacjach nawozów NPK 4-18-23 i NPK 5-10-20 wpływ dodatku węgla brunatnego Sieniawa był wyraźnie widoczny już po zastosowaniu 5% udziału, tworzyła się wówczas głównie frakcja właściwa. Każdy dalszy wzrost udziału WBS powodował przesunięcie równowagi granulacji w stronę nadgranulatu. Zastosowanie WBS przy granulacji nawozu NPK 5-10-20 wypadło najlepiej w porównaniu z pozostałymi materiałami. Podczas granulacji nawozu z udziałem SSP optymalny udział węgla z Sieniawy wynosił 5% i 10%. Przy większych udziałach materiału organicznego tendencja do nadgranulacji była zbyt silna i tworzyło się głównie nadziarno. Wraz ze wzrostem udziału WBS w preparowanych materiałach nawozowych obserwowano większe zużycie wody procesowej.

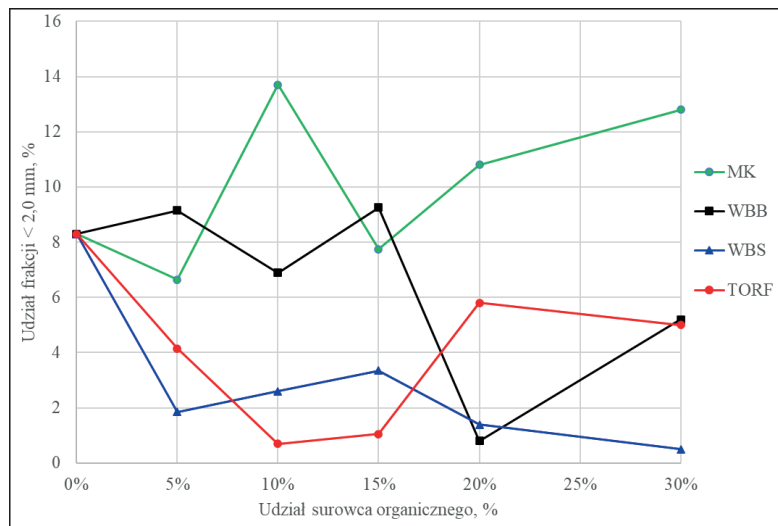
Zastosowanie węgla brunatnego z Bełchatowa w preparatyce nawozów sprawiało, że proces granulacji przebiegał w większości przypadków stabilnie i efektywnie. Wraz ze wzrostem udziału WBB obserwowano stopniową poprawę procesu granulacji przejawiającą się coraz mniejszą ilością niezgranulowanego materiału i stosunkowo niewielkim przyrostem nadgranulatu. Finalnie uzyskiwano w optymalnym czasie największą ilość frakcji właściwej. Procesy granulacji z udziałem SSP i WBB powyżej 15% wykazywały silną tendencję do wytwarzania nadgranulatu. Ponadto użycie wody jako czynnika granulacyjnego nie zmieniło się istotnie wraz ze zmianą udziału WBB. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku nawozu 5-10-20 granulacja przebiegała lepiej z użyciem WBS niż WBB.

Materiały otrzymane w procesie granulacji poddano analizie granulometrycznej. Wpływ ilości dodatków organicznych na udział podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2–5 mm) i nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 4-18-23 przedstawiono odpowiednio na rys. 2–4.

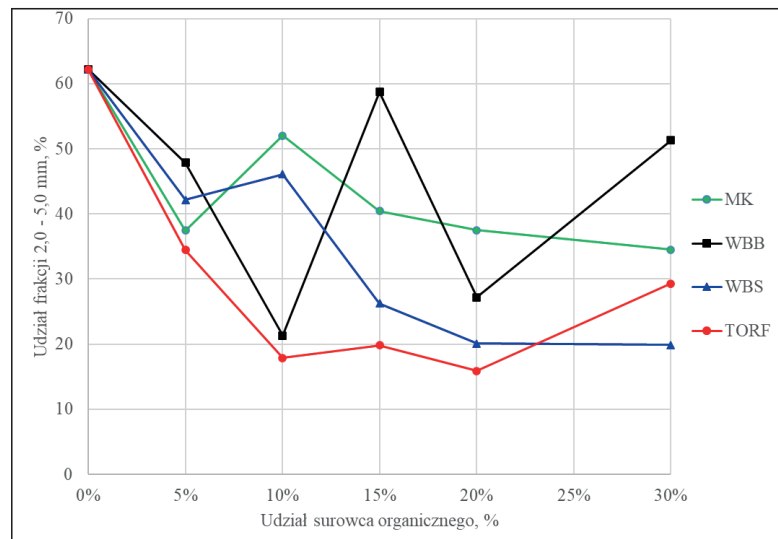
Na podstawie przedstawionych zależności można stwierdzić, że substancje organiczne wprowadzone do formułacji NPK 4-18-23 miały istotny, choć różny wpływ na udziały poszczególnych frakcji. Dodatek WBB, WBS i torfu spowodował kilkuprocentowy spadek udziału podziarna, natomiast wraz ze wzrostem zawartości MK udział podziarna zwiększał się (dla zawartości 30% MK o ok. 5%), co oznacza, że materiał ten nie sprzyjał procesowi granulacji w przypadku analizowanej formułacji nawozowej (rys. 2). Udział frakcji właściwej zmniejszał się wyraźnie wraz ze wzrostem zawartości wszystkich dodatków organicznych (finalnie o ok. 20–40%) (rys. 3), choć w przypadku WBS i torfu odbywało się to kosztem zwiększonego udziału nadziarna (40–50% – promocja granulacji) (rys. 4), a w przypadku MK kosztem zwiększonego udziału podziarna (degradacja granulacji), co potwierdza wcześniejsze obserwacje.

MK i torf można uznać za dodatki mniej korzystne, gdyż pierwszy z nich w największym stopniu promuje tworzenie podziarna, a drugi – nadziarna. WBB i WBS są dodatkami bardziej korzystnymi dla analizowanej formułacji.

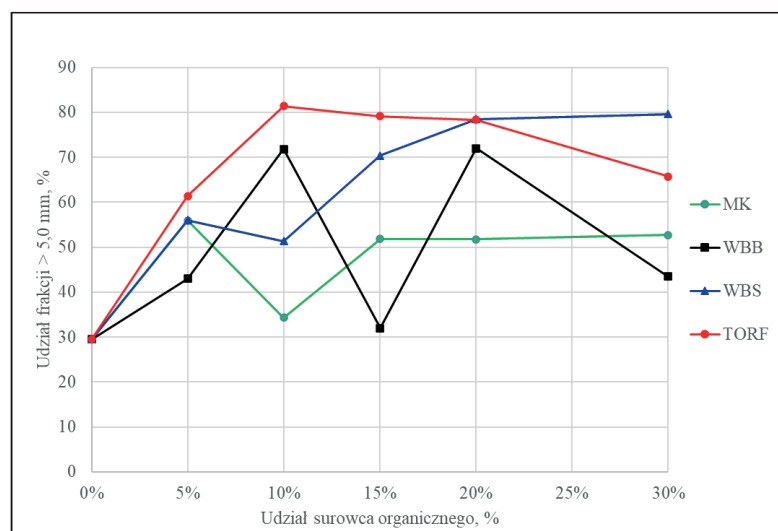
Wpływ materiałów organicznych na proces wytwarzania i właściwości granulowanych nawozów wieloskładnikowych



Rys. 2. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji podziarna dla formułacji NPK 4-18-23

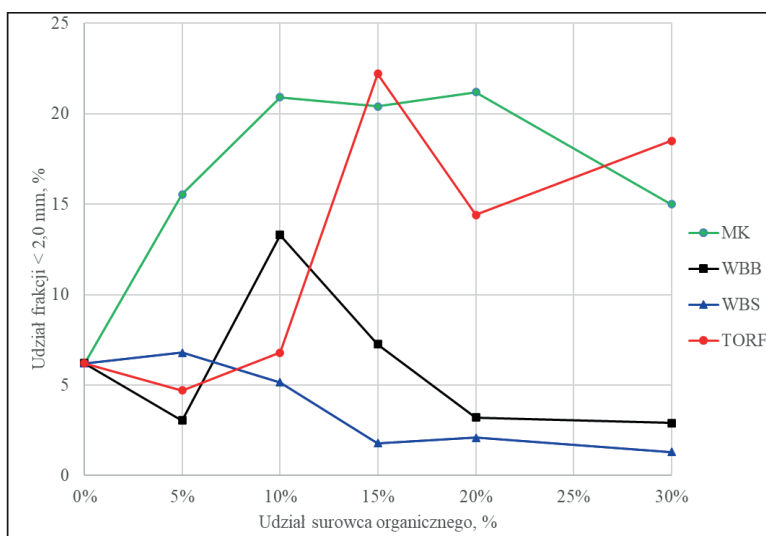


Rys. 3. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji właściwej dla formułacji NPK 4-18-23

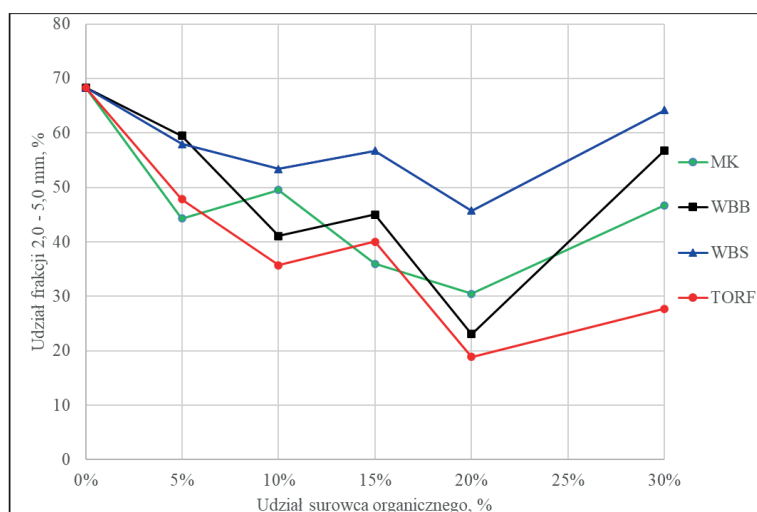


Rys. 4. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji nadziarna dla formułacji NPK 4-18-23

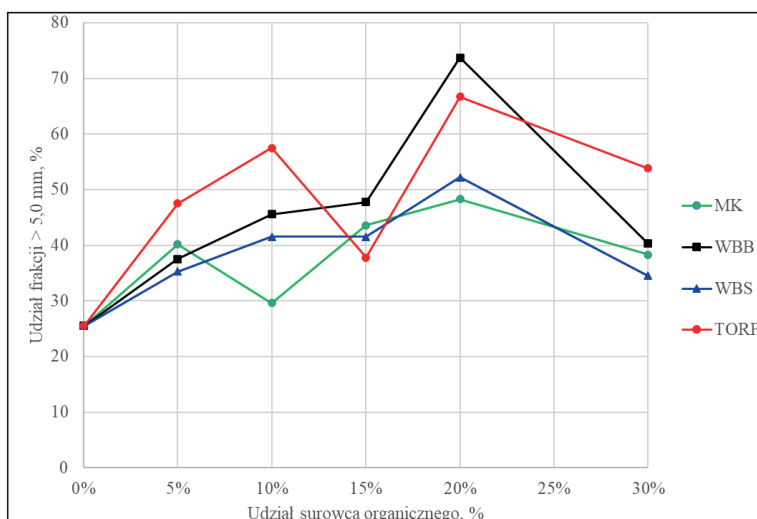
Wpływ ilości dodatków organicznych na udział podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2–5 mm) i nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 5-10-20 przedstawiono odpowiednio na rys. 5–7.



Rys. 5. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji podziarna dla formułacji NPK 5-10-20



Rys. 6. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji właściwej dla formułacji NPK 5-10-20

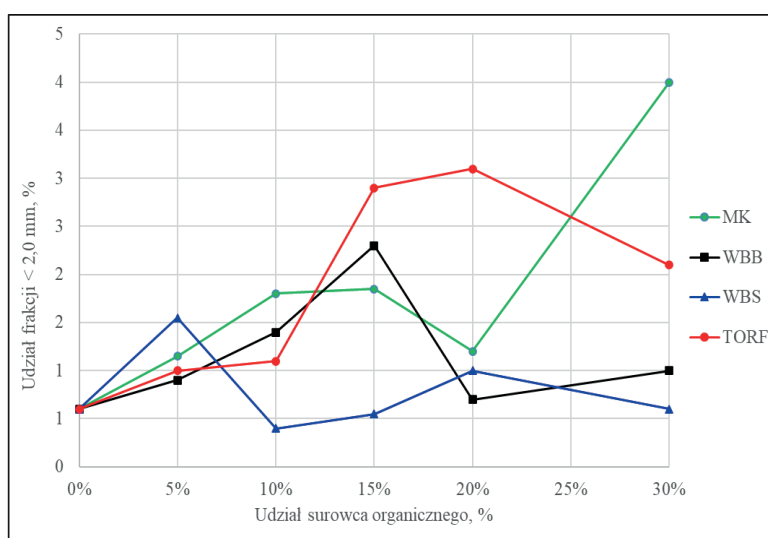


Rys. 7. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji nadziarna dla formułacji NPK 5-10-20

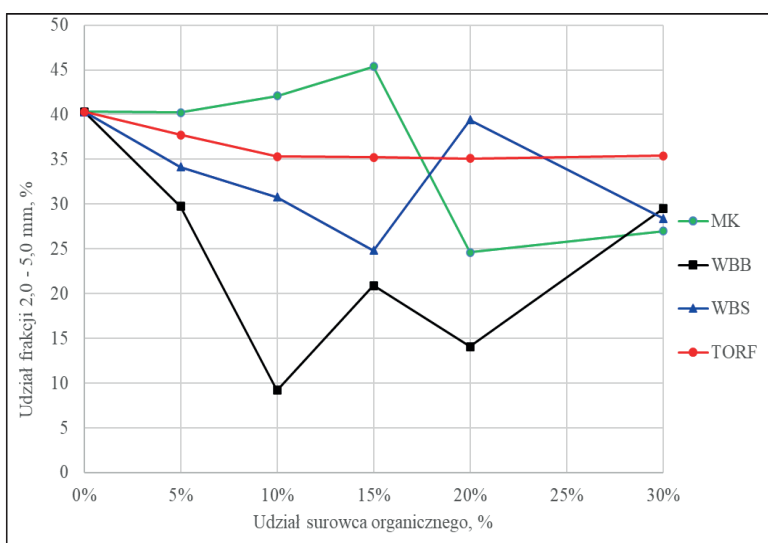
Podobnie jak w przypadku poprzedniej formułacji na podstawie przedstawionych zależności można stwierdzić, że substancje organiczne wprowadzone do formułacji NPK 5-10-20 miały wyraźny wpływ na skład granulometryczny otrzymanych materiałów. Dodatek MK i torfu spowodował znaczny wzrost udziału podziarna (dla zawartości 30% o ok. 10%), co oznacza, że nie sprzyjały one procesowi granulacji, natomiast wraz ze wzrostem zawartości WBB i WBS można zaobserwować kilkuprocentowy spadek udziału podziarna, czyli promocję procesu granulacji (rys. 5). Wraz ze wzrostem zawartości wszystkich dodatków organicznych udział frakcji właściwej zmniejszał się (rys. 6), natomiast udział nadziarna zwiększał się (rys. 7), choć w przypadku WBS zarówno spadek, jak i wzrost były najmniejsze, odpowiednio ok. 5% i 10%.

MK i torf ponownie nie są korzystnymi dodatkami, gdyż oba w największym stopniu promują tworzenie podziarna (degradacja procesu granulacji). Najbardziej korzystnym dodatkiem dla analizowanej formułacji jest WBS, który w najmniejszym stopniu promuje podziarno i nadziarno, a w największym stopniu sprzyja tworzeniu frakcji właściwej.

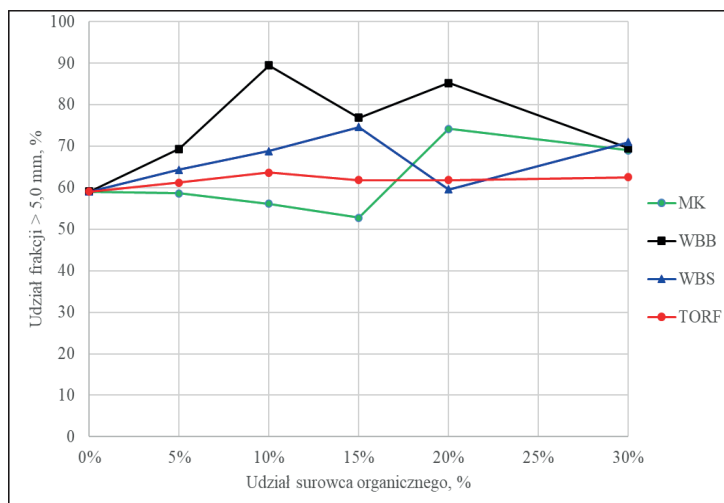
Wpływ ilości dodatków organicznych na udział podziarna (<2 mm), frakcji właściwej (2–5 mm) i nadziarna (>5 mm) dla formułacji NPK 3-10-12 przedstawiono odpowiednio na rys. 8–10.



Rys. 8. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji podziarna dla formułacji NPK 3-10-12



Rys. 9. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji właściwej dla formułacji NPK 3-10-12



Rys. 10. Wpływ dodatków organicznych na udział frakcji nadziarna dla formuł NPK 3-10-12

Biorąc pod uwagę przedstawione zależności, można wysnuć wnioski podobne lub analogiczne do analizy przeprowadzonej dla obu poprzednich formuł nawozowych. W przypadku formuł NPK 3-10-12 wprowadzenie substancji organicznych miało mniejszy, choć zauważalny wpływ na skład granulometryczny otrzymanych materiałów. Udział frakcji właściwej zmniejszał się finalnie o ok. 10% dla MK, WBS i WBB, najmniej dla torfu (ok. 5%) (rys. 9). W przypadku WBB i WBS odbywało się to kosztem tylko zwiększonego udziału nadziarna (finalnie o ok. 10%) (rys. 10), gdyż zawartość podziarna dla tych dodatków można uznać za stałą (rys. 8). Z kolei w przypadku torfu odbywało się to kosztem niewielkiego wzrostu podziarna (rys. 8) i nadziarna (rys. 10). Wprowadzenie MK zwiększało w podobnym stopniu udział nadziarna (finalnie o ok. 10%) (rys. 10), ale najbardziej ze wszystkich dodatków zwiększało udział podziarna (rys. 8). Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na jeden istotny szczegół dotyczący składu granulometrycznego analizowanej formuł. Materiał wyjściowy (0% dodatków) charakteryzuje się zawartością frakcji właściwej ok. 40% i nadziarna ok. 60%, natomiast w porównaniu z pozostałymi dwoma formułami zawiera najmniejszą, nieznaczną ilość podziarna. Z doświadczenia przemysłowego rzeczywiście wynika, że nawozy z dodatkiem superfosfatu stosunkowo łatwo i szybko się granulują, z istotną tendencją do promocji nadgranulatu.

Przy użyciu wszystkich surowców organicznych zauważalny jest silny wpływ na promocję nadgranulacji materiału nawozowego, który już bez dodatków wykazuje znaczną tendencję do tworzenia nadziarna. Zastosowanie MK w formuł zawierającej superfosfat pojedynczy ograniczało tworzenie się nadziarna, co sprawia, że ten dodatek w przypadku analizowanej formuł należy uznać za bardziej korzystny.

Dla wszystkich materiałów nawozowych otrzymanych w procesie granulacji przeprowadzono analizę zawartości  $N_{\text{amon.}}$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ , węgla całkowitego oraz wartości pH, zgodnie z metodykami opisanymi wcześniej. Wyniki uzyskanych pomiarów dla formuł NPK 4-18-23, NPK 5-10-20 i NPK 3-10-12 zamieszczono w tabelach 3–5. W każdej tabeli umieszczono również informację o wyznaczonej analitycznie zawartości węgla całkowitego we wszystkich wykorzystanych w preparatyce surowcach organicznych oraz obliczeniową zawartość węgla w każdej wytworzonej formuł.

Biorąc pod uwagę wyniki oznaczeń dla poszczególnych formuł, można obliczyć średnie zawartości makroskładników, wynoszące: w przypadku NPK 4-18-23 (tabela 3) – 4,63%  $\pm$  0,44% dla azotu, 17,96%  $\pm$  0,74% dla  $P_2O_5$ , 23,23%  $\pm$  0,84% dla  $K_2O$ , w przypadku NPK 5-10-20 (tabela 4) – 4,76%  $\pm$  0,28% dla azotu, 9,67%  $\pm$  0,75% dla  $P_2O_5$ , 20,00%  $\pm$  1,30% dla  $K_2O$ , oraz w przypadku NPK 3-10-12 (tabela 5) – 2,68%  $\pm$  0,13% dla azotu, 9,91%  $\pm$  0,28% dla  $P_2O_5$  oraz 11,54%  $\pm$  1,03% dla  $K_2O$ . Nie zaobserwowano wpływu ilości dodatków organicznych na udział wyżej wymienionych makroelementów w poszczególnych formułach, natomiast wraz ze wzrostem ilości dodatków z oczywistych powodów zwiększał się udział węgla całkowitego w wytworzonych materiałach nawozowych. Uwzględniając oznaczoną analitycznie zawartość węgla całkowitego w MK, WBB, WBS i torfie, można również tę zawartość wyliczyć (oszacować).



Tabela 3. Zawartość makroskładników i węgla całkowitego oraz wartość pH dla formulacji NPK 4-18-23 otrzymanych metodą granulacji w warunkach laboratoryjnych

Surowiec	Zawartość węgla w surowcu [%]	Udział surowca w formulacji [%]	Makroskładniki [%]				pH	Zawartość węgla w formulacji [%]	
			N <sub>amon.</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO		oznaczona	wyliczona
–	–	0	4,50	17,40	23,85	4,20	5,17	0,31	–
MK	22,60	5	4,30	18,60	23,00	3,10	3,23	1,22	1,13
		10	4,70	18,45	23,10	1,80	3,94	2,00	2,26
		15	4,40	17,70	24,00	1,10	3,59	3,62	3,39
		20	4,35	17,22	22,43	2,61	5,40	5,56	4,52
		30	3,90	18,60	22,80	–	4,78	6,96	6,78
		5	5,00	18,30	25,30	2,50	4,27	2,89	2,67
WBB	53,30	10	4,80	17,00	23,10	1,90	3,96	5,53	5,33
		15	5,00	17,20	23,40	0,80	3,30	7,52	8,00
		20	4,30	16,48	22,27	2,80	5,00	9,94	10,66
		30	4,10	17,90	22,60	–	2,95	13,30	15,99
		5	5,20	17,70	24,20	2,90	4,60	2,32	2,34
WBS	46,70	10	4,70	17,95	24,85	1,60	4,21	4,58	4,67
		15	5,30	18,10	23,20	1,00	3,43	6,71	7,01
		20	3,80	17,15	22,84	2,90	5,20	9,13	9,34
		30	4,40	18,50	23,60	–	3,03	12,01	14,01
		5	5,10	17,90	21,95	3,45	3,82	1,69	2,51
Torf	50,10	10	5,25	18,90	23,30	2,15	3,04	3,04	5,01
		15	4,70	19,70	22,90	0,90	2,70	4,05	7,52
		20	5,01	18,19	22,27	2,83	5,19	8,82	10,02
		30	4,31	18,22	22,88	0,87	3,10	15,02	15,03
		5	5,10	17,90	21,95	3,45	3,82	1,69	2,51

Tabela 4. Zawartość makroskładników i węgla całkowitego oraz wartość pH dla formulacji NPK 5-10-20 otrzymanych metodą granulacji w warunkach laboratoryjnych

Surowiec	Zawartość węgla w surowcu [%]	Udział surowca w formulacji [%]	Makroskładniki [%]				pH	Zawartość węgla w formulacji [%]	
			N <sub>amon.</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO		oznaczona	wyliczona
–	–	0	4,65	10,10	19,55	8,50	5,40	1,12	–
MK	22,60	5	4,55	9,55	18,80	7,00	5,92	2,14	1,13
		10	4,60	9,40	19,60	5,75	5,97	3,00	2,26
		15	4,50	10,55	18,35	5,10	5,00	4,22	3,39
		20	4,21	9,93	18,37	3,49	6,04	5,31	4,52
		30	4,95	9,65	21,30	0,40	4,95	7,29	6,78
		5	4,65	8,80	19,95	7,20	5,98	2,57	2,67
WBB	53,30	10	4,65	9,20	21,05	5,55	4,90	5,11	5,33
		15	5,30	9,45	20,85	5,20	4,62	6,95	8,00
		20	4,71	10,17	19,13	4,30	5,66	9,97	10,66
		30	4,90	10,90	20,15	0,80	3,10	13,35	15,99
		5	4,65	8,80	19,95	7,20	5,98	2,57	2,67

Surowiec	Zawartość węgla w surowcu [%]	Udział surowca w formulacji [%]	Makroskładniki [%]				pH	Zawartość węgla w formulacji [%]	
			N <sub>amon.</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO		oznaczona	wyliczona
WBS	46,70	5	4,60	9,45	20,30	6,60	5,47	2,68	2,34
		10	4,85	9,80	20,45	5,80	5,00	3,66	4,67
		15	4,75	9,50	23,40	4,55	5,13	5,32	7,01
		20	4,71	9,90	19,02	3,50	5,87	9,75	9,34
		30	4,70	11,70	20,00	0,45	2,83	12,66	14,01
Torf	50,10	5	4,95	8,45	18,45	7,35	5,29	2,25	2,51
		10	4,85	8,60	19,80	5,95	5,31	3,79	5,01
		15	4,90	9,25	20,15	4,53	4,98	4,43	7,52
		20	4,38	9,42	18,90	3,58	5,93	8,73	10,02
		30	5,50	9,25	22,45	0,35	3,16	8,67	15,03

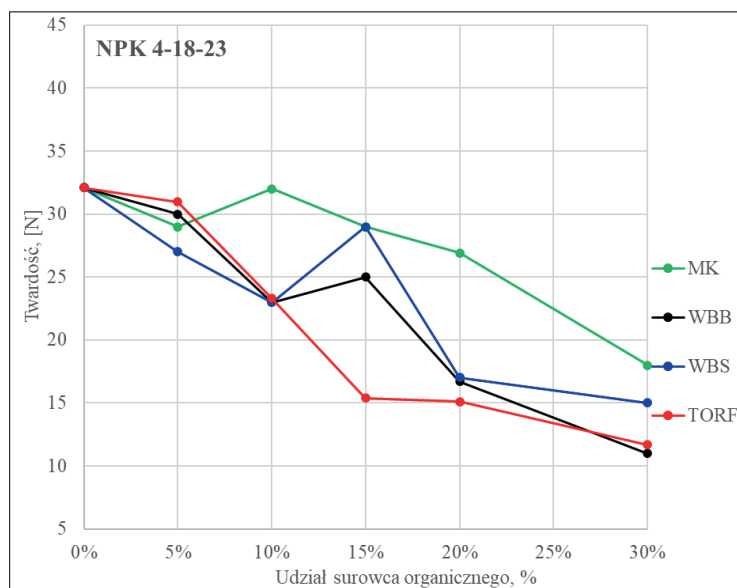
Tabela 5. Zawartość makroskładników i węgla całkowitego oraz wartość pH dla formulacji NPK 3-10-12 otrzymanych metodą granulacji w warunkach laboratoryjnych

Surowiec	Zawartość węgla w surowcu [%]	Udział surowca w formulacji [%]	Makroskładniki [%]				pH	Zawartość węgla w formulacji [%]	
			N <sub>amon.</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO		oznaczona	wyliczona
–	–	0	3,00	10,30	12,28	7,79	6,09	0,68	–
MK	22,60	5	2,50	10,52	11,12	6,48		1,73	1,13
		10	2,70	10,11	11,03	1,90		3,01	2,26
		15	2,79	10,03	11,02	5,38		5,39	3,39
		20	2,50	10,11	15,41	3,70		5,22	4,52
		30	2,50	10,12	10,70	1,82		7,27	6,78
WBB	53,30	5	2,80	10,00	11,15	7,01		3,17	2,67
		10	2,71	10,01	10,97	5,90		6,99	5,33
		15	2,70	9,91	11,28	4,91		7,81	8,00
		20	2,70	9,81	11,15	3,50		9,85	10,66
		30	2,70	9,71	10,78	1,41		14,20	15,99
WBS	46,70	5	2,90	10,22	12,12	6,70		2,63	2,34
		10	2,70	9,88	11,46	5,81		5,55	4,67
		15	2,70	9,88	11,65	4,70		7,43	7,01
		20	2,60	9,76	11,30	3,60		9,20	9,34
		30	2,60	9,59	10,74	1,70		13,22	14,01
Torf	50,10	5	2,59	9,55	12,15	7,01		2,74	2,51
		10	2,69	9,86	11,72	5,71		5,55	5,01
		15	2,77	9,88	12,33	5,60		6,99	7,52
		20	2,58	9,49	11,04	3,61		8,86	10,02
		30	2,59	9,38	10,81	1,59		12,89	15,03

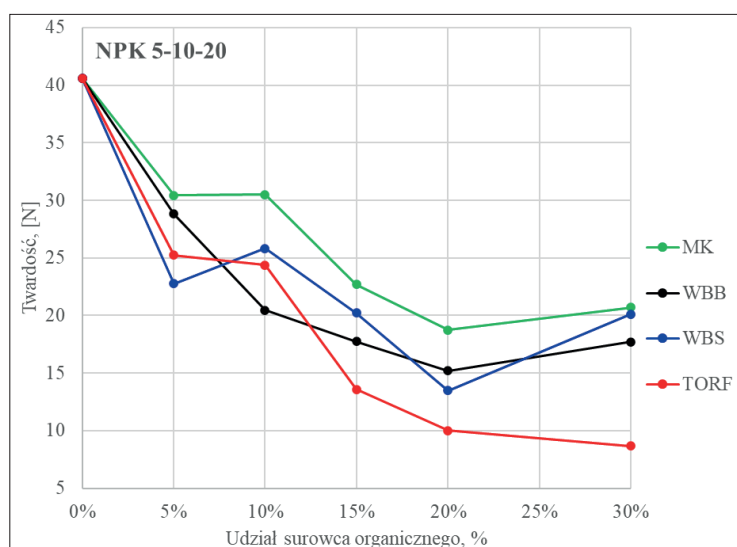
Przykładowo, dla formułacji (NPK 3-10-12 WBB15), przy analitycznie oznaczonej zawartości węgla całkowitego w WBB (53,3% mas.), 15-procentowy udział tego materiału w formułacji daje wyliczeniową zawartość węgla – 8,00% mas., co jest zbliżone do jego zawartości oznaczonej analitycznie – 7,81% mas.

Zbieżność analitycznie oznaczonych zawartości makroelementów z zaplanowanym składem formuł i wyliczeniową zawartością węgla świadczy o prawidłowej kompozycji formuł nawozowych oraz właściwie (poprawnie) przeprowadzonych procesach granulacji.

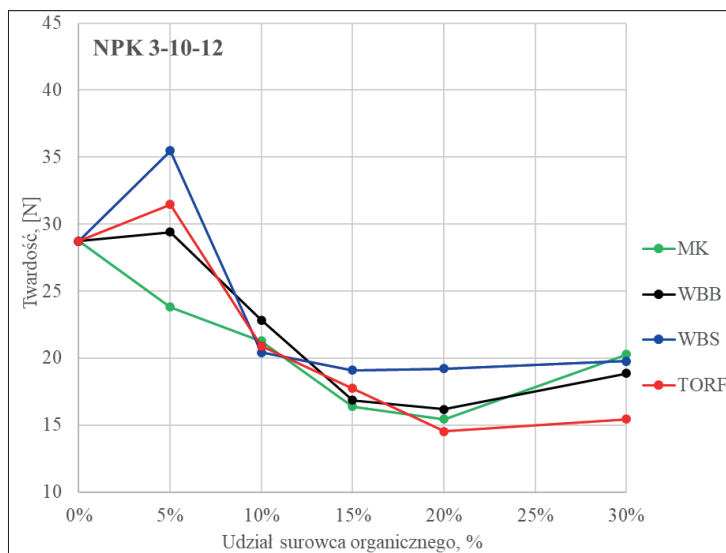
Otrzymane materiały nawozowe poddano badaniom twardości (wytrzymałości statycznej) i ścieralności (wytrzymałości dynamicznej). Na podstawie wyników badań sporządzono zależności wpływu zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 4-18-23, NPK 5-10-20 oraz NPK 3-10-12 i przedstawiono odpowiednio na rys. 11–13.



Rys. 11. Wpływ zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 4-18-23



Rys. 12. Wpływ zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 5-10-20



Rys. 13. Wpływ zawartości dodatków organicznych na twardość formułacji NPK 3-10-12

Granulowane nawozy mineralne są materiałami kruchymi i mogą łatwo ulegać zniszczeniu na skutek działania sił zewnętrznych. Granule nawozowe są porowate, zawierają różne stałe, krystaliczne związki chemiczne z wieloma wadami, przemieszczeniami i krawędziami kryształów [35, 36]. Jakąkolwiek nieciągłość w masie granulki nawozowej należy traktować jako wadę i przyczynę potencjalnego wzrostu naprężeń. Uszkodzenie mechaniczne granulki nawozu, będące konsekwencją jej kruchego charakteru, wynika z pęknięcia na skutek gwałtownego wzrostu krytycznej wady materiału pod wpływem naprężeń rozciągających wywołanych w jego masie.

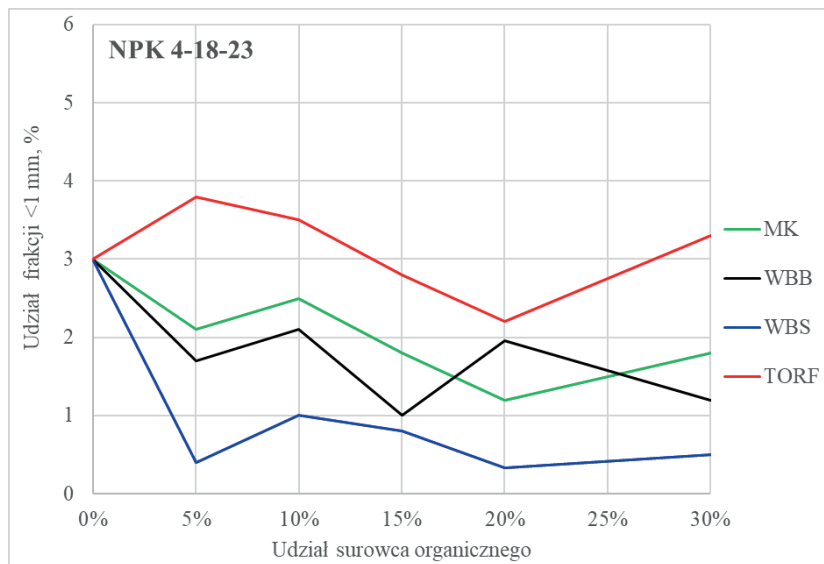
W przypadku formułacji nawozowych, które nie zawierały dodatkowej substancji organicznej, największą wartość twardości (41 N) wyznaczono dla NPK 5-10-20 (rys. 12), a najmniejszą (28 N) dla NPK 3-10-12 (rys. 13), co jest zrozumiałe, gdyż materiały nawozowe zawierające superfosfat pojedynczy charakteryzują się niższą wytrzymałością statyczną. Uzyskane wytrzymałości na zgniatanie (41 N i 28 N) odpowiadają ciśnieniu 4,1 kg/granulkę oraz 2,8 kg/granulkę i są porównywalne z danymi literaturowymi dla różnych granulowanych związków nawozowych: mocznika – 1,5–3,5 kg/granulkę, superfosfatu potrójnego (TSP) – 1,5–3,0 kg/granulkę, fosforanu monoamonowego (MAP) – 2–3 kg/granulkę czy siarczanu amonu – 1,5–2,5 kg/granulkę [37]. Z doświadczenia przemysłowego (GA ZCh „Police” SA) również wynika, że wartość 2 kg/granulkę jest akceptowalnym poziomem twardości produkowanych granul nawozowych.

Wraz ze wzrostem zawartości dodatków organicznych wytrzymałość statyczna wszystkich formułacji nawozowych systematycznie zmniejszała się, by dla maksymalnego udziału dodatku (30%) osiągnąć wartości 15–20 N (1,5–2,0 kg/granulkę), co jest jeszcze porównywalne z przedstawionymi wyżej danymi literaturowymi, choć niekoniecznie akceptowalne w kontekście technologicznym.

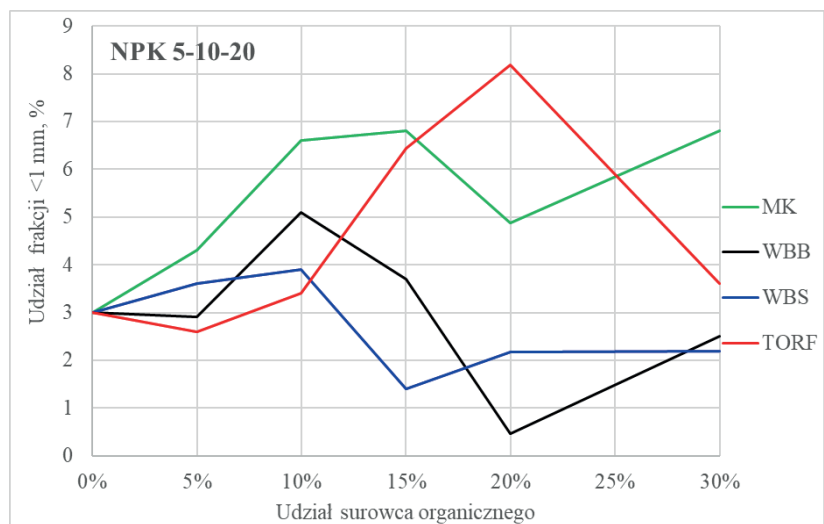
Na podstawie wyników badań sporządzono zależności wpływu zawartości dodatków organicznych na wytrzymałość dynamiczną formułacji NPK 4-18-23, NPK 5-10-20 oraz NPK 3-10-12 i przedstawiono odpowiednio na rys. 14–16.

Wytrzymałość dynamiczna (ścieralność) jest podatnością materiału na zmniejszanie swojej objętości i masy pod wpływem działania sił ścierających. Wpływ na ścieralność ma zarówno struktura materiału, jak i jego wytrzymałość statyczna (twardość) oraz elastyczność. Nawozy granulowane są materiałami sypkimi i podlegają badaniom ścieralności. Obroty bębna, w którym wykonano pomiary ścieralności badanych materiałów nawozowych, wraz z przemieszczającymi się stalowymi kulami imitują i intensyfikują procesy, jakie zachodzą podczas operacji transportowo-przeładunkowych nawozu, gdzie w wyniku zderzeń niesprężystych i sił tarcia dochodzi do ścierania wierzchniej warstwy materiału i powstawania pyłu. Miarą ścieralności badanych formułacji nawozowych była zawartość frakcji <1 mm.

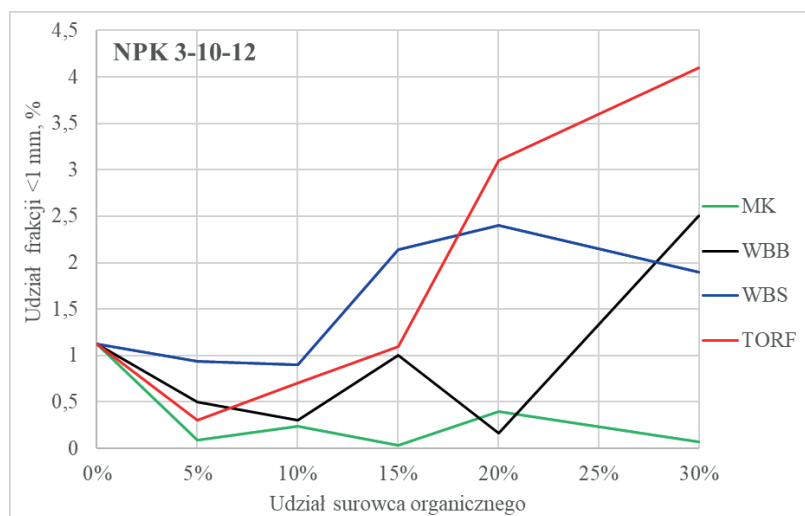
Wpływ materiałów organicznych na proces wytwarzania i właściwości granulowanych nawozów wieloskładnikowych



Rys. 14. Wpływ zawartości dodatków organicznych na ścieralność formułacji NPK 4-18-23



Rys. 15. Wpływ zawartości dodatków organicznych na ścieralność formułacji NPK 5-10-20



Rys. 16. Wpływ zawartości dodatków organicznych na ścieralność formułacji NPK 3-10-12

Zwiększanie ilości torfu wprowadzanego do formulacji NPK 4-18-23 nie wpływało w istotny sposób na wytrzymałość dynamiczną nawozu (rys. 14). Zauważalny jest natomiast niewielki wpływ na poprawę tej własności (zmniejszający się udział frakcji <1 mm) przy zwiększaniu udziału MK i WBB. Otrzymane wyniki wskazują również na znaczny wpływ zwiększającego się udziału WBS na poprawę wytrzymałości dynamicznej granul. Po dodaniu 5% WBS ścieralność materiału, wyrażona procentowym udziałem frakcji <1 mm, spada do 0,4% i utrzymuje się przy dalszym wzroście udziału WBS na średnim poziomie ok. 0,6%. Otrzymane wyniki sugerują, że dodatek WBS do formulacji NPK 4-18-23 poprawia wytrzymałość dynamiczną granul nawozowych.

W przypadku formulacji NPK 5-10-20 wzrastająca ilość MK i WBB wpływała negatywnie na wytrzymałość dynamiczną nawozu (zwiększający się udział frakcji <1 mm) (rys. 15). Natomiast dodatek WBS i WBB nie wpływał w istotny sposób na ścieralność nawozu.

W przypadku formulacji NPK 3-10-12 istotny wpływ na wytrzymałość dynamiczną tego materiału nawozowego miał dodatek WBS oraz torfu (rys. 16). Tendencje badanych nawozów do ścierania rosną wraz ze wzrostem udziału wymienionych dodatków. Wprowadzenie początkowych ilości WBB (5–20%) nie wpływało istotnie na zmianę wytrzymałości granul nawozu na ścieranie. Dopiero przy wzroście udziału WBB do 30% odnotowano spadek wytrzymałości dynamicznej materiału nawozowego, wyrażony procentowym udziałem frakcji <1 mm wynoszącym 2,5%. Z kolei dodatek MK poprawiał nieznacznie wytrzymałość dynamiczną formulacji NPK 3-10-12 (rys. 16), która wraz ze wzrostem MK utrzymywała się na dosyć niskim poziomie ok. 0,6%.

## WNIOSKI

Wszystkie składniki organiczne zastosowane w przeprowadzonych eksperymentach granulacji istotnie wpływają na właściwości uzyskanych granulatów nawozowych. Na podstawie analizy granulometrycznej stwierdzono, że materiał kompostowy i torf nie są korzystnymi dodatkami, gdyż w największym stopniu promują tworzenie podziarna (degradacja procesu granulacji), natomiast najbardziej korzystnym dodatkiem jest węgiel brunatny z kopalni Sieniawa, który w najmniejszym stopniu promuje podziarno i nadziarno, a w największym stopniu sprzyja tworzeniu frakcji właściwej.

Nie zaobserwowano wpływu ilości dodatków organicznych na udział makroelementów w poszczególnych formulacjach, natomiast wraz ze wzrostem ilości dodatków z oczywistych powodów wzrastał udział węgla całkowitego w wytworzonych materiałach nawozowych.

Wszystkie dodatki organiczne wprowadzane do nawozów niekorzystnie wpływały na ich twardość, powodując znaczne osłabianie struktury granulatu nawozowego.

Dodatek materiału kompostowego znacznie zmniejszał wytrzymałość dynamiczną nawozu NPK 5-10-20, a najmniejszy wpływ miał na tendencję do ścierania nawozu NPK 3-10-12. Udział torfu wpływał na osłabienie wytrzymałości dynamicznej wszystkich wytworzonych formuł nawozowych. Wpływ węgla brunatnego z kopalni Bełchatów i kopalni Sieniawa na tendencję granulatów nawozowych do ścierania był dużo mniejszy.

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych eksperymentów, stwierdzono, że najbardziej perspektywnym dodatkiem do nawozów organiczno-mineralnych może być węgiel brunatny Sieniawa.

## LITERATURA

- [1] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, Rozporządzenie (WE) nr 2003/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 13 października 2003 r. w sprawie nawozów, Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, UE L310.2003.

- [2] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, zmieniające rozporządzenia (WE) nr 1069/2009 i (WE) nr 1107/2009 oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 2003/2003, UE 05.06.2019.
- [3] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1069/2009 z dnia 21 października 2009 r. określające przepisy sanitarne dotyczące produktów ubocznych pochodzenia zwierzęcego, nieprzeznaczonych do spożycia przez ludzi, i uchylające rozporządzenie (WE) nr 1774/2002 (rozporządzenie o produktach ubocznych pochodzenia zwierzęcego), UE 21.10.2009.
- [4] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1107/2009 z dnia 21 października 2009 r. dotyczące wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin i uchylające dyrektywy Rady 79/117/EWG i 91/414/EWG, UE 21.10.2009.
- [5] Pikuła D. Praktyki zapobiegające stratom węgla organicznego z gleby. Stud. Rap. IUNG-PIB 2019, 59(13), 77–91.
- [6] Pikuła D. Rola substancji humusowych oraz innowacyjne produkty zwiększające ich zawartość w glebie. Stud. Rap. IUNG-PIB 2019, 48(2), 81–93.
- [7] Maciejewska A. Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1998.
- [8] Kwiatkowska-Malina J. Analiza struktury substancji humusowych gleb po wprowadzeniu węgla brunatnego na podstawie widm fluorescencyjnych. Inż. Ochr. Śr. 2011, 14(3), 197–208.
- [9] Maciejewska A. Ekologiczne aspekty nawozu organiczno-mineralnego wytworzonego z węgla brunatnego. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1993, 411, 311–318.
- [10] Maciejewska A. Ekologiczne aspekty wykorzystania węgla brunatnego do poprawy właściwości gleb piaszczystych użytkowanych rolniczo. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1995, 422, 67–74.
- [11] Maciejewska A., Kwiatkowska J. Wpływ nawozu otrzymanego z węgla brunatnego na właściwości fizykochemiczne gleby. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1998, 455, 9–16.
- [12] Maciejewska A., Kwiatkowska J. Wpływ nawozu organiczno-mineralnego na właściwości powietrzno-wodne gleby. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1998, 455, 17–22.
- [13] Mazur T., Wojtas T., Mazur Z. Rolnicza wartość nawozów organiczno-mineralnych produkowanych na bazie węgla brunatnego. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1998, 455, 141–147.
- [14] Kalembasa S., Fengler S. Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu. Wydaw. Wyższej Szkoły Pedagogicznej, 1992.
- [15] Kalembasa S., Tengler S. Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska. Wydaw. Akademii Pedagogicznej, 2004.
- [16] Maciejewska A., Kwiatkowska J. Properties of brown coal and its usability for improvement of soil structure. Humic Subst. Ecosyst. 2005, 6, 115–117.
- [17] Kwiatkowska J. Ocena możliwości wykorzystania węgla brunatnego jako efektywnego źródła materii organicznej. Inż. Ochr. Śr. 2007, 10(1), 71–85.
- [18] Kwiatkowska-Malina J. Analiza substancji humusowych gleb po wprowadzeniu węgla brunatnego. Pr. Nauk. Politech. Warsz. Geodezja 2009, 45, 3–151.
- [19] Możliwość wykorzystania węgla brunatnego do stosowania w rolnictwie ekologicznym. EkoTechProdukt Newsletter 2013, 16.
- [20] Lekan S. Wpływ dużych dawek torfu i miału węgla brunatnego na właściwości gleb piaszczystych i plonowanie roślin. IUNG, 1989.
- [21] Skłodowski P., Maciejewska A. Właściwości materii organicznej gleb po agromelioracji nawozem organiczno-mineralnym. Zesz. Probl. Post. Nauk Rolniczych 1993, 409, 203–208.
- [22] Wiater J. Wpływ nawożenia organiczno-mineralnego na bilans węgla organicznego. Folia Pomer. Univ. Technol. Stetin., Agric., Aliment., Pisc., Zootech. 2000, 84, 515–520.

- [23] Pranagal J. Wpływ systemu uprawy na zawartość węgla organicznego w glebie. *Ann. UMCS* 2004, Sec. E 59(1), 1–10.
- [24] Puła J., Łabza T. Wpływ nawożenia organicznego na zawartość i skład frakcyjny związków próchnicznych gleby lekkiej. *Annales UMCS* 2004, Sec. E 59(4), 1513–1519.
- [25] Dębska B., Długosz J., Piotrowska-Długosz A., Banach-Szott M. The impact of a bio-fertilizer on the soil organic matter status and carbon sequestration – results from a field-scale study. *J. Soils Sediments* 2016, 16, 2335–2343.
- [26] Górecki H., Hoffmann K., Hoffmann J., Szykklarz B. Badania nad wpływem dodatku węgla brunatnego na poprawę właściwości fizykochemicznych gleby i podłoży. *Chem. Inż. Ekol.* 2000, 7(5), 439–445.
- [27] Hoffmann K., Hoffmann J. The utilization of peat, lignite and industrial wastes in the production of mineral-organic fertilizers. *Am. J. Agric. Biol. Sci.* 2007, 2(4), 254–259.
- [28] Hoffmann K., Huculak-Mączka M. Evaluation of concentration of humic substances in selected raw materials and wastes. *Ecol. Chem. Eng. A* 2011, 18(11), 1407–1415.
- [29] Hoffmann K., Huculak-Mączka H. The utilization possibility of waste lignite as a raw material in the process of obtaining humic acids preparations. *Pol. J. Chem. Tech.* 2012, 14, 1–6.
- [30] Huculak-Mączka M., Hoffmann J., Hoffmann K. Evaluation of the possibilities of using humic acids obtained from lignite in the production of commercial fertilizers. *J. Soils Sediments* 2018, 18, 2868–2880.
- [31] PN-88/C-87015: Nawozy sztuczne – Metody badań zawartości fosforanów. 1988.
- [32] Malinowski P., Kołosowski M., Biskupski A. Wybrane problemy jakości produkcji granulatów nawozowych. <http://www.ptzp.org.pl/files/konferencje> (dostęp: 22.06.2022).
- [33] PN-EN 1235:1999: Nawozy stałe – Badanie uziarnienia metodą sitową. 1999.
- [34] PN-C-87030-07:1987: Nawozy sztuczne ogrodnicze – Oznaczanie pH. 1987.
- [35] Kelbaliyev G.I., Samedli V.M., Samedov M.M., Kasimova R.K. Experimental study and calculation of the effect of intensifying additives on the strength of superphosphate granules. *Russ. J. Appl. Chem.* 2013, 86, 1478–1482.
- [36] Nie X., Besant R.W., Evitts R.W. An experimental study of moisture uptake and transport in a bed of urea particles. *Granul. Matter* 2008, 10, 301–308.
- [37] Clayton W.E. Physical properties of fertilizers, w: *Modern techniques in fertilizer distribution and handling*. International Fertilizer Development Center, 1995.



# WPŁYW TYPU I CZĘSTOŚCI OBROTÓW MIESZADŁA NA ROZMIAR STREFY INTENSYWNEGO MIESZANIA GENEROWANEJ PODCZAS PRZEPLÝWU MIKROŻELI

Kleopatra MAJEWSKA, Anna STORY

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

## WSTĘP

Celem procesu mieszania jest uzyskanie określonego poziomu jednorodności układu. Mieszanie może zachodzić samorzutnie na drodze dyfuzji. W praktyce przemysłowej w celu efektywnego wytwarzania produktu proces mieszania jest intensyfikowany z użyciem różnych metod. Jedną z najczęściej stosowanych metod intensyfikacji procesu mieszania jest dostarczenie do układu energii z zewnątrz. Proces taki realizowany jest w mieszalnikach mechanicznych, czyli zbiornikach wyposażonych w obrotowe mieszadła mechaniczne. Obracające się mieszadło przekazuje swoją energię do mieszanego medium, wywołując jednocześnie jego cyrkulację, która z kolei ma kluczowy wpływ na intensyfikację procesu mieszania. Bardzo dynamiczny rozwój przemysłu pokazał, że wiele przetwarzanych płynów wykazuje złożone właściwości reologiczne, które przeciwdziałają rozprzestrzenianiu się pętli cyrkulacyjnych wewnątrz mieszalnika, a tym samym znacząco obniżają zdolność ich mieszania. Takimi płynami są ciecze nienewtonowskie, których współczynnik lepkości nie jest stały, lecz zależy od szybkości ścinania, a niekiedy także od czasu jego trwania.

Najliczniejszą grupę płynów nienewtonowskich stanowią płyny rozrzedzane ścinaniem, których lepkość maleje wraz ze wzrostem szybkości ścinania. Ponadto płyny te mogą wykazywać granicę płynięcia, czyli graniczną wartość naprężenia stycznego potrzebną do wywołania przepływu płynu [1]. Takie płyny można opisać za pomocą modelu reologicznego Herschela–Bulkleya (H-B), który łączy ze sobą istnienie granicy płynięcia płynu z modelem potęgowym Ostwalda de Waele'a oraz jest wyrażony równaniem:

$$\tau = \tau_y + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

gdzie:  $\tau$  – naprężenie styczne [Pa];  $\tau_y$  – granica płynięcia [Pa];  $\dot{\gamma}$  – szybkość ścinania [ $s^{-1}$ ];  $K$  – współczynnik konsystencji [ $Pa \cdot s^n$ ];  $n$  – indeks płynięcia.

Wśród płynów rozrzedzanych ścinaniem z granicą płynięcia, nazywanych też nieliniowymi płynami plastycznolepkimi [1], wyróżnić można pasty, kremy, krew, ropę naftową, produkty spożywcze czy mikrozele o ściśle określonych stężeniach i wartościach pH. Mikrozelami nazywa się zawiesiny usieciowanych cząstek polimerów o koloidalnych rozmiarach, równomiernie rozproszonych i pęczniejących w rozpuszczalniku [2]. Poziom pęcznienia mikrozele może się zmieniać pod wpływem zmian wartości siły jonowej, temperatury czy pH. Ze względu na usieciowanie mikrozele nie rozpuszczają się w wodzie ani nie tworzą rozтворów, dlatego mogą być traktowane jako zawiesiny koloidalne. Mikrozele mają szeroki zakres zastosowań. Poprzez dobór metody syntezy, gęstości usieciowania lub stężenia ich właściwości można modyfikować i tym samym dostosowywać do konkretnego celu, co umożliwia ich nowatorskie zastosowanie w różnych dziedzinach [3]. Ze względu na łatwość sterowania właściwościami oraz transparentność mikrozele są chętnie wykorzystywane w badaniach naukowych, w szczególności podczas badań doświadczalnych realizowanych z użyciem technik optycznych.

Mechaniczne mieszanie cieczy rozrzedzanych ścinaniem z granicą płynięcia stanowi znaczące wyzwanie, ponieważ ich złożona reologia przyczynia się do generowania stref intensywnego mieszania (tzw. kawern

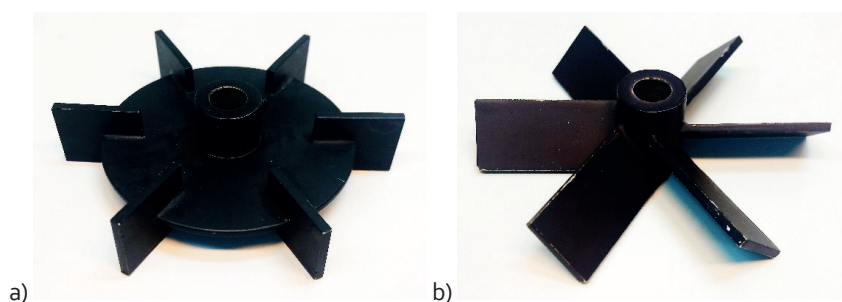
cieczy) w obszarze mieszadła i jego otoczeniu, podczas gdy w pozostałej objętości mieszalnika można zaobserwować prawie całkowitą stagnację cieczy [4]. Zjawisko to negatywnie wpływa na proces mieszania, ponieważ uniemożliwia osiągnięcie wymaganego poziomu jednorodności. Eliminacja obszarów, gdzie prędkość jest bliska zeru, wymaga doboru odpowiednich warunków procesu mieszania, tj. geometrii mieszalnika, typu mieszadła oraz jego prędkości obrotowej.

Opublikowane prace obejmujące tematykę generowania kawern cieczy w mieszalnikach są skupione na analizie pojedynczych mieszadeł i bardzo często prowadzą do uzyskania modeli empirycznych określających średnicę strefy intensywnego mieszania. Nie znaleziono pracy, która by przedstawiała studium porównawcze rozmiarów kawern cieczy generowanych przez mieszadła różnych typów, skorelowanych ze stycznymi i osiowymi siłami generowanymi przez te mieszadła. Dlatego w ramach podjętych badań postanowiono zbadać wpływ typu i częstości obrotów mieszadła mechanicznego na rozmiar strefy intensywnego mieszania cieczy plastycznolepkiej. Do badań wybrano dwa mieszadła wytwarzające inną cyrkulację cieczy w mieszalniku. Pierwszym mieszadłem była turbina Rushtona (TR), wytwarzająca głównie promieniową cyrkulację cieczy w mieszalniku, drugim natomiast było mieszadło z sześcioma łopatkami pochylonymi pod kątem  $45^\circ$  (PBT), generujące mieszaną, promieniowo-osiową cyrkulację cieczy. Testowaną cieczą był mikrożel przygotowany na bazie karbomeru, Carbopolu Ultrez 30 (CU30, Lubrizol) o stężeniu masowym 0,2% i  $\text{pH} = 5,0$ .

## METODYKA BADAŃ

### Geometria mieszalnika

Badany układ stanowił cylindryczny mieszalnik z płaskim dnem o średnicy  $T = 0,190$  m, wyposażony w jedno z dwóch testowanych mieszadeł, turbinę Rushtona lub mieszadło turbinowe z sześcioma pochylonymi łopatkami (rys. 1), oba o średnicy  $D = 0,074$  m.



Rys. 1. Testowane mieszadła: a) turbina Rushtona, b) mieszadło turbinowe z sześcioma łopatkami pochylonymi pod kątem  $45^\circ$

Mieszadło umieszczone było w zbiorniku mieszalnika centrycznie na wysokości  $z = 0,45T$ . Częstość obrotów mieszadła zmieniała się w zakresie  $N = 1\text{--}15\text{ s}^{-1}$ , z krokiem co  $1\text{ s}^{-1}$ . Mieszalnik wypełniony był cieczą do poziomu  $H = T$ .

### Przygotowanie i właściwości reologiczne cieczy

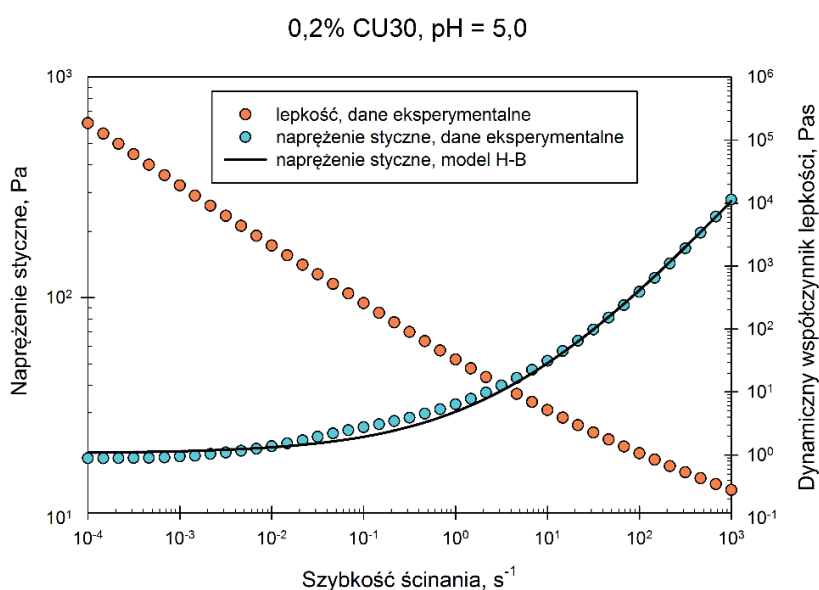
Badaną cieczą stanowił transparentny mikrożel Carbopol Ultrez 30 o stężeniu masowym 0,2% i  $\text{pH} = 5,0$ . Przygotowanie mikrożelu składało się z trzech etapów. W etapie pierwszym przygotowano wodną zawiesinę CU30 o stężeniu masowym 0,2%, stosując elektroniczny napęd mieszadła (IKA, Eurostar power control-visc; IKA-Werke GmbH&Co. KG, Staufen, Niemcy) z mechanicznym mieszadłem, odpowiednio TR lub PBT, w zależności od badanego układu. Mieszadło obracało się z częstością obrotów  $5\text{ s}^{-1}$  przez co najmniej 3 h w celu równomiernego rozproszenia proszku polimeru w wodzie destylowanej. Przygotowana w ten sposób zawiesina charakteryzowała się niskimi właściwościami nienewtonowskimi oraz wartością  $\text{pH} = 3,4$ .

W kolejnym etapie zawieszinę stopniowo neutralizowano, używając małych porcji (0,1 ml) 1M wodorotlenku sodu (NaOH), aż do otrzymania wartości pH równej 5,0. Mikrożel po neutralizacji charakteryzował się wysoką lepkością oraz był transparentny, dzięki czemu do wizualizacji kawern cieczy możliwe było zastosowanie optycznej techniki badawczej. W trakcie procesu zobojętniania ciecz w mieszalniku mieszano przez co najmniej 5 h przy jednoczesnym zwiększaniu częstości obrotów mieszadła, aż do osiągnięcia wartości  $15 \text{ s}^{-1}$ . Ponadto w celu uzyskania jak najlepszego wymieszania cieczy położenie mieszadła było kilkakrotnie zmieniane, zarówno wzdłuż wysokości mieszalnika, jak i w płaszczyźnie przekroju poprzecznego. Zmiany wartości pH monitorowano za pomocą pH-metru GLP 22+ (Crison) wyposażonego w sondę 5021T przeznaczoną do próbek lepkich. Sonda była stale zanurzona w przygotowywanej cieczy, co pozwalało na ciągły pomiar pH. Wartość pH uznawano za stabilną, gdy nie zmieniała się o 0,01 w ciągu 10 min. Po ustabilizowaniu się pH na pożądanym poziomie położenie sondy było zmieniane w celu weryfikacji, czy wartość pH jest stała w całej objętości przygotowanego mikrożelu.

Ostatnim etapem przygotowania cieczy do badań reologicznych było umieszczenie mikrożelu w komorze niskociśnieniowej (ok. 60 mbar). Proces ten miał na celu pozbycie się ewentualnych pęcherzyków powietrza zatrzymanych w płynie, które mogłyby znacząco obniżyć rzeczywistą lepkość mikrożelu. Pomiarы charakterystyki reologicznej wykonano ok. 24 h po przygotowaniu płynu.

Krzywa płynięcia mikrożelu, czyli wykres naprężenia stycznego w funkcji szybkości ścinania, oraz krzywa lepkości, czyli wykres lepkości w funkcji szybkości ścinania – zmierzone zostały z zastosowaniem metodyki opisanej w literaturze [5] za pomocą reometru rotacyjnego MCR 102 (Anton Paar) wyposażonego w układ pomiarowy typu płytko–stożek. Użyty w pomiarach stożek (CP50-1/S) miał średnicę 50 mm, kąt pochyleń 0,994° oraz piaskowaną powierzchnię. Płytko i stożek charakteryzowały się chropowatością 4–7  $\mu\text{m}$ , dzięki czemu w trakcie pomiarów możliwe było uniknięcie poślizgu próbki na powierzchniach, szczególnie przy niskich wartościach szybkości ścinania. Ponadto reometr był wyposażony w moduł temperaturowy Peltiera, co umożliwiło szybkie ustalenie i utrzymanie temperatury badanej próbki na stałym poziomie, wynoszącym  $T = 20,5^\circ\text{C}$ . Dodatkowo układ pomiarowy był otoczony komorą nawilżającą wypełnioną ciepłą wodą, której celem było zapobieganie odparowaniu próbki podczas pomiarów.

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów próbka mikrożelu była wstępnie ścinana przez 1 min, a następnie pozostawiana na 5 min w celu usunięcia powstałych naprężeń. Pomiarы właściwości reologicznych prowadzono dla logarytmicznie wzrastającego szerokiego zakresu szybkości ścinania,  $\dot{\gamma} = 10^{-4} - 10^3 \text{ s}^{-1}$ , stosując sześć punktów pomiarowych na każdą dekadę. Wyniki pomiarów reologicznych zaprezentowano na rys. 2.



Rys. 2. Krzywa płynięcia mikrożelu

Analizując dane z pomiarów reologicznych przedstawione na rys. 2, stwierdzono, że w badanym zakresie szybkości ścinania lepkość mikrożelu CU30 o stężeniu masowym 0,2% i pH = 5,0 zmieniała się w zakresie  $1,85 \cdot 10^5$ – $2,78 \cdot 10^{-1}$  Pa·s, odpowiednio dla minimalnych i maksymalnych wartości szybkości ścinania. Wartość dynamicznego współczynnika lepkości malała wraz ze wzrostem  $\dot{\gamma}$ , co potwierdza, że badany mikrożel jest cieczą rozrzedzaną ścinaniem. Z kolei krzywa płynięcia dla najmniejszych badanych wartości nie przecina początku układu współrzędnych, co jednoznacznie wskazuje na istnienie granicy płynięcia.

Dane z pomiarów reologicznych zaimportowano następnie do programu SigmaPlot, gdzie z użyciem opcji dopasowania krzywej do trójparametrowego modelu potęgowego wyznaczono wartości parametrów reologicznych modelu H-B. Zostały one przedstawione w tabeli 1 razem z błędem standardowym  $\sigma$  i współczynnikiem dopasowania modelu  $R^2$ . Wyznaczona w ten sposób wartość granicy płynięcia wynosi 20,5 Pa.

Tabela 1. Właściwości reologiczne mikrożelu CU30 o stężeniu masowym 0,2% i pH = 5,0

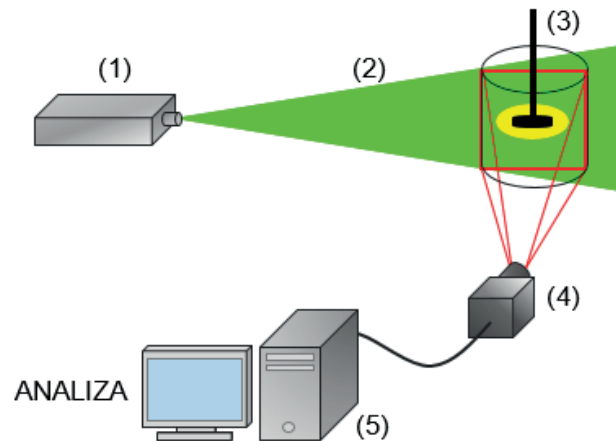
$\tau_y$ , Pa		$K$ , Pa·s <sup>n</sup>		$n$		$R^2$
wartość	$\sigma$	wartość	$\sigma$	wartość	$\sigma$	
20,50	0,383	10,25	0,288	0,465	0,0043	0,9992

### Technika pomiarowa

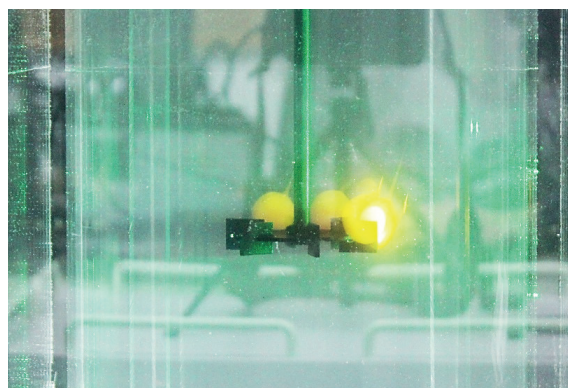
Pomiary wielkości kawern przeprowadzono za pomocą nieinwazyjnej techniki płaszczyznowej laserowo indukowanej fluorescencji (PLIF) z wykorzystaniem metodyki opisanej w literaturze [6]. Schemat układu pomiarowego stosowanego w metodzie PLIF przedstawiono na rys. 3. Technika ta wymaga użycia laserowego źródła światła (1) w postaci płaszczyzny, tzw. noża świetlnego (2), i wykorzystuje właściwość fluorescencji niektórych substancji polegającą na emisji światła o długości fali większej niż długość fali światła laserowego. Oświetlona światłem laserowym ciecz zawierająca znacznik (3) zaczyna świecić, dostarczając w ten sposób bezpośredniej informacji na temat rozproszenia substancji znacznikowej w cieczy. Dzięki zastosowaniu światła laserowego w postaci noża świetlnego dane w pomiarach PLIF mogą być zbierane jednocześnie na całej oświetlanej płaszczyźnie, co pozwala na bardzo szybkie uzyskanie informacji o polu przepływu. Metoda pomiarowa PLIF jest techniką optyczną, aby zatem możliwe było jej zastosowanie, badane medium oraz aparat muszą być transparentne. Dodatkowo, jeśli ściany aparatu są zakrzywione, co ma miejsce w przypadku cylindrycznego mieszalnika, należy go umieścić w ortogonalnej obudowie wypełnionej wodą, tzw. płaszczu wodnym, w celu uniknięcia zniekształceń optycznych. W trakcie pomiarów PLIF prostopadle do płaszczyzny noża świetlnego ustawiony jest aparat (4), którym wykonywane są zdjęcia płaszczyzny pomiarowej oświetlonej światłem laserowym. Wykonane przez aparat zdjęcia ukazujące ruch płynu są następnie przesyłane do komputera, gdzie następuje ich analiza z użyciem dedykowanego oprogramowania (5).

W podjętych badaniach w celu wizualizacji kawern w badanej cieczy jako źródła światła użyto liniowego lasera zielonego o mocy wyjściowej 100 mW i długości fali 520 nm. Płaszczyzna światła przechodziła pionowo przez środek mieszalnika, przecinając jego oś. Jako pasywny znacznik barwnikowy zastosowano badany mikrożel CU30 z niewielkim dodatkiem rodaminu 6G, w ilości 5 mg/l mikrożelu. Doświadczalnie stwierdzono, że taka ilość barwnika nie wpłynęła znacząco na właściwości reologiczne badanej cieczy. Przed rozpoczęciem pomiarów przygotowany znacznik barwnikowy w ilości 20 ml wstrzykiwano do wnętrza badanej cieczy w pobliżu mieszadła (pomiędzy jego łopatkami, rys. 4) za pomocą długiej igły. Następnie uruchamiano mieszadło z żądaną częstością obrotów. Po osiągnięciu stanu równomiernego rozprowadzenia barwnika i ustabilizowaniu rozmiarów strefy intensywnego mieszania cieczy mieszadło zatrzymywano i wykonywano zdjęcie przy użyciu aparatu Canon EOS 1200D. Po wykonaniu zdjęcia mieszadło uruchamiano ponownie z większą częstością obrotów. Przed każdym kolejnym pomiarem do badanego

mikrożelu dodawano nową porcję 10 ml znacznika. W celu dobrego uwidocznienia barwnika rozproszanego w kawernie cieczy zdjęcia wykonywano w ciemności.



Rys. 3. Schemat systemu do pomiarów techniką PLIF: 1 – laser, 2 – nóż świetlny, 3 – badany układ z dodatkiem znacznika, 4 – aparat cyfrowy, 5 – komputer wraz z oprogramowaniem



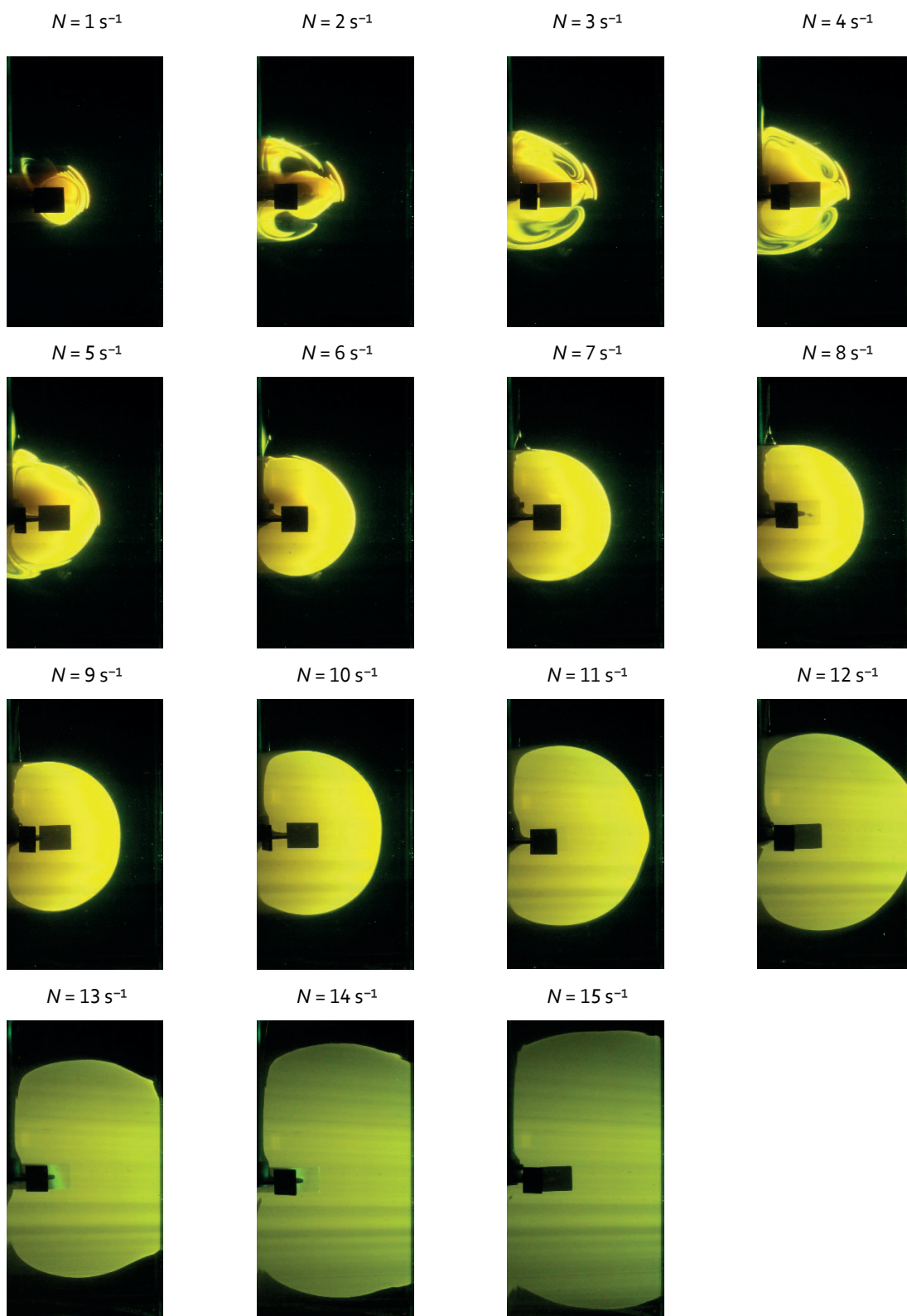
Rys. 4. Barwnik dozowany pomiędzy łopatkami mieszadła TR. Zdjęcie wykonane przed rozpoczęciem pomiarów

W celu uchwycenia na wykonywanych zdjęciach maksymalnego rozmiaru kawerny cieczy pionowa płaszczyzna pomiarowa przechodziła przez oś mieszalnika. W zupełnej ciemności ciecz zawierająca barwnik świeciła na kolor żółty, podczas gdy ciecz niezawierająca barwnika była niewidoczna (czarna). Po zakończeniu pomiarów PLIF uzyskane zdjęcia były przetwarzane w programie ImageJ w celu wyznaczenia średnic kawerny cieczy generowanych w mikrożelu CU30 przez dwa testowane mieszadła przy wzrastającej częstości ich obrotów. Jako średnicę kawerny przyjęto maksymalny horyzontalny dystans pomiędzy zewnętrznymi krawędziami strefy intensywnego mieszania cieczy wyznaczonymi przez rozproszony barwnik.

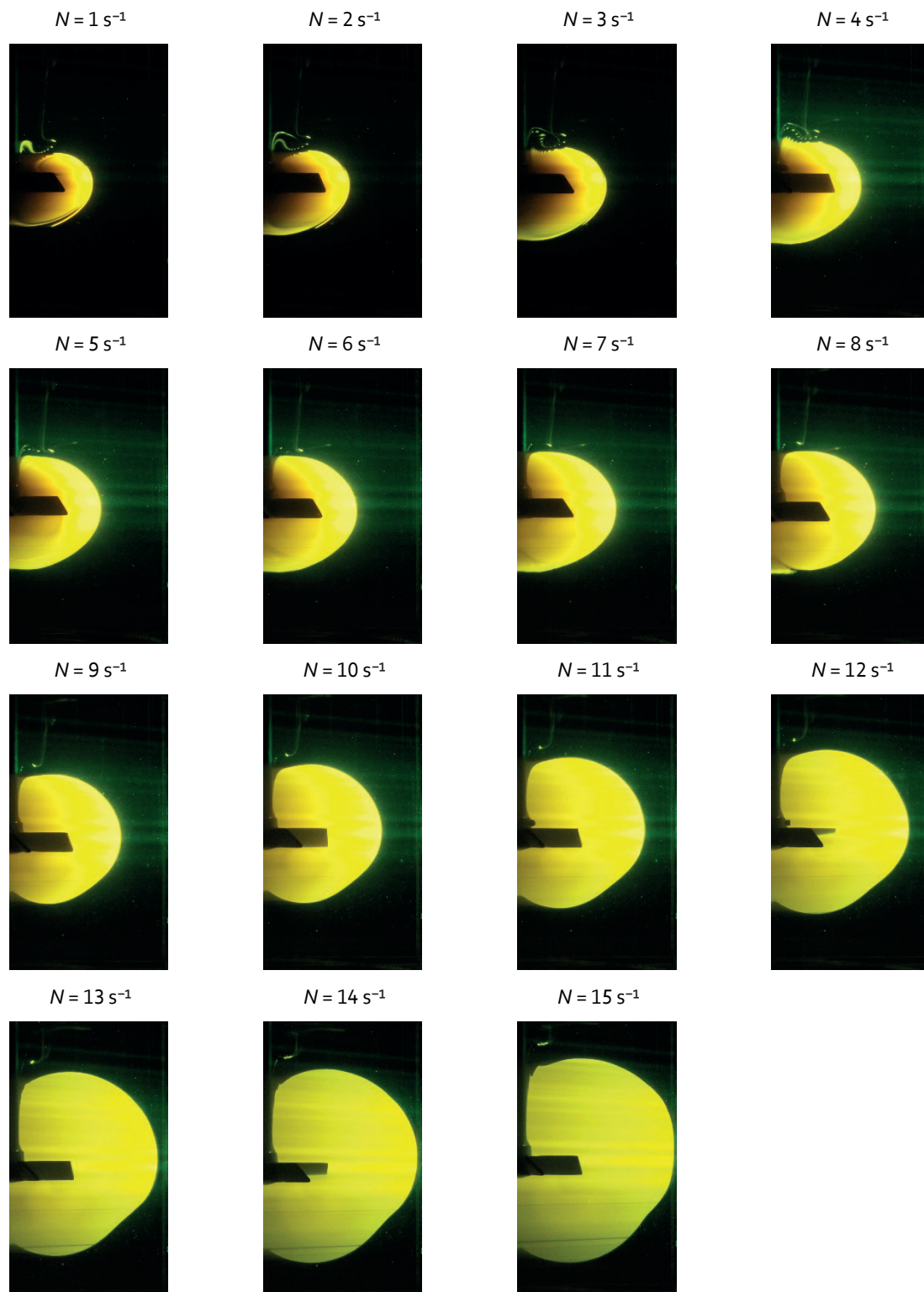
## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Graficzna prezentacja wyników uzyskanych bezpośrednio w pomiarach PLIF przedstawiona została na rys. 5 i 6, odpowiednio dla mieszadła turbinowego Rushtona oraz dla mieszadła z pochylonymi łopatkami. Z uwagi na symetrię obrotową badanych mieszalników zdjęcia uzyskane w pomiarach PLIF zaprezentowano w niniejszej pracy jedynie w postaci półpłaszczyzn, dane liczbowe średnic kawerny cieczy zamieszczono natomiast na wykresie na rys. 7.

Na podstawie zdjęć kawerny cieczy ukazanych na rys. 5 i 6 stwierdzono, że dla obu testowanych mieszadeł wraz ze wzrostem częstości obrotów mieszadła wzrastała także średnica kawerny. W przypadku mieszadła turbinowego Rushtona i niskich wartości częstości obrotów mieszadła,  $N < 5 \text{ s}^{-1}$ , barwnik nie był jednak równomiernie rozproszony w obszarze wyznaczonym jako kawerna cieczy. Z uwagi na typowo promieniową cyrkulację cieczy w mieszalniku bezpośrednio nad oraz bezpośrednio pod łopatkami mieszadła można było zaobserwować obszary niezawierające barwnika, świadczące o braku mieszania.



Rys. 5. Wyniki pomiarów PLIF realizowanych dla mieszalnika z mieszadłem turbinowym Rushtona



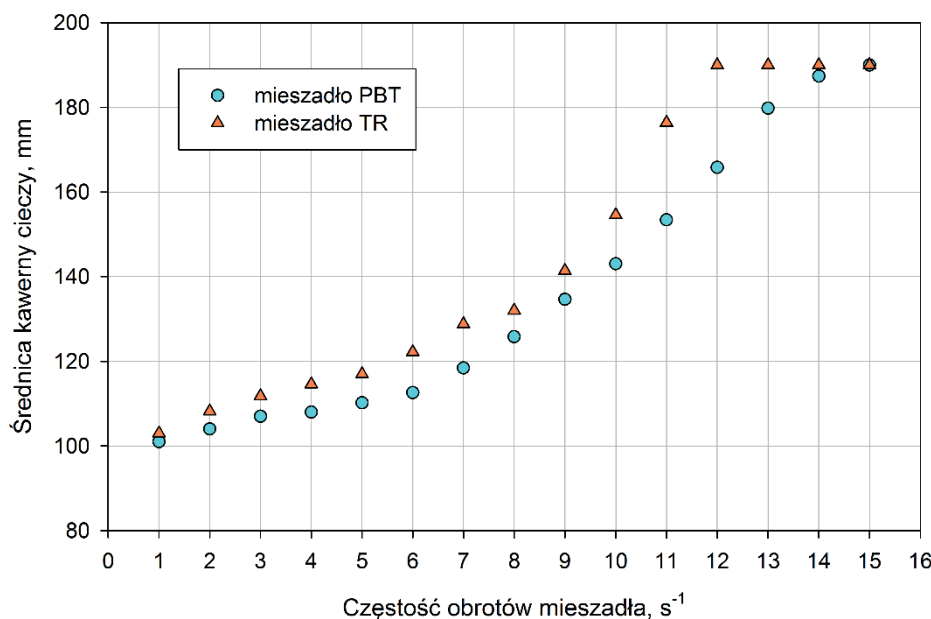
Rys. 6. Wyniki pomiarów PLIF realizowanych dla mieszalnika z mieszadłem PBT

Przy większych częstościach obrotów mieszadła TR  $N > 5 \text{ s}^{-1}$  barwnik był już równomiernie rozproszony w całej objętości kawerny cieczy. Zaobserwowano, że kawerna cieczy osiągnęła ściany mieszalnika przy częstości obrotów mieszadła wynoszącej  $N = 12 \text{ s}^{-1}$ .

W przypadku mieszadła z pochylonymi łopatkami, które generowało mieszaną, promieniowo-osiową cyrkulację cieczy w mieszalniku, barwnik był dobrze rozprowadzony w całej strefie intensywnego mieszania już dla najmniejszych testowanych częstości obrotów. Dla tego mieszadła jednak kawerna cieczy

była mniejsza, osiągnęła bowiem ścianę mieszalnika dopiero dla  $N = 15 \text{ s}^{-1}$ , czyli maksymalnej testowanej częstości obrotów.

Porównując wykresy zmian średnicy kawerny cieczy w funkcji częstości obrotów dla dwóch testowanych mieszadeł (rys. 7), stwierdzono, że w całym badanym zakresie  $N$  strefa intensywnego mieszania generowana przez mieszadło turbinowe Rushtona była większa od kawerny cieczy generowanej przez mieszadło z pochylonymi łopatkami. Początkowo, dla  $N \leq 3 \text{ s}^{-1}$ , średnica kawerny generowana przez dwa testowane mieszadła była zbliżona, różnica między nimi nie przekraczała 4,8 mm. Jednak dla większych wartości  $N$  różnica ta wzrastała od 6,2 mm aż do 24,2 mm przy częstości obrotów  $N = 12 \text{ s}^{-1}$ .



Rys. 7. Zmiany średnicy kawerny cieczy dla wzrastającej częstości obrotów mieszadła

Dodatkowo zaobserwowano, że przyrost wysokości kawerny cieczy dla wzrastającej częstości obrotów mieszadła był początkowo niewielki w przypadku obu testowanych mieszadeł. Jednak dla mieszadła turbinowego Rushtona nastąpił gwałtowny wzrost wysokości strefy intensywnego mieszania w momencie, kiedy osiągnęła ona ścianę mieszalnika, czyli dla  $N = 12 \text{ s}^{-1}$ . Dla maksymalnej testowanej częstości obrotów mieszadła TR kawerna objęła swoim zasięgiem całą średnicę mieszalnika i ok.  $0,9H$ . Dla tej samej wartości  $N$  i mieszadła PBT kawerna także osiągnęła średnicę mieszalnika, ale tylko na niewielkiej wysokości, ok.  $0,1H$ . Co więcej, maksymalna wysokość kawerny objęta niespełnia 65% wysokości mieszanej cieczy. Wobec uzyskanych wyników oraz biorąc pod uwagę fakt, że oba mieszadła miały taką samą średnicę, należy jednoznacznie stwierdzić, że spośród dwóch testowanych mieszadeł badany mikrożel o właściwościach cieczy rozrzedzanej ścinaniem z granicą płynięcia był mieszany efektywniej z użyciem mieszadła turbinowego Rushtona.

W kolejnym kroku zdecydowano się porównać wyniki uzyskane na podstawie eksperymentalnych badań prowadzonych z użyciem laserowo indukowanej fluorescencji z wynikami teoretycznymi obliczonymi z modeli empirycznych. Pierwszy z modeli został zaczerpnięty z literatury [7] i jest odpowiedni dla cieczy z granicą płynięcia w przypadku, gdy średnica kawerny jest mniejsza od średnicy mieszalnika:

$$\left(\frac{D_c}{D}\right)^3 = \left(\frac{4Po}{\pi^3}\right) \left(\frac{\rho N^2 D^2}{\tau_y}\right) \quad (2)$$

gdzie:  $D_c$  – średnica kawerny cieczy [m];  $D$  – średnica mieszadła [m];  $Po$  – liczba mocy;  $\rho$  – gęstość cieczy [ $\text{kgm}^{-3}$ ];  $N$  – częstość obrotów mieszadła [ $\text{s}^{-1}$ ];  $\tau_y$  – granica płynięcia [Pa].



Średnica kawerny w powyższym modelu wyznaczana jest na podstawie parametrów geometrycznych i procesowych, właściwości mieszanego medium oraz sił stycznych generowanych w mieszalniku, reprezentowanych przez bezwymiarową liczbę mocy. Model nie uwzględnia jednak sił osiowych generowanych przez mieszadła wytwarzające głównie osiową lub mieszaną promieniowo-osiową cyrkulację cieczy w mieszalniku, które z kolei generowane są przez jedno z testowanych mieszadeł, PBT. Dlatego zdecydowano się porównać wyniki eksperymentalne z modelem uwzględniającym także siły osiowe. Wybrano model zaproponowany w literaturze [8], modyfikując jednak bezwymiarową kawernę (lewa strona równania), aby była ona zgodna z modelem (2). Model ten ma postać:

$$\left(\frac{D_c}{D}\right)^3 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\rho N^2 D^2}{\tau_y}\right) \sqrt{N_f^2 + \left(\frac{4Po}{3\pi}\right)^2} \quad (3)$$

gdzie:  $N_f$  – bezwymiarowa liczba nacisku osiowego.

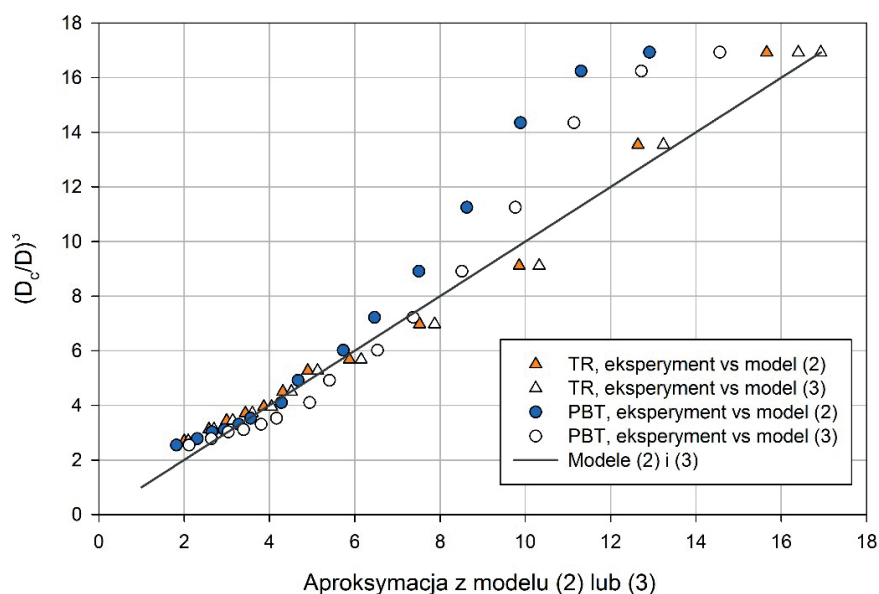
W celu wykonania obliczeń przewidywanych wielkości kawern cieczy z modeli teoretycznych niezbędne były informacje na temat sił stycznych i osiowych generowanych w testowanym mikrożelu CU30 o stężeniu masowym 0,2% i pH = 5,0 przez obracające się mieszadła TR i PBT. Metodyka pomiarów momentu obrotowego i pozornej masy mieszalnika oraz sposób obliczenia na ich podstawie odpowiednio mocy mieszania,  $P_o$ , reprezentującej siłę styczną i bezwymiarowej liczby nacisku osiowego,  $N_f$ , reprezentującej siłę osiową, zostały szczegółowo opisane w literaturze [9]. Wyniki tych obliczeń uzyskane dla mieszalników testowanych w niniejszych badaniach i wzrastającej częstości obrotów mieszadła zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Moc mieszania oraz bezwymiarowa liczba nacisku osiowego uzyskana w testowanych mieszalnikach wyposażonych w mieszadła TR lub PBT wypełnionych mikrożelem CU30 o stężeniu masowym i pH = 5,0

Moment obrotowy, $N [s^{-1}]$	$P_o$ , TR	$P_o$ , PBT	$N_f$ , PBT
1	58,19	52,90	10,82
2	18,75	16,76	3,11
3	9,68	8,57	1,60
4	6,24	5,35	1,04
5	4,50	3,81	0,77
6	3,48	2,87	0,61
7	2,91	2,54	0,50
8	2,67	2,12	0,43
9	2,70	2,06	0,38
10	2,87	1,88	0,34
11	3,04	1,80	0,32
12	3,16	1,74	0,30
13	3,25	1,70	0,29
14	3,32	1,68	0,28
15	3,41	1,67	0,28

Warto zauważyć, że tabela 2 nie zawiera informacji na temat sił osiowych generowanych przez mieszadło turbinowe Rushtona. Wynika to z faktu, że TR jako mieszadło generujące typowo promieniową cyrkulację cieczy w mieszalniku nie wywiera nacisku osiowego. A zatem bezwymiarowa liczba nacisku osiowego dla TR jest równa zero i taka też wartość została przyjęta do obliczeń przewidywanej kawerny cieczy generowanej

przez to mieszadło w przypadku stosowania modelu (3). Wyniki obliczeń teoretycznych rozmiarów kawerny cieczy otrzymane z modeli (2) i (3) w odniesieniu do eksperymentu przedstawiono w formie graficznej na rys. 8.



Rys. 8. Porównanie eksperymentalnej i teoretycznej bezwymiarowej średnicy kawerny cieczy generowanej w badanych mieszalnikach

Analizując dane przedstawione na wykresie wynikające z obliczeń modelu (2), należy stwierdzić, że model ten dobrze opisuje wzrost rozmiarów kawerny cieczy generowanej przez mieszadło turbinowe Rushtona w całym badanym zakresie częstości obrotów mieszadła. Obliczona procentowa wartość błędu względnego definiowanego równaniem:

$$\delta = \frac{\left| \left( \frac{D_c}{D} \right)_{\text{eksperyment}}^3 - \left( \frac{D_c}{D} \right)_{\text{model}}^3 \right|}{\left( \frac{D_c}{D} \right)_{\text{eksperyment}}^3} \cdot 100\% \quad (4)$$

uśredniona dla całego zakresu  $N$  wynosi w tym przypadku 7,4%. Model ten nie był jednak tak samo skuteczny w przypadku mieszadła PBT, dla którego uśredniona wartość błędu względnego wyniosła 14,2%. Zaobserwowano jednak, że średnica kawerny generowanej przez mieszadło PBT jest dobrze przewidywana za pomocą modelu (2) dla niskich wartości częstości obrotów mieszadła,  $N = 1-9 \text{ s}^{-1}$ , z wartością błędu względnego w tym zakresie  $N$  wynoszącą 8,7%. Dopiero dalszy wzrost  $N$  skutkował większymi różnicami pomiędzy wynikami eksperymentalnymi i teoretycznymi, ze średnią wartością  $\delta = 22,4\%$ . Uzyskane rozbieżności mogą wynikać z sił osiowych generowanych przez mieszadło PBT. Początkowo dla niskich wartości częstości obrotów mieszadła siły te są niewielkie. Jednak wraz ze wzrostem  $N$  nacisk osiowy generowany przez obracające się mieszadło także wzrasta, a zatem może mieć istotny wpływ na wielkość strefy intensywnego mieszania cieczy. Konsekwencją braku uwzględnienia sił osiowych w modelu (2) mogą być większe różnice między eksperymentalną i teoretyczną średnicą kawerny cieczy generowanej przez mieszadło PBT, szczególnie dla większych wartości częstości obrotów mieszadła.

W celu weryfikacji tej hipotezy wykonano analogiczne obliczenia z użyciem modelu (3), uwzględniającego zarówno styczne, jak i osiowe siły generowane w mieszalniku. Jakościowa analiza danych przedstawionych na rys. 8 wykazała, że dane eksperymentalne (punkty) zlokalizowane są bliżej linii ciągłej reprezentującej model, szczególnie dla mieszadła PBT. Ilościowa ocena zgodności wyników wykonana została, podobnie jak poprzednio, na podstawie obliczonej procentowej wartości błędu względnego uśrednionej dla całego zakresu  $N$ , która w tym przypadku wynosiła 6,2% oraz 12,1%, odpowiednio dla mieszadła TR oraz PBT. Dla

obu testowanych mieszadeł zaobserwowano zatem poprawę jakości przewidywania średnicy kawerny cieczy z użyciem modelu (3) w porównaniu z modelem (2). Na szczególną uwagę zasługuje wzrost jakości przewidywania  $D_c$  dla mieszadła PBT i  $N \geq 10 \text{ s}^{-1}$ , dla którego wartość błędu względnego zmalała z 22,4% do 13,0%. Uzyskane wyniki potwierdzają, że siły osiowe mają istotny wpływ na wielkość strefy intensywnego mieszania cieczy, a zatem nie mogą być zaniebdywane podczas analizy procesu mieszania cieczy nienewtonowskich realizowanego za pomocą mieszadeł wytwarzających głównie osiowy przepływ cieczy w mieszalniku.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach podjętych badań przeprowadzono analizę wpływu typu i częstości obrotów mieszadła na rozmiar kawerny cieczy generowanej podczas mechanicznego mieszania mikrożelu Carbopol Ultrez 30 o stężeniu masowym 0,2% i  $\text{pH} = 5,0$ , wykazującego właściwości reologiczne cieczy rozrzedzanej ścinaniem z granicą płynięcia. Badania prowadzono w mieszalniku wyposażonym w TR lub mieszadło PBT, które wytwarzają odmienną, odpowiednio promieniową lub promieniowo-osiową cyrkulację cieczy.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dla obu testowanych mieszadeł wzrost częstości obrotów mieszadła powodował wzrost średnicy kawerny cieczy. Porównując wyniki uzyskane dla TR i PBT, zaobserwowano istotny wpływ cyrkulacji wytwarzanej przez dane mieszadło na rozmiary strefy intensywnego mieszania cieczy. Stwierdzono, że badana ciecz nienewtonowska była mieszana efektywniej z użyciem mieszadła turbinowego Rushtona, gdyż strefa objęta intensywną cyrkulacją cieczy generowana przez to mieszadło była większa od tej strefy generowanej przez mieszadło z pochyłymi łopatkami w całym badanym zakresie częstości obrotów mieszadła.

Analiza porównawcza danych eksperymentalnych z modelami kawern cieczy dostępnymi w literaturze wykazała, że siły osiowe generowane przez mieszadła o charakterze osiowym mają istotny wpływ na wielkość strefy intensywnego mieszania cieczy i nie mogą być zaniebdywane podczas analizy procesów realizowanych z użyciem tych mieszadeł.

## LITERATURA

- [1] Dziubiński M., Kiljański T., Sęk J. Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Politechnika Łódzka, 2014.
- [2] Fernandez-Nieves A., Wyss H., Mattsson J., Weitz D.A. Microgel suspensions: Fundamentals and applications. Wiley-VCH, 2011.
- [3] Plamper F.A., Richtering W. Functional microgels and microgel systems. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 131–140.
- [4] Wichterle K., Wein O. Agitation of concentrated suspensions. CHISA '75, Paper B4.6. Prague, 1975.
- [5] Story A., Story G., Jaworski Z. Effect of carbomer microgel pH and concentration on the Herschel-Bulkley parameters. *Chem. Process Eng.* 2020, 41, 3, 173-182.
- [6] Story A., Jaworski Z. A new model of cavern diameter based on a validated CFD study on stirring of a highly shear-thinning fluid. *Chem. Pap.* 2017, 71, 7, 1255–1269.
- [7] Solomon J., Elson T.P., Nienow A.W., Pace G. Cavern sizes in agitated fluids with a yield stress. *Chem. Eng. Commun.* 1981, 11(1-3), 143–164.
- [8] Amanullah A., Hjorth S.A., Nienow A.W. A new mathematical model to predict cavern diameters in highly shear thinning, power law liquids using axial flow impellers. *Chem. Eng. Sci.* 1998, 53, 3, 455–469.
- [9] Story A., Story G., Jaworski, Z. Experimental and numerical investigation of axial and tangential forces in a stirred tank with yield-stress fluids. *Chem. Process Eng.* 2021, 42, 2, 173–190.

# „SŁODKIE CIECZE JONOWE” Z KATIONEM ALKILODIMETYLOGLICYNY I ANIONEM ACESULFAMU JAKO SUBSTANCJE HAMUJĄCE ŻEROWANIE OWADÓW MAGAZYNOWYCH

Michał NIEMCZAK<sup>1</sup>, Witold STACHOWIAK<sup>1</sup>, Adriana OLEJNICZAK<sup>1</sup>, Damian Krystian KACZMAREK<sup>1</sup>,  
Tomasz RZEMIENIECKI<sup>1</sup>, Tomasz KLEJDYSZ<sup>2</sup>

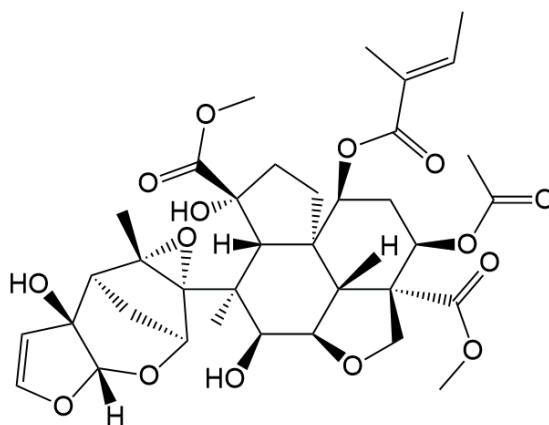
<sup>1</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

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

## WSTĘP

Obecnie jednym z najpoważniejszych zagrożeń dla zebranych zbóż są szkodniki magazynowe, takie jak skórek zbożowy czy mszyce zbożowe. Prognozuje się, że z powodu globalnego ocieplenia metabolizm owadów przyspieszy, a ich liczba na całym świecie z wyłączeniem strefy tropikalnej zwiększy się. W efekcie zgodnie z prognozami spowoduje to znaczący wzrost strat powodowanych przez żerowanie owadów. Fakt ten uzasadnia potrzebę rozwijania nowych, skutecznych metod walki z utratą plonów spowodowaną przez szkodniki magazynowe. Należy przy tym pamiętać, że nowo opracowane metody powinny być bezpieczne dla środowiska, łatwo dostępne oraz tanie [1].

Związki chemiczne, które po naniesieniu na żywność ograniczają lub uniemożliwiają pobieranie pokarmu przez owady, nazywane są deterentami pokarmowymi lub antyfidantami. Mogą one powodować zaburzenia w rozwoju oraz pośrednio prowadzić do śmierci owadów. Badania nad uzyskaniem skutecznych środków antyżywnościowych przypadają na lata 70. i 80. XX w. Pierwszym związkiem wykazującym silne właściwości deterentne był terpenoidowy związek z grupy limonoidów wyizolowany z drzewa miodli indyjskiej o nazwie azadirachtyna (rys. 1). Związek ten okazał się skutecznym antyfidantem dla ponad 400 gatunków owadów, w wyniku czego od lat z powodzeniem wykorzystuje się go do zwalczania szkodników upraw polowych na całym świecie [2, 3].



Rys. 1. Struktura azadirachtyny pozyskanej z drzew miodli indyjskiej

Badania aktywności deterentnej w warunkach laboratoryjnych zwykle przeprowadza się na larwach oraz osobnikach dorosłych szkodników magazynowych. Zgodnie z poprzednimi doniesieniami literaturowymi badania takie były prowadzone na osobnikach dorosłych wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*), skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*) i trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) oraz osobnikach dorosłych trojszyka ulca (*Tribolium confusum*) (rys. 2) [4].



Rys. 2. Często występujące w Polsce uciążliwe szkodniki magazynowe. Od lewej: skórek zbożowy, wołek zbożowy oraz trojszyk ulec

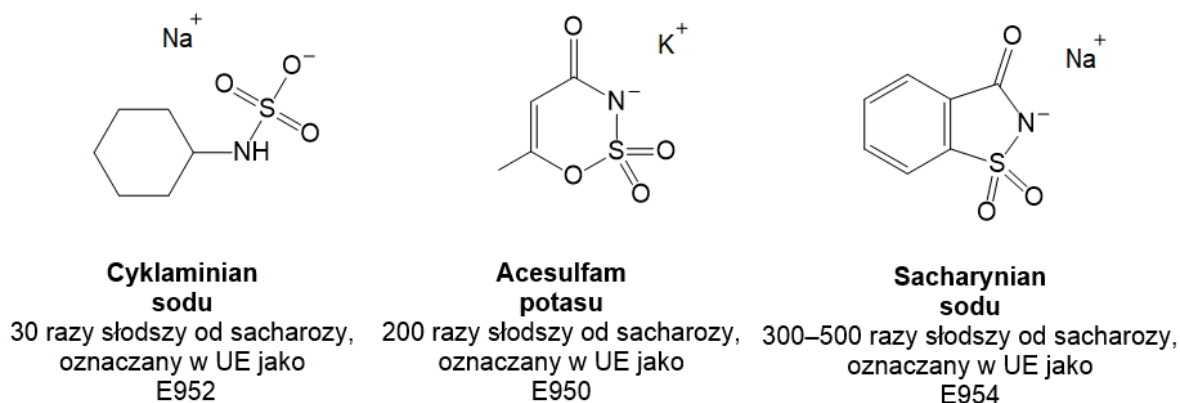
Żeby uzyskać syntetyczny odpowiednik azadirachtyny o zbliżonej skuteczności zwalczania szkodników magazynowych, przeprowadzono szereg testów. W rezultacie odkryto wiele grup związków organicznych o właściwościach antyżywniowych. Ze względu na niską prężność par oraz możliwość zaprojektowania związku o określonych właściwościach, w tym o niskiej toksyczności oraz przystępnej cenie produkcji, z powodzeniem mogą zostać wykorzystane w tym celu ciecze jonowe [5]. Definiuje się je jako związki organiczne zbudowane z kationu organicznego oraz anionu organicznego lub nieorganicznego. Charakterystyczną cechą pozwalającą zakwalifikować substancję do grupy cieczy jonowych jest jej temperatura topnienia, która nie może przekroczyć 100°C [6–8]. Wyróżniamy również ciecze jonowe będące w temperaturze pokojowej substancjami ciekłymi. W literaturze nazwano je tzw. niskotemperaturowymi cieczami jonowymi [9]. Ze względu na unikatowe, często wielofunkcyjne właściwości, ciecze jonowe mają szerokie spektrum zastosowań, przez co cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem nie tylko wielu ośrodków akademickich i badawczych, ale również nowoczesnego przemysłu.

Terminem „słodkie ciecze jonowe” (ang. *sweet ionic liquids*) określane są ciecze jonowe z anionem „słodkim”, czyli pochodzącym od syntetycznego słodzika takiego jak acesulfam K, sacharyna czy cyklaminian sodu. Pierwszy raz uzyskano je w 2003 r. w trakcie poszukiwań nowych anionów możliwych do wykorzystania w dużej skali z dobrze poznanym profilem toksyczności. W ostatnich latach „słodkie ciecze jonowe” są tematem wielu badań, dzięki którym znalazły wiele nowych zastosowań m.in. jako ekstrahenty biopolimerów, herbicydy, środki przeciwbakteryjne, środki do konserwacji krwi oraz tkanek miękkich czy drewna [10, 11].

Na rys. 3 przedstawiono popularne słodziki stosowane jako źródło anionu w cieczach jonowych. Obecnie dostępne wyniki badań cytotoxycznosci oraz przewlekłej i ostrej toksycznosci doustnej acesulfamu oraz sacharynianu didecyldimetyloamoniowego klasyfikują je jako praktycznie nietoksyczne i niedrażniące. Analogiczne sole cholicy również wykazują niską toksycznosc [12–14]. W ostatnich latach dowiedziono, że amoniowe ciecze jonowe z dużym kationem wykazują bardzo dobrą skuteczność w hamowaniu żerowania owadów, a dobór odpowiedniego anionu, np. „słodkiego” acesulfamu lub sacharynianu, dodatkowo zwiększa ich działanie deterentne. Porównując wyniki badań z odnośnikiem, jakim jest azadirachtyna, dowiedziono, że ciecze jonowe niejednokrotnie charakteryzują się aktywnością deterentną na tym samym poziomie bądź wyższą niż wspomniany naturalny antyfidant [10, 11].

W niniejszej pracy opisano syntezę i charakterystykę cieczy jonowych z anionem acesulfamu, znanego jako jeden z popularniejszych słodzików spożywczych. Natomiast zastosowanym kationem były alkilowane pochodne najprostszego aminokwasu występującego w przyrodzie – glicyny. Bezsporną zaletą tego rozwiązania jest fakt, że alkilodimetyloglicyny wykazują znacznie lepszą podatność na biodegradację w środowisku i niższą toksycznosc w porównaniu z syntetycznymi kationami tetraalkiloamoniowymi, jak np. didecyldimetyloamoniowy, cetylotrimetyloamoniowy czy benzalkoniowy. Ponadto wykorzystanie do badań

szeregu homologicznego pozwoliło dokładnie ocenić wpływ długości łańcucha alkilowego w kationie produktów na ich aktywność detergentną wobec wybranych szkodników magazynowych.



Rys. 3. Słodziki stanowiące źródło anionu dla „słodkich cieczy jonowych”

## METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

### Użyte reagenty i rozpuszczalniki

Aceton (99,6%, AVANTOR), acetonitryl (99,5%, AVANTOR), acesulfam potasu (99,0%, Sigma-Aldrich), butylodimetyloamina (99,0%, Sigma-Aldrich), chloroform (98,0%, AVANTOR), dodecyldimetyloamina (98%, Sigma-Aldrich), decyldimetyloamina (90,0%, Sigma-Aldrich), DMSO (99,0%, AVANTOR), heksadecyldimetyloamina (95,0%, Sigma-Aldrich), heksan (99,0%, AVANTOR), heksyldimetyloamina (99,0%, Sigma-Aldrich), izapropanol (99,0%, AVANTOR), kwas chlorowodorowy (35% roztwór wodny, AVANTOR), kwas chlorooctowy (98,0%, Alfa Aesar), metanol (99,8%, AVANTOR), octan etylu (99,5%, AVANTOR), oktyldimetyloamina (95,0%, Sigma-Aldrich), tetradecyldimetyloamina (95,0%, Sigma-Aldrich), toluen (99,0%, AVANTOR), woda destylowana (przewodnictwo poniżej 2 mS/m, Zakład Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej), wodorotlenek potasu ( $\geq 86\%$ , AVANTOR).

### Synteza

#### I etap

W celu otrzymania chlorooctanu potasu do kolby okrągłodennej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup> wprowadzono 150 g (1,59 mola) kwasu chlorooctowego, który rozpuszczono w 200 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie dodano małymi porcjami, ciągle mieszając, stechiometryczną ilość (104,8 g) wodorotlenku potasu o czystości 85%, rozpuszczonego w 150 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie kolbę umieszczono w temperaturze  $-20^{\circ}\text{C}$  na okres 60 min. Wytrącony osad odsączono, przemyto 3-krotnie metanolem i suszono próżniowo przez 48 h w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$ .

Następnie alkylodimetyloaminy o 4, 6, 8, 10, 14 i 16 atomach węgla w łańcuchu alkilowym poddano reakcji z otrzymanym uprzednio chlorooctanem potasu w metanolu. W tym celu do kolby kulistej okrągłodennej wprowadzono 0,30 mola odpowiedniej aminy, którą rozpuszczono w 50 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie dodano 0,30 mola chlorooctanu potasu rozpuszczonego w 50 cm<sup>3</sup> metanolu. Całość mieszano w temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  pod chłodnicą zwrotną przez 24 h. Wytrącony osad chlorku potasu odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. Otrzymany produkt zważono i dodano stechiometryczną ilość (0,30 mola) 35-procentowego kwasu chlorowodorowego oraz 50 cm<sup>3</sup> acetonu jako rozpuszczalnik. Całość mieszano przez 15 min w temperaturze otoczenia, po czym umieszczono w temperaturze  $-5^{\circ}\text{C}$  na 2 h. Następnie odsączono wytrącony produkt i suszono próżniowo w temperaturze  $50^{\circ}\text{C}$  przez 24 h.

## II etap

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wprowadzono 0,010 mola odpowiedniego chlorowodoru alkilodimetyloglicyny, który rozpuszczono w 25 cm<sup>3</sup> metanolu. Następnie, mieszając, dodano z 0,0102 mola acesulfamu potasu rozpuszczonego w 25 cm<sup>3</sup> metanolu. Całość intensywnie mieszano w temperaturze otoczenia przez 2 h, po czym umieszczono roztwór w temperaturze -20°C na 2 h. Po tym czasie odsączono wytrącony produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej, a metanol odparowano. Następnie zawartość kolby rozpuszczono w 30 cm<sup>3</sup> mieszaniny metanol : aceton w stosunku 1 : 3, po czym odsączono osad będący pozostałością produktu ubocznego i substratu użytego w nadmiarze. Po odparowaniu rozpuszczalników produkt suszono próżniowo w temperaturze 50°C przez 24 h.

## Badanie rozpuszczalności

Badanie rozpuszczalności zsyntezowanych związków przeprowadzono zgodnie z metodą Vogla [15]. Do fiolek wprowadzono dokładnie odmierzoną masę próbek w ilości 0,10 g. Następnie dodawano po 1,0 cm<sup>3</sup> określonego rozpuszczalnika i mieszano przez 30 s. W przypadku braku rozpuszczalności związku dodano 2,0 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika. Badanie rozpuszczalności prowadzono w temperaturze 25°C i zastosowano rozpuszczalniki o różnej polarności: wodę destylowaną, aceton, izopropanol, acetonitryl, metanol, dimetylosulfotlenek (DMSO), octan etylu, chloroform, heksan oraz toluen.

Związek uznano za:

- dobrze rozpuszczalny (+), jeśli rozpuścił się w 1,0 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika,
- słabo rozpuszczalny (+/-), jeśli rozpuścił się w 3,0 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika,
- nierozpuszczalny (-), jeśli nie rozpuścił się w 3,0 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika.

## Pomiar temperatury topnienia

Przeprowadzono pomiar temperatury topnienia otrzymanych soli za pomocą urządzenia Büchi Melting Point B-540. Błąd pomiaru określany jest w trzech zakresach:

- 0,3°C – poniżej 100°C,
- 0,5°C – w zakresie 100–250°C,
- 0,8°C – powyżej 250°C.

Kalibrację wykonuje się przy użyciu materiałów wzorcowych o zdefiniowanych temperaturach topnienia (wanilina – 81,7°C, fenacetyna – 134,8°C oraz kofeina – 234°C). Szybkość nagrzewania badanych próbek wynosiła 2°C/min. Moment topnienia określono wizualnie.

## Analiza spektroskopowa

Struktury otrzymanych związków potwierdzono, wykonując widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego: <sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR. Analizę spektroskopową wykonano na spektrometrze Varian model XL 300, który pracuje z częstotliwością generowania 300 MHz (widma protonowe) oraz 75 MHz (widma węglowe). Zastosowanym standardem wewnętrznym był tetrametylosilan (TMS). Jako rozpuszczalnik wykorzystano deuterowany dimetylosulfotlenek (DMSO). Badania zostały wykonane w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Naukowej działającym przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

## Aktywność deterentna

Celem badania było określenie współczynników względnego, absolutnego oraz sumarycznego charakteryzujących właściwości deterentne badanych substancji. Do badań właściwości antyżywniowych acesulfamów alkilodimetyloglicyny użyto następujących owadów, będących szkodnikami żerującymi w nasionach:

- osobników dorosłych wołka zbożowego (*Sitophilus granarius*),
- larw skórka zbożowego (*Trogoderma granarium*),
- larw trojszyka ulca (*Tribolium confusum*),
- osobników dorosłych trojszyka ulca (*Tribolium confusum*).

Wszystkie owady pochodziły z hodowli własnej Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu. Insekty przed badaniem przechowywano w pomieszczeniu o kontrolowanej temperaturze i wilgotności powietrza. Warunki przechowywania to temperatura  $26^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  i wilgotność powietrza na poziomie  $60\% \pm 5\%$ . Zwierzęta były żywione ziarnem pszenicy.

Właściwości antyfidantyczne wyznaczono dwoma różnymi testami: testem bez wyboru oraz testem wyboru. Pierwszym etapem było wycięcie krążków z opłatków pszenicznych o średnicy 1 cm i grubości 1 mm. Krążki zostały nasycone 1-procentowym etanolem roztworem badanej cieczy jonowej, jako odnośnika użyto krążków pszenicznych nasyconych etanolem. Następnie odparowano z nich rozpuszczalnik, zważono i przeniesiono do inkubatorów z owadami. Wszystkie wykorzystane w badaniu krążki podano jako pokarm dla 3 osobników dorosłych *Sitophilus granarius*, 20 larw *Trogoderma granarium* oraz 10 larw i 10 osobników dorosłych *Tribolium confusum*, przy czym liczba użytych owadów była zależna od intensywności konsumpcji pokarmu. Do badań wyselekcjonowano osobniki dorosłe 7–10-dniowe oraz larwy w wieku 5–30 dni. W celu zwiększenia dokładności pomiarów każde doświadczenie powtórzono pięciokrotnie.

Po upływie pięciu dni od rozpoczęcia doświadczenia krążki zważono w celu określenia ilości zjedzonej próbki i na tej podstawie wyznaczono współczynnik względny –  $R$ , współczynnik absolutny –  $A$  oraz współczynnik sumaryczny –  $T$  zgodnie ze wzorami:

a) wyznaczony z testu wyboru:

$$R = \frac{C - T}{C + T} \cdot 100$$

b) wyznaczony z testu bez wyboru:

$$A = \frac{CC - TT}{CC + TT} \cdot 100$$

gdzie:  $C$ ,  $CC$  – ilość zjedzona z prób kontrolnych;  $T$ ,  $TT$  – ilość zjedzona z krążków z testowanym związkami. Współczynnik sumaryczny  $S$  stanowił sumę współczynników względnego  $R$  i absolutnego  $A$ :

$$S = A + R$$

Badania przeprowadzono w Instytucie Ochrony Roślin – Państwowym Instytucie Badawczym w Poznaniu.

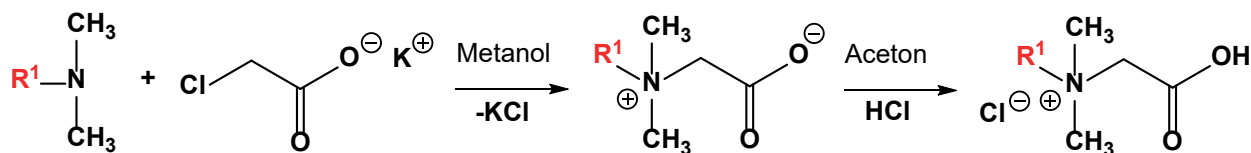
## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### Synteza

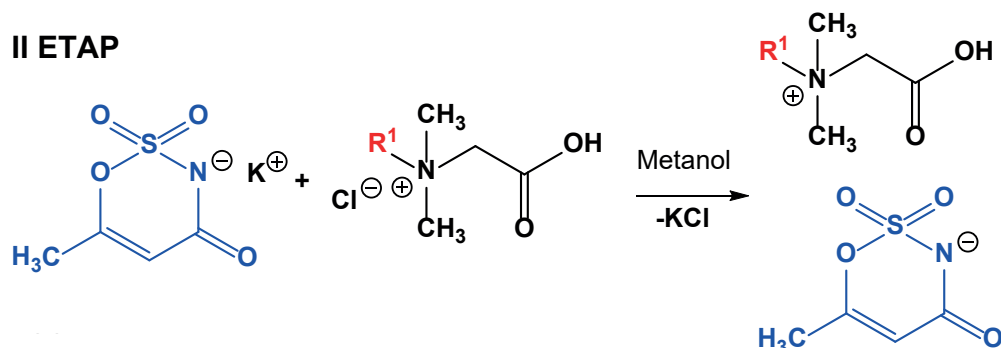
Zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4 otrzymano szereg homologiczny składający się z siedmiu nieopisanych dotąd w literaturze „słodkich cieczy jonowych” z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu. Pierwszy etap obejmował syntezę chlorowodorków alkilodimetyloglicyny w reakcjach  $N$ -alkilowania oraz protonowania. W następnym etapie otrzymane produkty poddano reakcji wymiany anionu, gdzie chlorek został zastąpiony przez „słodki” anion acesulfamu. W temperaturze pokojowej otrzymane acesulfamy alkilodimetyloglicyny były białymi ciałami stałymi (tabela 1). Ze względu na temperaturę topnienia w okolicy  $100^{\circ}\text{C}$  cztery spośród otrzymanych soli można zaliczyć do cieczy jonowych. Są to sole o najkrótszym ( $C_4$ ) i najdłuższych łańcuchach alkilowych w kationie ( $C_{12}$ – $C_{16}$ ). Natomiast pozostałe związki charakteryzują się temperaturą topnienia w zakresie  $106$ – $116^{\circ}\text{C}$ . Sumaryczna wydajność była wysoka i przekraczała 89% w przypadku wszystkich reakcji.



## I ETAP



## II ETAP



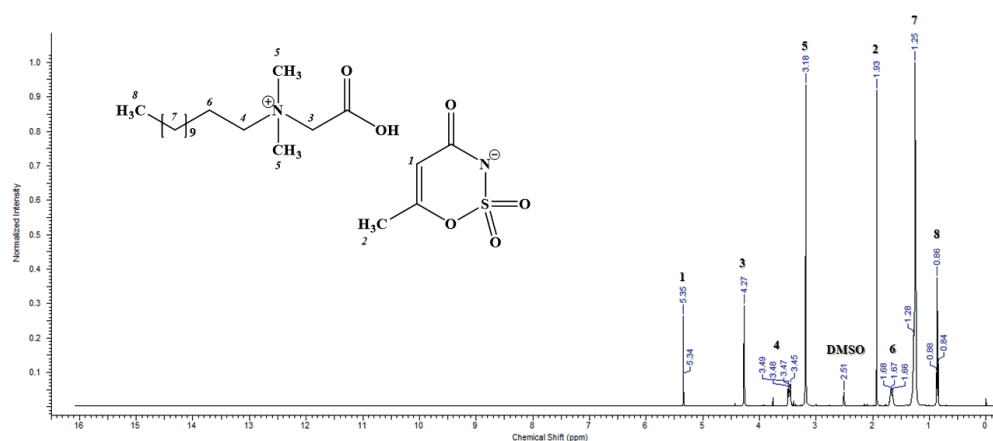
gdzie: R<sup>1</sup> = podstawnik alkilowy od C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> do C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

Rys. 4. Schemat syntezy „słodkich cieczy jonowych” z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu

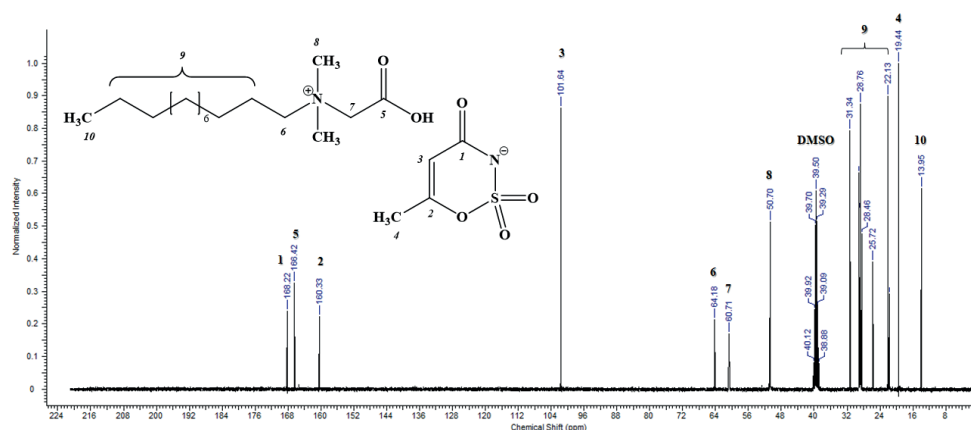
Tabela 1. Otrzymane acesulfamy alkilodimetyloglicyny

Sól	Skrót	Wydajność [%]	Postać	Temperatura topnienia [°C]
1	[C4Bet][ACS]	92	białe ciało stałe	96–100
2	[C6Bet][ACS]	89	białe ciało stałe	112–115
3	[C8Bet][ACS]	90	białe ciało stałe	106–110
4	[C10Bet][ACS]	91	białe ciało stałe	112–116
5	[C12Bet][ACS]	95	białe ciało stałe	98–101
6	[C14Bet][ACS]	94	białe ciało stałe	99–100
7	[C16Bet][ACS]	92	białe ciało stałe	92–96

Struktury otrzymanych cieczy jonowych oraz ich prekursorów zostały potwierdzone za pomocą protonowego i węglowego rezonansu jądrowego. Na rys. 5 i 6 zaprezentowano przykładowe widma <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR dla acesulfamu dodecyldimetyloglicyny.



Rys. 5. Widmo <sup>1</sup>H NMR acesulfamu dodecyldimetyloglicyny [C12Bet][ACS]



Rys. 6. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR acesulfamu dodecylodimetyloglicyny [C12Bet][ACS]

Na wszystkich widmach protonowych zaobserwowano brak sygnału od protonu grupy karboksylowej (-COOH), co jest spowodowane wymianą wodoru na deuter z zastosowanego deuterowanego rozpuszczalnika ( $\text{DMSO}-d_6$ ). Jest to jednak zgodne z wcześniejszymi doniesieniami na temat związków o zbliżonej strukturze chemicznej [16]. Pełne wyniki analizy spektralnej zostały zestawione poniżej:

#### Acesulfam butylodimetyloglicyny [C4Bet][ACS]

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,92 (t,  $J = 7,37$  Hz, 3H); 1,29 (m, 2H); 1,65 (m, 2H); 1,94 (s, 3H); 3,20 (s, 6H); 3,50 (m, 2H); 4,31 (s, 2H); 5,38 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 168,4; 166,4; 160,6; 101,5; 64,0; 60,7; 50,7(2); 23,8; 19,4; 19,1; 13,4.

#### Acesulfam butylodimetyloglicyny [C4Bet][ACS]

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,87 (t,  $J = 6,84$  Hz, 3H); 1,28 (s, 10H); 1,68 (m, 2H); 1,94 (s, 3H); 3,20 (s, 6H); 3,49 (m, 2H); 4,32 (s, 2H); 5,36 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 168,2; 166,4; 160,4; 101,6; 64,1; 60,6; 50,6(2); 31,1; 28,4; 25,7; 22,0; 19,4; 13,9.

#### Acesulfam decylodimetyloglicyny [C10Bet][ACS]

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t,  $J = 6,6$  Hz, 3H); 1,25 (s, 14H); 1,67 (m, 2H); 1,93 (s, 3H); 3,20 (s, 6H); 3,49 (m, 2H); 4,30 (s, 2H); 5,35 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 168,2; 166,3; 160,3; 101,6; 64,1; 60,7; 50,6(2); 31,2(2); 28,6; 25,7; 22,1; 21,7; 19,4; 13,9.

#### Acesulfam dodecylodimetyloglicyny [C12Bet][ACS]

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t,  $J = 6,85$  Hz, 3H); 1,25 (s, 18H); 1,67 (m, 2H); 1,93 (s, 3H); 3,18 (s, 6H); 3,47 (m, 2H); 4,27 (s, 2H); 5,35 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 168,2; 166,4; 160,3; 101,6; 64,2; 60,7; 50,7(2); 31,3; 28,9; 28,8; 28,5; 28,4; 25,7; 22,1; 22,0; 19,4; 14,0.

#### Acesulfam tetradecylodimetyloglicyny [C14Bet][ACS]

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t,  $J = 6,91$  Hz, 3H); 1,24 (s, 22H); 1,66 (m, 2H); 1,93 (s, 3H); 3,19 (s, 6H); 3,47 (m, 2H); 4,28 (s, 2H); 5,34 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 168,1; 166,4; 160,2; 101,6; 64,1; 60,7; 50,6(2); 31,3(4); 29,0(2); 28,4(2); 25,7; 22,1(2); 19,4; 13,9.

#### Acesulfam heksadecylodimetyloglicyny [C16Bet][ACS]

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86 (t,  $J = 6,91$  Hz, 3H); 1,24 (s, 26H); 1,65 (m, 2H); 1,93 (s, 3H); 3,18 (s, 6H); 3,47 (m, 2H); 4,27 (s, 2H); 5,34 (s, 1H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  [ppm] = 168,2; 166,4; 160,2; 101,6; 64,1; 60,6; 50,7(2); 31,3(4); 29,1(4); 28,7(2); 25,8; 22,1(2); 19,4; 13,9.

Wyniki analizy elementarnej zestawiono poniżej:

**Acesulfam butylodimetyloglicyny [C4Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 44,71; H: 6,88; N: 8,69; zmierzone [%]: C: 44,97; H: 7,19; N: 8,47.

**Acesulfam heksylodimetyloglicyny [C6Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 47,99; H: 7,48; N: 7,99; zmierzone [%]: C: 48,28; H: 7,14; N: 8,29.

**Acesulfam oktylodimetyloglicyny [C8Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 50,78; H: 7,99; N: 7,40; zmierzone [%]: C: 51,11; H: 7,67; N: 7,76.

**Acesulfam decylodimetyloglicyny [C10Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 53,18; H: 8,43; N: 6,89; zmierzone [%]: C: 52,92; H: 8,07; N: 6,60.

**Acesulfam dodecyldimetyloglicyny [C12Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 55,27; H: 8,81; N: 6,45; zmierzone [%]: C: 55,46; H: 9,06; N: 6,71.

**Acesulfam tetradecylodimetyloglicyny [C14Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 57,12; H: 9,15; N: 6,06; zmierzone [%]: C: 56,75; H: 9,38; N: 6,31.

**Acesulfam heksadecylodimetyloglicyny [C16Bet][ACS]**

Wartości obliczone [%]: C: 58,75; H: 9,45; N: 5,71; zmierzone [%]: C: 58,47; H: 9,71; N: 5,99.

Wyniki analizy elementarnej są bardzo zbliżone do wartości teoretycznych, co stanowi potwierdzenie, że produkty zostały otrzymane z powodzeniem i charakteryzują się wysokim stopniem czystości.

**Rozpuszczalność syntezowanych acesulfamów alkilodimetyloglicyny w temperaturze pokojowej**

Syntezywane „słodkie ciecze jonowe” przebadano pod kątem rozpuszczalności w temperaturze 25°C w 10 popularnych rozpuszczalnikach charakteryzujących się różną polarnością, jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, izopropanol, chloroform, toluen oraz heksan.

Uzyskane wyniki powinowactwa danego związku do każdego rozpuszczalnika zestawiono w tabeli 2. Wszystkie otrzymane sole z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamowym dobrze rozpuszczały się w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej polarności (metanolu i DMSO), jednak nie ulegały rozpuszczeniu w wodzie. W acetonie i acetonitrylu rozpuszczeniu uległy jedynie sole o długości łańcucha alkilowego od C<sub>4</sub>–C<sub>12</sub>. Zauważono także, że w przypadku rozpuszczalnika o średniej polarności, jakim jest izopropanol, rozpuszczeniu uległy tylko dwie sole z szeregu zawierające podstawniki dodecyłowy oraz tetradecylowy. Natomiast chloroform, jako rozpuszczalnik o niewielkiej polarności, rozpuszczał jedynie związki zawierające długie hydrofobowe podstawniki alkilowe. Z tabeli 2 wynika dodatkowo, że wszystkie sole były nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach o niskiej polarności – heksanie i toluenie.

Tabela 2. Rozpuszczalność acesulfamów alkilodimetyloglicyny w temperaturze 25°C

Sól	Symbol	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	[C4Bet][ACS]	-	+	+	+/-	+/-	-	-	-	-	-
2	[C6Bet][ACS]	-	+	+	+/-	+/-	-	-	-	-	-
3	[C8Bet][ACS]	-	+	+	+/-	+/-	-	-	-	-	-
4	[C10Bet][ACS]	-	+	+	+/-	+/-	-	-	+	-	-
5	[C12Bet][ACS]	-	+	+	+/-	+/-	+/-	-	+	-	-

Sól	Symbol	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
6	[C14Bet][ACS]	-	+	+	-	-	+	-	+	-	-
7	[C16Bet][ACS]	-	+/-	+	-	-	-	-	+/-	-	-

A – woda; B – metanol; C – DMSO; D – acetonitryl; E – aceton; F – izopropanol; G – octan etylu; H – chloroform; I – toluen; J – heksan; + dobrze rozpuszczalny; +/- średnio rozpuszczalny; - nierozpuszczalny.

### Aktywność deterentna

Dla otrzymanych związków przeprowadzono badanie aktywności deterentnej. Ocenę skuteczności ich działania określono według kryteriów zamieszczonych w tabeli 3, które wyróżniają cztery zasadnicze klasy aktywności: słabą, średnią, dobrą oraz bardzo dobrą. Badania przeprowadzono na następujących szkodnikach: osobnikach dorosłych wołka zbożowego, osobnikach dorosłych trojszyka ulca, larwach trojszyka ulca oraz larwach skórka zbożowego. Aktywność deterentną badanych soli zestawiono w tabeli 4 i porównano z naturalnym antyfidantem – azadirachtyną.

Tabela 3. Klasy deterentności

Klasa	Współczynnik sumaryczny	Aktywność deterentna
I	0–50	słaba
II	51–100	średnia
III	101–150	dobra
IV	151–200	bardzo dobra

Przebadane acesulfamy alkilodimetyloglicyny odznaczały się średnią lub dobrą skutecznością w zwalczaniu dorosłych osobników wołka zbożowego oraz trojszyka ulca w porównaniu ze standardem, którym była azadirachtyna. Zauważono, że wzrost długości podstawnika alkilowego wpływa korzystnie na efektywność deterentną zsyntezowanego szeregu homologicznego. Natomiast w przypadku zwalczania larw trojszyka ulca i skórka zbożowego część spośród otrzymanych soli wykazała znacznie mniejszą aktywność od substancji porównawczej, której skuteczność wahała się na poziomie 192,4–194,2. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że szkodniki w stadium larwalnym wykazują większą odporność na badane acesulfamy alkilodimetyloglicyny niż osobniki dorosłe.

Tabela 4. Aktywność deterentna acesulfamów alkilodimetyloglicyny (1–7) i azadirachtyny (A\*) wobec wybranych szkodników magazynowych

Sól	Wołek zbożowy <i>Sitophilus granarius</i>	Trojszyk ulec <i>Tribolium confusum</i>	Larwa trojszyka ulca <i>Tribolium confusum</i>	Larwa skórka zbożowego <i>Trogoderma granarium</i>
1	112,0 <sup>III</sup>	54,0 <sup>II</sup>	79,3 <sup>II</sup>	130,4 <sup>III</sup>
2	128,7 <sup>III</sup>	108,7 <sup>III</sup>	101,1 <sup>III</sup>	29,4 <sup>I</sup>
3	126,9 <sup>III</sup>	70,1 <sup>II</sup>	27,5 <sup>I</sup>	71,4 <sup>II</sup>
4	154,7 <sup>IV</sup>	132,1 <sup>III</sup>	133,7 <sup>III</sup>	101,0 <sup>III</sup>
5	125,8 <sup>III</sup>	139,9 <sup>III</sup>	162,1 <sup>IV</sup>	121,3 <sup>III</sup>
6	131,8 <sup>III</sup>	94,6 <sup>II</sup>	165,8 <sup>IV</sup>	99,6 <sup>II</sup>
7	156,2 <sup>IV</sup>	134,7 <sup>III</sup>	146,7 <sup>III</sup>	44,1 <sup>I</sup>
A*	190,3 <sup>IV</sup>	185,0 <sup>IV</sup>	192,4 <sup>IV</sup>	194,2 <sup>IV</sup>

## WNIOSKI

W niniejszej pracy opisano syntezę szeregu homologicznego siedmiu „słodkich cieczy jonowych” z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem acesulfamu. W toku badań opracowano dwuetapową metodę, polegającą w pierwszej kolejności na otrzymaniu chlorowodorów alkilodimetyloglicyny, by następnie w reakcji wymiany anionu uzyskać docelowe produkty. Otrzymane sole miały postać białych ciał stałych, które charakteryzowały się temperaturami topnienia od ok. 90 do ok. 120°C. Wyniki jednoznacznie wskazują, że wymiana anionu halogenkowego na anion organiczny prowadzi do obniżenia temperatury topnienia otrzymanych par jonowych, co umożliwia zakwalifikowanie części produktów do grupy cieczy jonowych. Prawidłowość struktur zsyntezowanych par jonowych potwierdzono przy użyciu analizy elementarnej oraz spektroskopii protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądowego (<sup>1</sup>H NMR i <sup>13</sup>C NMR). Ponadto w badaniach rozpuszczalności zaobserwowano, że produkty wykazują duże powinowactwo jedynie do rozpuszczalników organicznych o wysokiej polarności, takich jak DMSO czy metanol. Na podstawie wyników badań deterentnych przeprowadzonych dla soli z anionem acesulfamowym na szkodnikach: wołku zbożowym, trojszyku ulcu i skórku zbożowym stwierdzono, że charakteryzują się one efektywnością niższą od standardu, jakim była azadirachtyna. W badanym szeregu homologicznym najefektywniejszymi antyfidantami okazały się acesulfam decylodimetylo-glicyny oraz acesulfam dodecyldimetyloglicyny, dla których wyznaczona aktywność deterentna była na poziomie dobrym lub bardzo dobrym.

## FINANSOWANIE

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

## LITERATURA

- [1] Deutsch C.A., Tewksbury J.J., Tigchelaar M., Battisti D.S., Merrill S.C., Huey R.B., Naylor R.L. Increase in crop losses to insect pests in a warming climate. *Science* 2018, 361, 916–919.
- [2] Nawrot J., Klejdysz T. Ciecze jonowe jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1643–1645.
- [3] Nawrot J., Harmatha J. Phytochemical feeding deterrents for stored product insect pests. *Phytochem. Rev.* 2012, 11, 543–566.
- [4] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem. Pap.* 2018, 72, 2457–2466.
- [5] Hough-Troutman W.L., Smiglak M., Griffin S., Reichert W.M., Mirska I., Jodynis-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., Rogers R.D., Pernak J. Ionic liquids with dual biological function: sweet and anti-microbial, hydrophobic quaternary ammonium-based salts. *New J. Chem.* 2009, 33, 26–33.
- [6] Shamshina J.L., Kelley S.P., Gurau G., Rogers R.D. Chemistry: Develop ionic liquid drugs. *Nature* 2015, 528, 188–189.
- [7] Sawant A.D., Raut D.G., Darvatkar N.B., Salunkhe M.M. Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis. *Green Chem. Lett. Rev.* 2011, 4, 41–54.
- [8] Hough W.L., Smiglak M., Rodriguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J.E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: Active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 2007, 31, 1429–1436.
- [9] Pernak J., Nawrot J., Kot M., Markiewicz B., Niemczak M. Ionic liquids based stored product insect antifeedants. *RSC Adv.* 2013, 3, 25019–25029.

- [10] Stachowiak W., Rzemieniecki T., Klejdysz T., Pernak J., Niemczak M. "Sweet" ionic liquids comprising the acesulfame anion – synthesis, physicochemical properties and antifeedant activity towards stored product insects. *New J. Chem.* 2020, 44, 7017–7028.
- [11] Pernak J., Syguda A., Mirska I., Pernak A., Nawrot J., Prądyńska A., Griffin S.T., Rogers R.D. Choline-derivative-based ionic liquids. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 6817–6827.
- [12] Jodynis-Liebert J., Nowicki M., Adamska T., Ewertowska M., Kujawska M., Petzke E., Konwerska A., Ostalska-Nowicka D., Pernak J. Acute and subacute (28-Day) toxicity studies of ionic liquid, didecyldimethyl ammonium acesulfamate, in rats. *Drug Chem. Toxicol.* 2009, 32, 395–404.
- [13] Jodynis-Lieber J., Nowicki M., Murias M., Adamska T., Ewertowska M., Kujawska M., Piotrowska H., Konwerska A., Ostalska-Nowicka D., Pernak J. Cytotoxicity, acute and subchronic toxicity of ionic liquid, didecyldimethylammonium saccharinate, in rats. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2010, 57, 266–273.
- [14] Nockemann P., Thijs B., Driesen K., Janssen C.R., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kossmann S., Kirchner B., Binnemans K. Choline saccharinate and choline acesulfamate: Ionic liquids with low toxicities. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 5254–5263.
- [15] Vogel A.I., Furniss B.S. *Preparatyka organiczna*. WNT, 2006.
- [16] Olejniczak A., Stachowiak W., Rzemieniecki T., Niemczak M. Adjustment of the structure of the simplest amino acid present in nature – glycine, toward more environmentally friendly ionic forms of phenoxypropionate-based herbicides. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 1360.

# SYNTEZA CZWARTORZĘDOWYCH SOLI AMONIOWYCH Z KATIONEM KARNITYNY ZAWIERAJĄCYCH W SWOJEJ STRUKTURZE WIĄZANIE ESTROWE

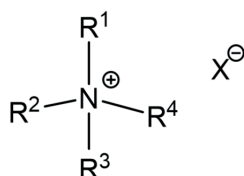
Paulina JARZYNA, Adriana OLEJNICZAK, Witold STACHOWIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Michał NIEMCZAK  
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

## WSTĘP

Związki powierzchniowo czynne towarzyszą nam na każdym kroku. Z uwagi na toksyczność i słabą biodegradowalność wpływają one na jakość gleby oraz wód. Skłania to do opracowania nowych surfaktantów, które nie będą wykazywać negatywnego wpływu na środowisko [1, 2]. W związku z tym coraz częściej przedmiotem badań w tej dziedzinie są czwartorzędowe sole amoniowe bazujące na surowcach pochodzenia naturalnego [3, 4]. Karnityna jako jedna z pochodnych betainy jest idealnym przykładem „zielonego” surowca, który pełnić może rolę kationu [5, 6]. Obecnie powszechnie stosowana jest jako suplement zwiększający odporność mięśni, przez co stają się one mniej podatne na przeciążenie i zmęczenie.

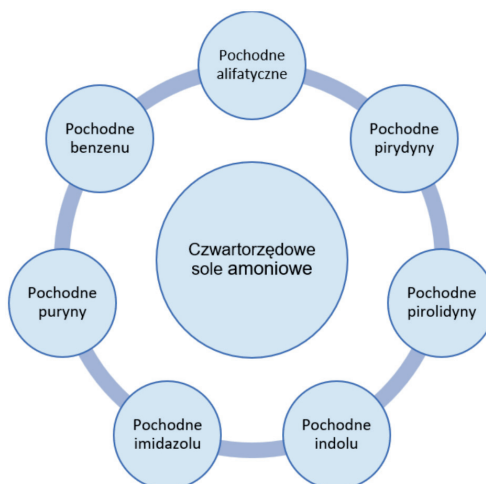
Spośród wielu właściwości czwartorzędowych soli amoniowych wyróżnić można regulowanie przez nie wzrostu roślin uprawnych [7, 8]. Z uwagi na fakt, że betaina wspomaga rozwój roślin w trudnych warunkach, takich jak brak światła i niewystarczająca ilość wody, przypuszcza się, że karnityna – jako jej pochodna – może mieć podobne zastosowanie.

Czwartorzędowe sole amoniowe to związki jonowe zbudowane z czterech grup organicznych przyłączonych do atomu azotu obdarzonego ładunkiem dodatnim. Ich przykładową strukturę przedstawiono na rys. 1 [9–11]. Najczęściej otrzymuje się je poprzez alkilację amin, a najpopularniejszymi czynnikami czwartorzędującymi są bromki i chlorki alkilowe [12].



Rys. 1. Przykładowa struktura czwartorzędowych soli amoniowych.  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  – podstawniki organiczne,  $X^-$  – anion

Podział czwartorzędowych soli amoniowych ze względu na ich budowę strukturalną ukazuje rys. 2.



Rys. 2. Podział czwartorzędowych soli amoniowych

Czwartorzędowe sole amoniowe, które charakteryzują się budową amfifilową odpowiadającą za zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego wody, to tzw. kationowe związki powierzchniowo czynne. Grupa amoniowa to część hydrofilowa, natomiast łańcuch alkilowy stanowi część hydrofobową [13]. Wykazują one działanie antykorozyjne, antyelektrostatyczne, zmiękczone, konserwujące, często także charakteryzują się silną adsorpcją na powierzchni różnych materiałów. Związki te znajdują zastosowanie w biotechnologii, medycynie, gospodarce oraz farmakologii. Stosowane są jako środki dezynfekujące, bakterio- i grzybobójcze, ochrony roślin, lecznicze w chorobach cukrzycowych i arytmii serca czy elektrolity [14].

## METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

### Użyte reagenty i rozpuszczalniki

Winian L-karnityny (100%, GymBeam, Berlin-Gartenfeld, Germany), 1-bromoetan (98,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromobutan (99,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromoheksan (98,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromooktan (98,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromodekan (98,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromododekan (97,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromotetradekan (98,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromoheksadekan (97,0%, Sigma-Aldrich), 1-bromoktadekan (98,0%, Sigma-Aldrich), aceton (99,6%, Sigma-Aldrich), acetonitryl (99,5%, Sigma-Aldrich), dimetylosulfotlenek (99,0%, Avantor), chloroform (98,0%, Avantor), heksan (99,0%, Avantor), izopropanol (99,0%, Avantor), metanol (99,8%, Avantor), octan etylu (99,5%, Chempur), toluen (99,0%, Avantor), woda destylowana (przewodnictwo poniżej 2 mS/m, Zakład Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej).

### Synteza

#### *I etap*

Surowcem wyjściowym do przeprowadzenia syntez był winian L-karnityny, który należało przekształcić w L-karnitynę w postaci jonu obojnaczego (tzw. zwitterjonu). W tym celu 0,4 mola winianu L-karnityny poddano reakcji z odpowiadającą ilością wodorotlenku sodu w etanolu, mieszając układ przez 6 dni. Po ustaleniu pH mieszaniny na poziomie 5–6 powstały drobny osad produktu ubocznego przesączono i przemyto etanolem. Przesącz odparowano za pomocą wyparki próżniowej, a następnie suszono, uzyskując pożądany produkt w postaci białego ciała stałego. Wydajność tej reakcji wyniosła 87,4%.

#### *II etap*

L-karnitynę w postaci jonu obojnaczego umieszczono w kolbie okrągłodennej i rozpuszczono w acetonitrylu. Następnie dodano odpowiedni bromek alkilowy (1-bromoetan, 1-bromobutan, 1-bromoheksan, 1-bromooktan, 1-bromodekan, 1-bromododekan, 1-bromotetradekan, 1-bromoheksadekan, 1-bromoktadekan) z zachowaniem jego 10-procentowego nadmiaru. Reagenty następnie rozpuszczono i poddano mieszanemu za pomocą mieszadła magnetycznego. Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez 24 h. Wyjątek stanowił związek  $[KarC_2][Br]$ , który był poddawany mieszanemu w temperaturze 40°C (z uwagi na temperaturę wrzenia bromoetanu, która wynosi 38°C), co prowadziło do wydłużenia czasu reakcji do 7 dni.

### Analiza absorpcji UV

Analizę absorpcji promieniowania z zakresu UV wykonano przy użyciu aparatu firmy Rayleigh model UV-1601 dla każdego z otrzymanych związków. Absorbancja była mierzona w zakresie 190–400 nm z wykorzystaniem kuwet kwarcowych. Do określenia maksimum absorpcji badanych związków użyto metanолоwych roztworów o znanym stężeniu. Badania poprzedzono kalibracją urządzenia czystym metanolem. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykresy zależności długości fali od absorbancji. Korzystając z prawa Lamberta–Beera, obliczono molowy współczynnik absorpcji:



$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

gdzie:  $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji [ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ];  $c$  – stężenie molowe [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ];  $l$  – długość drogi pokonywanej przez wiązkę promieniowania [cm].

### Analiza FT-IR

Za pomocą spektrometru Mettler Toledo ReactIR 15 wykonano analizę IR. Zsyntezowane związki naniesiono na sondę AgX 9,5 mm z diamentową końcówką. Zakres badań wynosił od  $3000 \text{ cm}^{-1}$  do  $650 \text{ cm}^{-1}$ . Widma oscylacyjne wytworzono i opracowano za pomocą programu iCIR.

### Analiza magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR)

Aby jednoznacznie potwierdzić struktury otrzymanych związków, przeprowadzono badanie techniką spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Przygotowane próbki o masie  $\pm 0,1 \text{ g}$  przekazano do Środowiskowego Laboratorium Unikalnej Aparatury Badawczej znajdującego się przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Analizowane substancje rozpuszczono w deuterowanym dimetylosulfotlenku ( $\text{DMSO-d}_6$ ), a następnie wykonano widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H NMR}$  i  $^{13}\text{C NMR}$ ). Do przeprowadzenia analizy wykorzystano spektrometr Varian model XL o częstotliwości generowania  $400 \text{ MHz}$  (widma protonowe) oraz  $100 \text{ MHz}$  (widma węglowe). Pomiaru były przeprowadzone względem wzorca wewnętrznego – tetrametylosilanu (TMS).

### Badanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność zbadano według metody opisanej w *Vogel's textbook of practical organic chemistry* [15]. Naważono  $\pm 0,1 \text{ g}$  badanych substancji do fiolek, następnie dodano  $1 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika i wymieszano. Gdy substancja nie rozpuściła się, a roztwór pozostał niejednorodny, dodano  $2 \text{ cm}^3$  tego samego rozpuszczalnika i ponownie wymieszano. Gdy roztwór nadal był niejednorodny, podgrzewano go przez  $5 \text{ min}$  w łaźni wodnej w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ , energicznie mieszając. Dzięki temu związki można było podzielić na:

- dobrze rozpuszczalne „R” (kolor zielony) – roztwór stał się jednorodny po dodaniu  $1 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika,
- średnio rozpuszczalne „Ś” (kolor żółty) – roztwór stał się jednorodny po dodaniu  $3 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika,
- trudno rozpuszczalne „T” (kolor pomarańczowy) – roztwór stał się jednorodny w  $3 \text{ cm}^3$  rozpuszczalnika w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ ,
- nierozpuszczalne „N” (kolor czerwony) – roztwór pozostał niejednorodny.

Do analizy użyto następujących rozpuszczalników (zgodnie z malejącą polarnością według skali Snydera): wody destylowanej, metanolu, dimetylosulfotlenku (DMSO), acetonitrylu, acetonu, izopropanolu, octanu etylu, chloroformu, toluenu, heksanu.

### Badanie zawartości wody

Metodą miareczkowania Karla Fischera za pomocą aparatu TitroLine 7500 KF trace przeprowadzono analizę zawartości wody wszystkich otrzymanych soli. Zsyntezowane związki rozpuszczono w odwodnionym metanolu oraz wyznaczono zawartość wody w uzyskanych roztworach i metanolu użytego do rozcieńczeń.

### Wyznaczanie temperatury topnienia

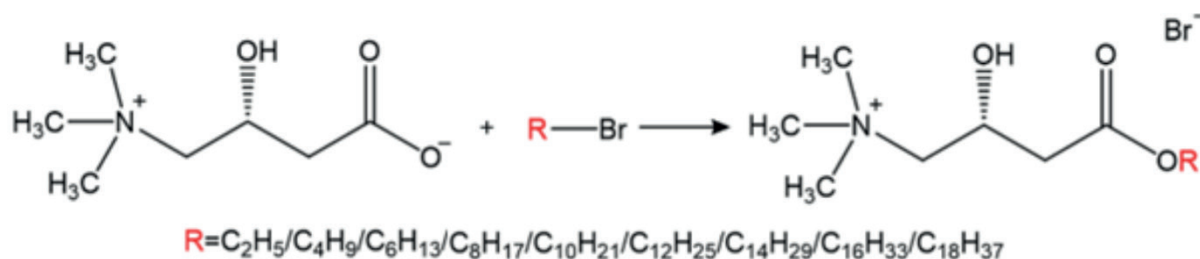
Za pomocą aparatu Mettler Toledo Melting Point PM90 wyznaczono temperaturę topnienia zsyntezowanych związków, umieszczając je w szklanych kapilarach. Kapilary podgrzewano przy szybkości wzrostu temperatury równej  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Zakres temperatur topnienia określono optycznie. Dokładność pomiaru według specyfikacji technicznej aparatu wynosi  $0,1^\circ\text{C}$ .

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Omówienie wyników ma charakter analizy porównawczej, uzupełniającej obecny stan wiedzy na temat syntezy i charakterystyki alkilowych pochodnych L-karnityny. Bromki karnitynianu alkilu o długości łańcucha od oktylu do oktadecylu zostały już opisane w literaturze [6], natomiast sole z podstawnikami etylowym, butylowym oraz heksylowym to związki nowe.

### Synteza

Schemat reakcji O-alkilowania L-karnityny w postaci zwitterjonu za pomocą odpowiedniego bromku alkilowego przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Schemat syntezy produktów

W trakcie przeprowadzonych badań otrzymano dziewięć estrów karnityny:

- [KarC<sub>2</sub>][Br] – bromek karnitynianu etylu,
- [KarC<sub>4</sub>][Br] – bromek karnitynianu butylu,
- [KarC<sub>6</sub>][Br] – bromek karnitynianu heksylu,
- [KarC<sub>8</sub>][Br] – bromek karnitynianu oktylu,
- [KarC<sub>10</sub>][Br] – bromek karnitynianu decylu,
- [KarC<sub>12</sub>][Br] – bromek karnitynianu dodecylu,
- [KarC<sub>14</sub>][Br] – bromek karnitynianu tetradecylu,
- [KarC<sub>16</sub>][Br] – bromek karnitynianu heksadecylu,
- [KarC<sub>18</sub>][Br] – bromek karnitynianu oktadecylu.

Technikę wyodrębniania produktów z mieszanin poreakcyjnych i ich oczyszczania zestawiono w tabeli 1.

W publikacji Mero i in. [6] zastosowano 25-procentowy nadmiar czynnika alkilującego, utrzymując przy tym stałą ilość rozpuszczalnika, a reakcje prowadzono przez 16, 24 lub 72 h w zależności od użytego reagentu. W niniejszej pracy, w której badany jest wpływ różnych czynników na końcową postać produktu oraz na efektywność procesu, aspekt ten zmienia się w wyniku prowadzenia O-alkilowania z 10-procentowym nadmiarem wybranego bromku alkilowego oraz dostosowania ilości użytego rozpuszczalnika (acetonitrylu). Ponadto sposób oczyszczania docelowych L-karnitynianów znacznie różni się od strategii przedstawionej w przytoczonej publikacji, według której otrzymaną mieszaninę poreakcyjną przemyto eterem dietylowym, a uzyskany osad przesączono i suszono próżniowo.

Wartościowym uzupełnieniem obecnego stanu wiedzy na temat procesów puryfikacji bromków L-karnitynianów jest przedstawienie wyodrębniania związków [KarC<sub>2</sub>][Br], [KarC<sub>4</sub>][Br] i [KarC<sub>6</sub>][Br], których izolowanie wymagało wykorzystania m.in. procesów rozdzielania. Wiązało się to z koniecznością wyznaczenia odpowiedniego ekstrahentu niemieszającego się z acetonitrylem, który absorbuje nieprzereagowany nadmiar czynników alkilujących.

Tabela 1. Zsyntezowane sole amoniowe wraz ze sposobem ich wyodrębniania z mieszaniny poreakcyjnej

Związek	Sposób wyodrębniania produktu głównego	Wydajność syntezy [%]	Wydajność syntezy [%] [6]
[KarC <sub>2</sub> ][Br]	Mieszaninę poreakcyjną ogrzano celem usunięcia nieprzereagowanego czynnika alkilującego, po czym wytrącony produkt odsączono i przemyto octanem etylu. Finalnie produkt osuszono próżniowo	95	brak
[KarC <sub>4</sub> ][Br]	Roztwór produktu w acetonitrylu wprowadzono do rozdzielacza i przemyto 3-krotnie heksanem, a następnie fazę acetonitrylową odparowano. Finalnie produkt suszono próżniowo	99	brak
[KarC <sub>6</sub> ][Br]		100	brak
[KarC <sub>8</sub> ][Br]		95	92
[KarC <sub>10</sub> ][Br]	Do mieszaniny poreakcyjnej dodano octanu etylu, a następnie zawartość kolby ochłodzono do 5°C. Wytrącony biały osad odsączono i przemyto 3-krotnie octanem etylu, a następnie osuszono próżniowo	65	93
[KarC <sub>12</sub> ][Br]	Z mieszaniny poreakcyjnej odparowano rozpuszczalnik, po czym do uzyskanego w kolbie osadu dodano octanu etylu, po czym produkt sączono i przemyto. Finalnie osad osuszono z użyciem próżni	86	95
[KarC <sub>14</sub> ][Br]	Do wytrąconego w kolbie osadu dodano octanu etylu celem wydzielenia pozostałości produktu z mieszaniny poreakcyjnej. Następnie wytrąconą substancję odsączono i osuszono z użyciem próżni	78	99
[KarC <sub>16</sub> ][Br]		96	95
[KarC <sub>18</sub> ][Br]		99	95

Przeprowadzone badania wskazują, że czas prowadzenia syntezy oraz zastosowany nadmiar wybranego czynnika alkilującego mogą mieć wpływ na końcową postać pożądanego produktu, zważywszy na użycie różnych form mieszanin poreakcyjnych [KarC<sub>8</sub>][Br]. Przekłada się to na odrębne sposoby wydzielenia produktu głównego, z czego najbardziej zbliżone do przedstawionej w badaniach Mero i in. [6] są te dla [KarC<sub>14</sub>][Br], [KarC<sub>16</sub>][Br] i [KarC<sub>18</sub>][Br], gdzie jedyną różnicą jest rodzaj rozpuszczalnika użytego do przemywania uzyskanego osadu.

Wydajność reakcji ukazana w tabeli 1 zawierała się w przedziale 65–100%, osiągając najwyższą wartość dla [KarC<sub>6</sub>][Br], a najmniejszą w przypadku [KarC<sub>10</sub>][Br]. Różnice te są spowodowane wykorzystaniem różnych metod oczyszczania, prowadzących do ewentualnych strat produktu głównego. Zaznaczyć należy, że zdecydowanie największe ilości czystych substancji uzyskano dla związków [KarC<sub>2</sub>][Br], [KarC<sub>4</sub>][Br] i [KarC<sub>6</sub>][Br], których sposób efektywnej syntezy był dotąd nieznan. Ponadto interesującym faktem, przemawiającym na korzyść koncepcji przedstawionej w niniejszej pracy, jest uzyskanie dla [KarC<sub>16</sub>][Br] oraz [KarC<sub>18</sub>][Br] wydajności wyższych w krótszym czasie trwania procesu w porównaniu z protokołem opisanym w pracy Mero i in. [6].

### Zawartość wody

Woda jest uznawana za jedno z najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń w czwartorzędowych solach amoniowych, co wynika z silnej higroskopijności tej grupy związków chemicznych. Występowanie wody w otoczeniu czyni ją niezwykle trudną do wyeliminowania w różnorodnych syntezach chemicznych. Powszechnie wiadomo, że nawet hydrofobowe związki jonowe efektywnie absorbują wodę z atmosfery, co wpływać może nie tylko na ich późniejsze właściwości fizykochemiczne, ale i aktywność powierzchniową [16–19]. Zważywszy na dużą higroskopijność analizowanych związków, przejawianą nawet po krótkim kontakcie z powietrzem, istotne okazało się zbadanie ilości wody obecnej na ich powierzchni lub związanej w sieci krystalicznej.

Tabela 2. Analiza zawartości wody w syntezowanych solach amoniowych

Związek	Zawartość wody [%]
[KarC <sub>2</sub> ][Br]	0,864
[KarC <sub>4</sub> ][Br]	1,211
[KarC <sub>6</sub> ][Br]	1,674
[KarC <sub>8</sub> ][Br]	1,290
[KarC <sub>10</sub> ][Br]	1,141
[KarC <sub>12</sub> ][Br]	0,872
[KarC <sub>14</sub> ][Br]	2,233
[KarC <sub>16</sub> ][Br]	1,638
[KarC <sub>18</sub> ][Br]	2,712

Wyniki badania mieszczą się w zakresie od ok. 0,86% do 2,71%, co ukazano w tabeli 2. Najmniejszą zawartością wody odznaczała się sól o najkrótszym podstawniku – [KarC<sub>2</sub>][Br], a największą sól zawierająca najdłuższy łańcuch alkilowy – [KarC<sub>18</sub>][Br]. Analiza wyników pozwoliła odkryć, że estryfikowane pochodne L-karnityny mogą zawierać znaczące ilości wody, dochodzące do nawet 3%. Aspekt ten nie został ujawniony w pracy Mero i in. [6], co stanowi nowość naukową i ma kluczowe znaczenie z punktu widzenia badań nad właściwościami i aplikacją tej grupy związków. Wyniki przeprowadzonej analizy dowodzą zatem, że przy pracy z bromkami L-karnitynianów alkilu należy zastosować efektywne metody wyodrębniania ich z mieszanin poreakcyjnych, a także późniejszego oczyszczania, jak i zachować rygorystyczne warunki przechowywania. Wskazane jest magazynowanie ich w atmosferze osuszonego gazu obojętnego (takiego jak argon) lub wykorzystanie komory próżniowej.

### Temperatura topnienia

Kolejny krok badań stanowiło określenie temperatur topnienia zsyntezowanych produktów. Uzyskane temperatury zawierały się w przedziale 48–171°C, a ich dokładne wartości zostały przedstawione w tabeli 3. Analizując wyniki, można zauważyć wyraźny wpływ długości przyłączonego łańcucha alkilowego na przemiany fazowe. Odstępstwem od tej reguły jest [KarC<sub>2</sub>][Br] charakteryzujący się najwyższą wartością temperatury topnienia. Jest to zgodne ze stanem wiedzy, wskazującym, że krótkie łańcuchy alkilowe nie powodują trudności w przestrzennym ułożeniu cząsteczek i energia sieci krystalicznej tego typu układów jest wysoka. W efekcie ilość energii potrzebnej na rozbitcie tej sieci jest wysoka, co przekłada się na obserwowane wysokie temperatury topnienia [20]. Proces topnienia związków zawierających 8–18 atomów węgla w łańcuchu alkilowym rozpoczął się poniżej progu 100°C, co oznacza, że można je zakwalifikować do grupy cieczy jonowych. Sole [KarC<sub>4</sub>][Br] i [KarC<sub>6</sub>][Br] nie zostały poddane tej analizie ze względu na fakt występowania w postaci ciekłej (substancje maziste) w temperaturze pokojowej.

Dane przedstawione w publikacji Mero i in. [6] pozostają w zgodzie z trendem temperatur topnienia, zwiększających się wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego. Najniższa ustalona wartość wynosiła 37,6°C, a najwyższa – 94,1°C. Różnice w początkowym progu przemian fazowych (tzw.  $T_{\text{onset}}$ ) wahają się ok. 4–13°C. Analizując temperatury topnienia związków otrzymanych w toku niniejszych badań oraz bromków L-karnitynianów opisywanych uprzednio [6], zauważyć można pewne rozbieżności wyników, które mogą wynikać z zastosowania różnych technik puryfikacji, czystości finalnie otrzymanych produktów czy też wykorzystanej metody determinacji tego parametru. Badania DSC pozwoliły na precyzyjne wyznaczenie początkowego punktu przemiany fazowej, natomiast analiza wizualna procesu topnienia doprowadziła do określenia zakresu temperatury, w którym zachodzi przemiana fazowa.

Tabela 3. Temperatura topnienia otrzymanych soli amoniowych

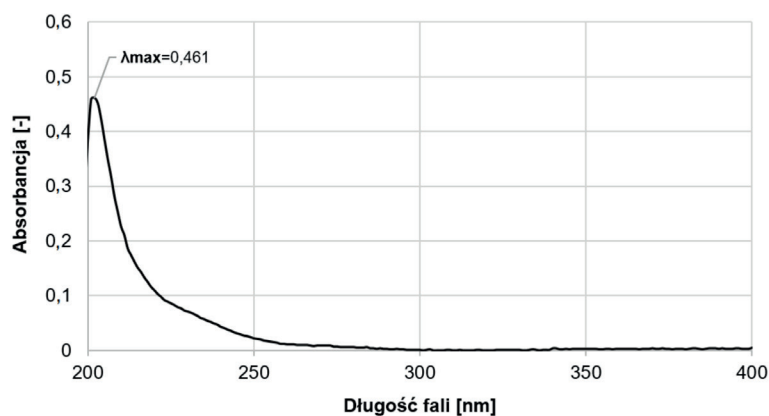
Nazwa związku	Temperatura topnienia [°C]	Temperatura topnienia [°C] [6]
[KarC <sub>2</sub> ][Br]	154–171	–
[KarC <sub>4</sub> ][Br]	–	–
[KarC <sub>6</sub> ][Br]	–	–
[KarC <sub>8</sub> ][Br]	48–51	37,6
[KarC <sub>10</sub> ][Br]	62–65	71,0
[KarC <sub>12</sub> ][Br]	64–67	70,7
[KarC <sub>14</sub> ][Br]	73–76	76,7
[KarC <sub>16</sub> ][Br]	78–86	87,3
[KarC <sub>18</sub> ][Br]	81–88	94,1

Warto zaznaczyć, że obecnie dostępne doniesienia literaturowe potwierdzają wpływ zawartości wody w związkach na wykazywane przez nie właściwości fizykochemiczne, takie jak gęstość, lepkość, przewodnictwo elektryczne czy omawiana w tym przypadku temperatura topnienia [21–22]. Upřednio wykonana analiza wskazuje na dużą zawartość wody w uzyskanych bromkach L-karnitynianów alkilu (0,86–2,71%). Na podstawie wyżej wymienionych doniesień literaturowych można wnioskować, że rozbieżności ukazane w tabeli 3 mogą również wynikać z obecności wody w badanych związkach. Niniejsze porównanie dowodzi istotności komplementarnej analizy parametrów otrzymywanych substancji chemicznych, biorąc pod uwagę możliwe zmiany ich właściwości spowodowane niepożądanymi zanieczyszczeniami lub zawartością wody.

## Analiza spektralna

### UV

Poniżej przedstawiono wyniki analizy absorpcji promieniowania UV przez estryfikowane pochodne karnityny, co do tej pory nie zostało ujawnione ani poddane wnikliwej analizie. Powszechnie wiadomo, że wiązanie estrowe powoduje obecność dwóch maksimum absorpcji przy długości fali, za które odpowiadają przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$  (<200 nm) oraz  $n \rightarrow \pi^*$  (~207 nm). Związane są one z przejściem elektronów dla wiązania C=O, obecnością wolnej pary elektronowej atomu tlenu, a także antywiążącego orbitalu  $\pi^*$ . W przypadku bromków L-karnitynianów alkilowych w analizowanym zakresie (200–400 nm) występuje tylko jedno maksimum absorpcji i pojawia się ono przy długości fali 201–204 nm. Zjawisko to potwierdza obecność w strukturze produktów wiązania estrowego pełniącego funkcję auksochromu. Przykładowe widmo dla [KarC<sub>12</sub>][Br] ukazuje rys. 4.

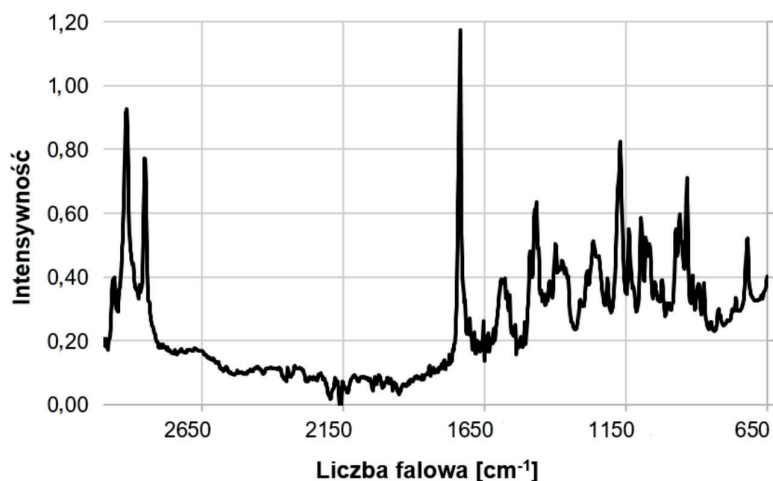


Rys. 4. Wykres UV dla [KarC<sub>12</sub>][Br]

Obecność podstawnika halogenowego takiego jak atom bromu powoduje przesunięcie batochromowe, przesuwając maksimum absorpcji ku wyższym wartościom. Zmierzenie absorbancji analizowanych próbek przy zadanych stężeniach umożliwiło obliczenie molowych współczynników absorpcji związków (ok.  $5700 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), które wskazują na przejście elektronów  $n \rightarrow \pi^*$  odpowiadające pasmu K. Nadmienić należy, że niezbędne będzie zebranie danych absorpcji omawianych związków w szerokim zakresie rozpuszczalników w celu poszerzenia obecnej bazy danych i zwiększenia jej przydatności w dalszych pracach nad szeregiem homologicznym estrów karnitynianów alkilowych.

## IR

Analiza związków techniką spektroskopii podczerwieni (FT-IR) potwierdziła obecność wielu grup funkcyjnych w zsyntezowanych solach, co ilustrują rys. 5 oraz tabela 4. Wyróżnić można sygnały zlokalizowane w rejonie  $2852\text{--}2971 \text{ cm}^{-1}$  i  $1364\text{--}1379 \text{ cm}^{-1}$ , pochodzące od drgań rozciągających wiązań C–H z łańcucha alkilowego. Pik odznaczający się największą intensywnością na widmie (w zakresie  $1728\text{--}1739 \text{ cm}^{-1}$ ) przypisać można drganiom rozciągającym wiązania C=O w ugrupowaniu estrowym. Co więcej, na istnienie tego ugrupowania wskazują drgania rozciągające C–O w obszarze  $1129\text{--}1295 \text{ cm}^{-1}$ . Grupa czterech sygnałów w zakresie  $935\text{--}1099 \text{ cm}^{-1}$  potwierdza występowanie w otrzymanych solach czwartorzędowego atomu azotu.



Rys. 5. Widmo FT-IR dla  $[\text{KarC}_{12}][\text{Br}]$

Związki w publikacji [6] poddano analizie FT-IR w szerszym zakresie liczby falowej, dlatego też drgania łańcucha alkilowego przyłączonego w procesie O-alkilowania zauważyć można w zakresie  $2850\text{--}3014 \text{ cm}^{-1}$ . Sygnał pochodzący od drgań rozciągających w ugrupowaniu C=O wiązania estrowego w każdym przypadku pojawia się w okolicy  $1736 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast pasmo dla wiązania C–O – w rejonie  $1137\text{--}1264 \text{ cm}^{-1}$ . Obecność wiązań między atomami węgla i azotu potwierdzają piki przy liczbie falowej  $933\text{--}1096 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 4. Wyniki analizy FT-IR dla bromków L-karnitynianów alkilowych dla wybranych sygnałów grup funkcyjnych

Liczba falowa [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
Badania własne	Dane literaturowe [6]
(C–H <sub>v</sub> ) 2852–2971	(C–H <sub>v</sub> ) 2850–3014
(C=O <sub>v</sub> ) 1728–1739	(C=O <sub>v</sub> ) 1736
(C–H <sub>δ</sub> ) 1364–1379	(C–H <sub>δ</sub> ) 1468–1372
(C–O <sub>v</sub> ) 1129–1295	(C–O <sub>v</sub> ) 1137–1264
(C–N <sub>v</sub> ) 935–1099	(C–N <sub>v</sub> ) 933–1096

Obydwie zastosowane metody analizy spektroskopowej FT-IR skutkowały otrzymaniem analogicznych widm. Jedyne znaczące różnice w opisie pasma pochodzącego od drgań C–H wynikają z różnego zakresu liczby falowej. Wnioskować można zatem zarówno o braku zanieczyszczeń organicznych oraz prawidłowości przeprowadzonych syntez, jak i o precyzyjnie dobranych metodach finalnej izolacji produktów.

### NMR

W dalszej części pracy wykonano analizy spektralne  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR. Na podstawie uzyskanych widm potwierdzono zakładane struktury związków, a zatem również prawidłowość przeprowadzonej syntezy. Zastosowanie rozpuszczalnika innego niż w artykule [6] daje szeroki pogląd na analizę spektralną szeregu bromku L-karnitynianów alkilu i wzbogaca dostępną bazę danych dotyczącą pochodnych L-karnityny. Ponadto bardzo ważnym aspektem z punktu widzenia analizy spektralnej jest określenie wpływu rozpuszczalnika na położenie poszczególnych sygnałów. Dane zebrane w postaci tabelarycznej (tabele 5–7) wyraźnie wskazują na duże podobieństwo zebranych sygnałów na widmach wodorowych i węglowym. Wyróżnić można sygnały od wodorów grupy –OH przy przesunięciu chemicznym 5,46–5,82 ppm, –CHOH przy 4,30–4,55 ppm, –CH<sub>2</sub>OCO– przy 3,90–4,13 ppm, –NCH<sub>2</sub>– przy 3,30–3,57 ppm, –NCH<sub>3</sub> przy 3,10–3,27, –CHCH<sub>2</sub>COO– przy 2,35–2,70 ppm, –CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO– przy 1,47–1,72 ppm, –CH<sub>2</sub>– przy 1,14–1,35 ppm oraz –CH<sub>3</sub> przy 0,76–0,92 ppm. Ponadto zidentyfikowano piki pochodzące od atomów węgla ugrupowania –COO– przy przesunięciu chemicznym 170–171,3 ppm, –CH<sub>2</sub>N– przy 68,9–70,3 ppm, –CH<sub>2</sub>OCO– przy 60,4–65,4 ppm, –CHOH przy 62,0–62,8 ppm, CH<sub>3</sub>N– przy 53,1–55,2 ppm, –CH<sub>2</sub>COO– przy 39,7–40,5 ppm, –CH<sub>2</sub>– przy 22,0–32,0 ppm, a także od –CH<sub>3</sub> przy 13,4–14,2 ppm.

Tabela 5. Analiza spektralna  $^1\text{H}$  NMR oraz  $^{13}\text{C}$  NMR bromków karnitynianów alkilowych

Bromek karnitynianu etylu [KarC <sub>2</sub> ][Br]	
$^1\text{H}$ NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )	$^{13}\text{C}$ NMR (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> )
5,70 (1H, s)	170,0
4,34–4,55 (1H, s)	69,0
3,95–4,12 (2H, m)	63,7
3,33–3,57 (2H, t)	62,3
3,16 (9H, s)	53,3
2,34–2,69 (2H, m)	40,4
0,85 (3H, t)	13,4
Bromek karnitynianu butylu [KarC <sub>4</sub> ][Br]	
5,67 (1H, s)	170,1
4,36–4,48 (1H, s)	69,0
4,02–4,08 (2H, m)	63,9
3,37–3,42 (2H, t)	62,4
3,15 (9H, s)	53,4
2,45–2,53 (2H, m)	40,3
1,50–1,60 (2H, m)	30,1
1,28–1,36 (2H, m)	18,6
0,88 (3H, t)	13,5
Bromek karnitynianu heksylu [KarC <sub>6</sub> ][Br]	
5,68 (1H, s)	170,1
4,34–4,55 (1H, s)	69,2

3,95–4,12 (2H, m)	64,9
3,34–3,55 (2H, t)	62,4
3,15 (9H, s)	51,2
2,35–2,71 (2H, m)	39,3
1,45–1,72 (2H, m)	30,5
1,15–1,34 (6H, m)	25,0
0,87 (3H, t)	22,1
–	17,4
–	13,2

Dane z analiz magnetycznego rezonansu jądrowego wykonanych w roztworach deuterowanego chloroformu (CDCl<sub>3</sub>) [6] zachowują podobne położenie pików, a jedyną istotną różnicą jest brak sygnału od atomu wodoru w grupie wodorotlenowej w DMSO-*d*<sub>6</sub> dla [KarC<sub>12</sub>][Br]. Przyczyną tego zjawiska może być wymiana atomu wodoru z atomem deuteru z cząsteczki zastosowanego rozpuszczalnika. Warto zaznaczyć, że przesunięcia chemiczne dla atomu wodoru w grupie –OH jako jedyne znacznie różnią się w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. Rozbieżność ta sięga nawet ok. 0,70 ppm. Istotnym wnioskiem wynikającym z niniejszej analizy jest także zidentyfikowanie zjawiska pokrywania się pików pochodzących od dimetylosulfotlenku oraz pików jednej z grup –CH<sub>2</sub>– zarówno na widmie <sup>1</sup>H NMR, jak i <sup>13</sup>C NMR. Zwraca to uwagę na istotność poszerzania bazy danych badań NMR celem ułatwienia procedury potwierdzania struktury chemicznej na podstawie analizy spektralnej.

Tabela 6. Analiza spektralna <sup>1</sup>H NMR bromków karnitynianów alkilowych w różnych rozpuszczalnikach

[KarC <sub>8</sub> ][Br]		[KarC <sub>10</sub> ][Br]		[KarC <sub>12</sub> ][Br]		[KarC <sub>14</sub> ][Br]		[KarC <sub>16</sub> ][Br]		[KarC <sub>18</sub> ][Br]	
DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>
5,69 (1H, d)	5,15 (1H, s)	5,68 (1H, s)	5,14 (1H, s)	–	5,14 (1H, s)	5,55 (1H, s)	5,14 (1H, s)	5,64 (1H, s)	5,15 (1H, s)	5,66 (1H, s)	5,15 (1H, s)
4,35– 4,55 (1H, m)	4,75– 4,68 (1H, m)	4,33– 4,51 (1H, m)	4,73– 4,66 (1H, m)	4,43– 4,53 (1H, m)	4,73– 4,66 (1H, m)	4,32– 4,49 (1H, m)	4,73– 4,67 (1H, m)	4,33– 4,52 (1H, m)	4,74– 4,69 (1H, m)	4,30– 4,51 (1H, m)	4,74– 4,69 (1H, m)
3,95– 4,13 (2H, m)	4,10– 4,01 (2H, m)	3,94– 4,11 (2H, m)	4,07– 3,98 (2H, m)	3,97– 4,10 (2H, m)	4,07– 3,98 (2H, m)	3,90– 4,09 (2H, m)	4,10– 4,00 (2H, m)	3,95– 4,08 (2H, m)	4,08– 3,99 (2H, m)	3,94– 4,07 (2H, m)	4,08– 3,99 (2H, m)
3,34– 3,57 (2H, m)	3,80– 3,66 (2H, m)	3,36– 3,55 (2H, m)	3,77– 3,64 (2H, m)	3,38– 3,57 (2H, m)	3,77– 3,64 (2H, m)	3,33– 3,51 (2H, m)	3,78– 3,65 (2H, m)	3,35– 3,55 (2H, m)	3,80– 3,68 (2H, m)	3,30– 3,50 (2H, m)	3,80– 3,68 (2H, m)
3,21 (9H, s)	3,48 (9H, s)	3,20 (9H, s)	3,47 (9H, s)	3,21 (9H, s)	3,47 (9H, s)	3,16 (9H, s)	3,47 (9H, s)	3,21 (9H, s)	3,49 (9H, s)	3,20 (9H, s)	3,49 (9H, s)
2,35– 2,70 (2H, m)	2,76– 2,66 (2H, m)	2,40– 2,59 (2H, m)	2,73– 2,63 (2H, m)	2,41– 2,61 (2H, m)	2,73– 2,63 (2H, m)	2,38– 2,52 (2H, m)	2,70– 2,67 (2H, m)	2,38– 2,57 (2H, m)	2,75– 2,65 (2H, m)	2,38– 2,57 (2H, m)	2,75– 2,65 (2H, m)
1,47– 1,72 (2H, d)	1,64– 1,57 (2H, m)	1,52– 1,65 (2H, d)	1,51– 1,64 (2H, m)	1,53– 1,65 (2H, d)	1,61– 1,54 (2H, m)	1,51– 1,60 (2H, d)	1,61– 1,55 (2H, m)	1,47– 1,60 (2H, d)	1,63– 1,56 (2H, m)	1,47– 1,60 (2H, d)	1,63– 1,56 (2H, m)
1,15– 1,35 (10H, m)	1,32– 1,26 (10H, m)	1,16– 1,33 (18H, m)	1,17– 1,36 (18H, m)	1,15– 1,34 (18H, m)	1,30– 1,22 (18H, m)	1,14– 1,34 (22H, m)	1,30– 1,23 (22H, m)	1,14– 1,32 (26H, m)	1,31– 1,23 (26H, m)	1,14– 1,31 (30H, m)	1,31– 1,23 (30H, m)
0,86 (3H, t)	0,87 (3H, t)	0,87 (3H, t)	0,85 (3H, t)	0,86 (3H, t)	0,84 (3H, t)	0,87 (3H, t)	0,85 (3H, t)	0,83 (3H, t)	0,86 (3H, t)	0,87 (3H, t)	0,86 (3H, t)



Tabela 7. Analiza spektralna <sup>13</sup>C NMR bromków karnitynianów alkilowych w różnych rozpuszczalnikach

[KarC <sub>8</sub> ][Br]		[KarC <sub>10</sub> ][Br]		[KarC <sub>12</sub> ][Br]		[KarC <sub>14</sub> ][Br]		[KarC <sub>16</sub> ][Br]		[KarC <sub>18</sub> ][Br]	
DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>	DMSO-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>
170,0	171,2	170,0	171,2	170,2	171,2	170,1	171,2	170,0	171,2	171,3	171,0
69,0	70,3	69,0	70,2	69,1	70,3	68,9	70,3	69,0	70,3	70,3	69,9
64,1	65,4	64,1	65,4	64,2	65,4	64,0	65,4	64,1	65,4	65,4	65,1
62,3	62,9	62,2	62,8	62,0	62,8	62,0	62,8	62,3	62,8	62,8	62,0
53,3 (3C)	55,1 (3C)	53,1 (3C)	55,1 (3C)	53,2 (3C)	55,1 (3C)	53,3 (3C)	55,1 (3C)	53,3 (3C)	55,1 (3C)	55,2 (3C)	54,1 (3C)
40,3	39,7	40,2	39,9	40,5	39,7	40,4	39,7	40,2	39,7	39,7	40,6
31,1	31,9	31,0	32,0	31,0	32,0	31,1	32,0	31,3	32,0	32,0	31,8
28,55	29,31	28,54 (3C)	29,6 (2C)	29,09 (3C)	29,7 (3C)	29,06 (4C)	29,8 (4C)	29,0 (7C)	29,8 (7C)	29,8 (9C)	29,1 (9C)
28,51	29,26	28,50	29,4 (2C)	29,04	29,6	29,02	29,6	28,98	29,6	29,97	28,94
28,0	28,6	27,9	28,6	28,7	29,4	28,3	29,44	28,94	29,44	29,5	28,91
25,3	26,0	25,1	26,0	28,5	29,3	28,4	29,36	28,7	29,37	29,4	28,2
22,0	22,8	22,1	22,7	28,2	28,6	28,1	28,6	28,0	28,6	28,6	28,0
13,8	14,2	13,4	14,2	25,3	26,0	25,3	26,0	25,3	26,0	26,0	24,9
-	-	-	-	22,0	22,7	22,0	22,7	22,0	22,8	22,8	22,0
-	-	-	-	13,9	14,2	14,1	14,2	13,8	14,2	14,2	13,9

### Rozpuszczalność

Rozpuszczalność bromków L-karnitynianów alkilowych przedstawiono w tabeli 8. Pomimo że część tych związków jest już znana w literaturze, badania tego typu nie zostały dotychczas opisane, a zebrane wyniki mogą stanowić ważny zasób wiedzy związanej z badaniami aplikacyjnymi z użyciem estrów L-karnityny. Rozpuszczalniki w badaniu uporządkowano według malejącej polarności według skali Snydera.

Tabela 8. Rozpuszczalność czwartorzędowych soli amoniowych z kationem typu betainy w temperaturze pokojowej

R	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
2	R	R	R	T	N	N	N	N	N	N
4	R	R	R	T	T	R	N	T	N	T
6	Ś	N	Ś	T	Ś	Ś	N	Ś	T	N
8	Ś	R	R	R	R	T	T	R	N	N
10	Ś	R	R	T	N	T	T	N	T	R
12	T	R	T	N	N	T	N	N	N	N
14	T	T	T	N	N	N	N	N	N	N
16	T	T	N	N	N	N	N	N	N	N
18	N	Ś	Ś	N	N	Ś	N	R	N	N

R (kolor zielony) – dobrze rozpuszczalne, Ś (kolor żółty) – średnio rozpuszczalne, T (kolor pomarańczowy) – trudno rozpuszczalne, N (kolor czerwony) – nierozpuszczalne.

Badanie wykazało, że rozpuszczalność badanych substancji maleje wraz ze spadkiem polarności danego rozpuszczalnika. Zsyntezowane związki wykazały wysokie powinowactwo do wody, metanolu oraz DMSO, czego powodem jest wysoka hydrofilowość anionu bromkowego i ugrupowania amoniowego. Długość łańcucha alkilowego ma widoczny wpływ na rozpuszczalność badanych soli – im podstawnik ten jest dłuższy, tym związki wykazują mniejsze powinowactwo do wody. Zjawisko to jest ściśle związane ze wzrostem hydrofobowości substancji wraz z wydłużaniem się podstawnika alkilowego. Jako jedyny w wodzie nie rozpuszczał się związek  $[\text{KarC}_{18}][\text{Br}]$ , w metanolu –  $[\text{KarC}_6][\text{Br}]$ , natomiast w DMSO nie rozpuścił się  $[\text{KarC}_{16}][\text{Br}]$ . Co więcej, sole  $[\text{KarC}_8][\text{Br}]$  oraz  $[\text{KarC}_{18}][\text{Br}]$  dobrze rozpuszczały się w chloroformie, a  $[\text{KarC}_{10}][\text{Br}]$  w heksanie. Najlepszą rozpuszczalnością w szerokim przekroju zastosowanych cieczy charakteryzowały się  $[\text{KarC}_4][\text{Br}]$ ,  $[\text{KarC}_6][\text{Br}]$  i  $[\text{KarC}_8][\text{Br}]$ , co może być spowodowane ich ciekłym stanem skupienia w temperaturze pokojowej.

Przeprowadzona analiza dostarcza nieopisanych dotąd w literaturze istotnych informacji z punktu widzenia dalszego szlaku syntez, możliwych do przeprowadzenia na analizowanych w tej pracy związkach. Możliwość wymiany anionu bromkowego na jon o pożądanej aktywności biologicznej czyni otrzymane związki obiecującym obiektem badań, chociażby z zakresu farmakologii [23]. Analiza rozpuszczalności może być zatem przydatnym narzędziem w procesie doboru rozpuszczalników czy metod oczyszczania, które można zastosować w przypadku, gdy substratem będzie jeden z wybranych bromków L-karnitynianów alkilu.

## WNIOSKI

Opracowano efektywną metodę otrzymywania sześciu znanych oraz trzech nowych soli amoniowych zawierających kation L-karnitynianu alkilu oraz anion bromkowy. Synteza związków opisanych w niniejszej pracy pozwoliła na opracowanie nowych wydajnych metod O-alkilowania L-karnityny, co umożliwiło otrzymanie jej estryfikowanych form. Surowiec wyjściowy do badań jako substancja pochodzenia naturalnego wpisuje się koncepcję zielonej chemii.

Analizy spektrometrii UV, FT-IR i NMR pozwoliły na potwierdzenie prawidłowości struktur uzyskanych związków. Ustalono obecność wiązania estrowego na podstawie występowania maksimów absorpcji w zakresie promieniowania UV (201–204 nm) oraz intensywnych sygnałów dla liczb falowych w rejonie  $1728\text{--}1739\text{ cm}^{-1}$  i  $1129\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$  w analizie IR. Badanie NMR umożliwiło określenie odpowiedniej liczby atomów wodoru i węgla oraz ich odpowiedniego wzajemnego położenia na uzyskanych widmach. Wyniki analizy zawartości wody mieściły się w zakresie 0,86–2,71% i potwierdziły tym samym wysoką higroskopijność czwartorzędowych soli amoniowych z kationem będącym pochodną L-karnityny. Na temperaturę topnienia soli wyraźny wpływ miała długość przyłączonego łańcucha alkilowego. Ponadto osiem z nich zaliczyć można do grupy cieczy jonowych z racji przechodzenia w stan ciekły poniżej temperatury  $100^\circ\text{C}$ . Badanie rozpuszczalności wykazało generalne pogorszenie powinowactwa do rozpuszczalnika wraz ze zmniejszającą się jego polarnością oraz ze wzrostem ilości atomów węgla w łańcuchu alkilowym.

Porównanie uzyskanych danych z dostępną bazą literaturową pozwoliło na wnikliwą analizę właściwości omawianych substancji i wykazanie interesujących różnic w zależności od zaprojektowanej syntezy lub też metodologii wyznaczania parametrów fizykochemicznych. Dalsze badania nad omawianymi estrami L-karnityny pomogą określić ich dodatkowe unikatowe właściwości, takie jak potencjalny wpływ na środowisko. Niezbędne będzie zbadanie ich aktywności fitotoksycznej oraz potencjalnego wpływu na organizmy bytujące w ekosystemach wodnych.

## FINANSOWANIE

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

## LITERATURA

- [1] Czuryškiewicz D., Rzemieniecki T., Wojcieszak M. Czwartorzędowe sole amoniowe z anionem trisulfonoglicerolowym o aktywności powierzchniowej, w: Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński (red.), *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020*. Wydaw. ZUT w Szczecinie, 2020, 16–17.
- [2] Pernak J. Aktywność biologiczna soli zawierających czwartorzędowy atom azotu. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1653–1656.
- [3] Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiegre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegny T. Glycine betaine as a renewable raw material to “greener” new cationic surfactants. *Green Chem.* 2008, 3, 310–320.
- [4] Lundberg D., Stjern Dahl M., Holmberg K. Ester-based surfactants: Are they stable enough? *J. Surfactants Deterg.* 2022, 26, 229–236.
- [5] Hackl K., Muhlbauer A., Ontiveros J.F., Marinkovic S., Estrine B., Kunz W., Nardello-Rataj V. Carnitine alkyl ester bromides as novel biosourced ionic liquids, cationic hydrotropes and surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 511, 165–173.
- [6] Mero A., Mezzetta A., Nowicki J., Łuczak J., Guazzelli L. Betaine and l-carnitine ester bromides: Synthesis and comparative study of their thermal behaviour and surface activity. *J. Mol. Liq.* 2021, 334, 115988.
- [7] Syguda A., Gielnik A., Borowski A., Wóźniak-Karczewska M., Parus A., Piechalak A., Olejnik A., Marecik R., Ławniczak Ł., Chrzanowski Ł. Esterquat herbicidal ionic liquids (HILs) with two different herbicides: Evaluation of activity and phytotoxicity. *New J. Chem.* 2020, 42, 9819–9827.
- [8] Stachowiak W., Smolibowski M., Kaczmarek D.K., Rzemieniecki T., Niemczak M. Toward revealing the role of the cation in the phytotoxicity of the novel betaine-based esterquats comprising dicamba herbicide. *Sci. Total Environ.* 2022, 844, 157181.
- [9] Niemczak M., Walkiewicz F., Giszter R. Synthesis and properties of quaternary ammonium salts with trimethylvinylammonium cation. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1646–1648.
- [10] Lipińska-Ojrzanowska A., Walusiak-Skorupa J. Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy. *Med. Pr.* 2014, 65, 675–682.
- [11] Niemczak M., Sobiech Ł., Grzanka M. Iodosulfuron-methyl-based herbicidal ionic liquids comprising alkyl betainate cation as novel active ingredients with reduced environmental impact and excellent efficacy. *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 13661–13671.
- [12] Kleijwegt R.J., Henricks V.C., Winkenwerder W., Baan W., van der Schaaf J. Renewable dimethyl carbonate for tertiary amine quaternisation: kinetic measurements and process optimization. *React. Chem. Eng.* 2021, 6, 2125–2139.
- [13] Zhou C., Wang Y. Structure-activity relationship of cationic surfactants as antimicrobial agents. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2020, 45, 28–43.
- [14] Obłąk E., Gamian A. Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA). *Post. Hig. Med. Dośw.* 2010, 64, 201–211.
- [15] Vogel A.I. *Preparatyka organiczna*. Wydaw. Nauk. PWN, 2006.
- [16] El Kadi N., Martins F., Clausse D., Schulz P.C. Critical micelle concentrations of aqueous hexadecyltrimethylammonium bromide-sodium oleate mixtures. *Colloid Polym. Sci.* 2003, 281, 353–362.
- [17] Guo S., Chen F., Liu L., Li Y., Liu X., Jiang K., Liu R., Zhang S. Effects of the water content on the transport properties of ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 19661–19669.
- [18] Bąkowska E., Siger A., Rudzińska M., Dwiecki K. Water content, critical micelle concentration of phospholipids and formation of association colloids as factors influencing autoxidation of rapeseed oil. *J. Sci. Food Agric.* 2022, 102, 488–495.
- [19] Widegren J.A., Laesecke A., Magee J.W. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chem. Commun.* 2005, 12, 1610–1612.

- [20] Olejniczak A., Stachowiak W., Rzemieniecki T., Niemczak M. Adjustment of the structure of the simplest amino acid present in nature – glycine, toward more environmentally friendly ionic forms of phenoxypropionate-based herbicides. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 1360.
- [21] Ausín D., Parajó J.J., Trenzado J.L., Varela L.M., Cabeza O., Segade L. Influence of small quantities of water on the physical properties of alkylammonium nitrate ionic liquids. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 7334.
- [22] Rivera-Rubero S., Baldelli S. Influence of water on the surface of hydrophilic and hydrophobic room-temperature ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11788–11789.
- [23] Salido-Fortuna S., Fernández-Bachiller M.I., Marina M.L., Castro-Puyana M. Synthesis and characterization of carnitine-based ionic liquids and their evaluation as additives in cyclodextrin-electrokinetic chromatography for the chiral separation of thiol amino acids. *J. Chromatogr. A* 2022, 1670, 462955.

# MODYFIKACJA IBUPROFENU POCHODNYMI GLICYNY W CELU ZWIĘKSZENIA ROZPUSZCZALNOŚCI W WODZIE SUBSTANCJI AKTYWNEJ

Natalia PODOLAK, Ewa JANUS

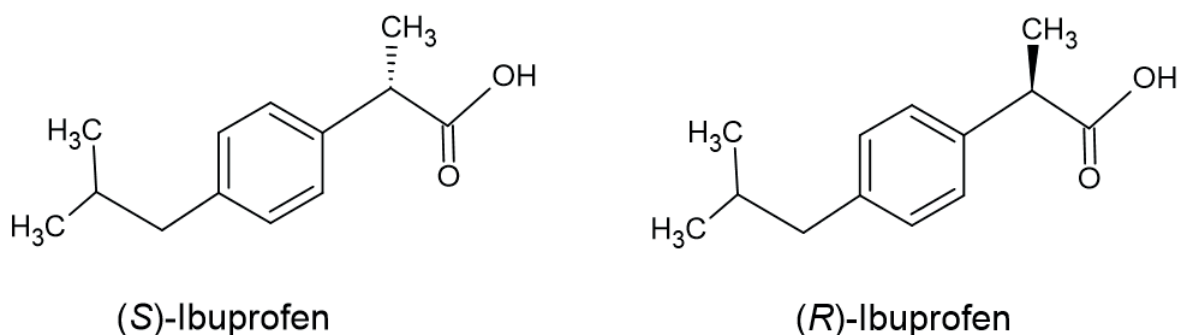
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

## WSTĘP

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) są jednymi z najpowszechniej stosowanych środków mających działanie przeciwbólowe, przeciwzapalne oraz przeciwgorączkowe. Ich działanie polega na hamowaniu aktywności cyklooksygenazy (COX), która produkuje prostaglandyny odpowiedzialne za wywoływanie bólu oraz stany zapalne.

Niestety większość leków z tej grupy charakteryzuje się niską rozpuszczalnością w wodzie, co skutkuje obniżeniem skuteczności ich działania oraz biodostępności. Jednym z nich jest ibuprofen, tj. kwas 2-(p-i-zobutylofenylo)propionowy [1].

Ibuprofen może występować w postaci dwóch enancjomerów (rys. 1). Najczęściej jest wykorzystywany w postaci racematu, czyli równomolowej mieszaniny dwóch enancjomerów: (*S*)-ibuprofenu oraz (*R*)-ibuprofenu. Ponieważ enancjomer *S* wykazuje lepsze działanie przeciwzapalne, na rynek wprowadzono również leki zawierające tylko ten enancjomer – tzw. deksibuprofen. Ibuprofen jest stosowany w leczeniu różnych rodzajów bólu, stanów zapalnych, migren czy reumatoidalnego zapalenia stawów.



Rys. 1. Struktury enancjomerów ibuprofenu

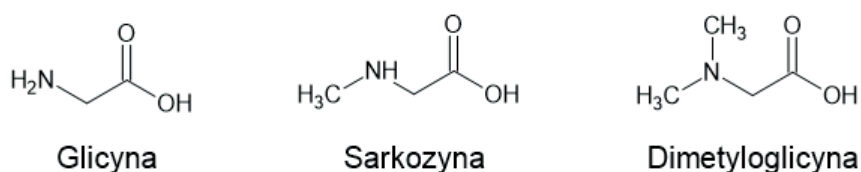
Ibuprofen jest kwasem karboksylowym charakteryzującym się słabą rozpuszczalnością w roztworach wodnych, a wraz ze spadkiem pH jego rozpuszczalność jeszcze bardziej maleje. W jednej z prac badano rozpuszczalność tego kwasu w roztworach wodnych o różnym pH w temperaturze 37°C. Przy pH 6,8 jego rozpuszczalność wynosiła 3,37 mg/ml, przy pH 5,5 – 0,685 mg/ml, a przy pH 1 zmalała aż do 0,038 mg/ml [2].

Jedną z metod modyfikacji ibuprofenu, mającą na celu poprawę jego rozpuszczalności, jest przekształcenie w sole. Pary jonowe mogą być tworzone zarówno z kationami nieorganicznymi, np. sól sodowa ibuprofenu [3], jak i organicznymi. Szeroką grupą związków organicznych, wykorzystywaną do tworzenia soli, są aminokwasy. Ogrywają one ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu, a ich zastosowanie jest bezpieczne dla zdrowia. Znane są połączenia ibuprofenu z takimi aminokwasami, jak: arginina, lizyna [4] czy glicyna [5]. Połączenia takie charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością w wodzie oraz zwiększoną szybkością wchłaniania substancji aktywnej do krwi.

Innym rozwiązaniem jest przekształcenie substancji aktywnej w postaci ciekłych soli, zwanych także aktywnymi farmaceutycznie cieczami jonowymi (ang. *active pharmaceutical ingredient ionic liquids*, API-IL).

Ciecze jonowe są to sole organiczne składające się z organicznego kationu oraz z nieorganicznego lub organicznego anionu, charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Modyfikacja ta pozwala na zwiększenie biodostępności substancji aktywnej poprzez zwiększenie jej rozpuszczalności w wodzie. Ibuprofen był przekształcany w takie sole, jak: ibuprofenu cholina czy ibuprofenu trietyloamoniowy [6, 7]. Znane są również sole ibuprofenu z estrami aminokwasów, jak ester etylowy prolina [8] oraz estry alkilowe L-waliny [9]. Połączenia ibuprofenu z estrami aminokwasów polepszają przenikalność substancji aktywnej przez skórę, dzięki czemu pozwalają na uniknięcie skutków ubocznych doustnego stosowania leku.

W ramach prezentowanych badań przeprowadzono modyfikację *S*-(+)-ibuprofenu za pomocą aminokwasów: glicyny (Gly) i jej pochodnych – *N*-metyloglicyny (sarkozyny, Sar) i *N,N*-dimetyloglicyny (DMG) oraz ich estrów etylowych w celu otrzymania produktów charakteryzujących się lepszą rozpuszczalnością w wodzie (rys. 2).



Rys. 2. Aminokwasy stosowane do modyfikacji ibuprofenu

Określono właściwości fizykochemiczne otrzymanych połączeń, jak: temperatury przemian fazowych, stabilność termiczna oraz rozpuszczalność w wodzie.

## MATERIAŁY I METODY

### Stosowane odczynniki

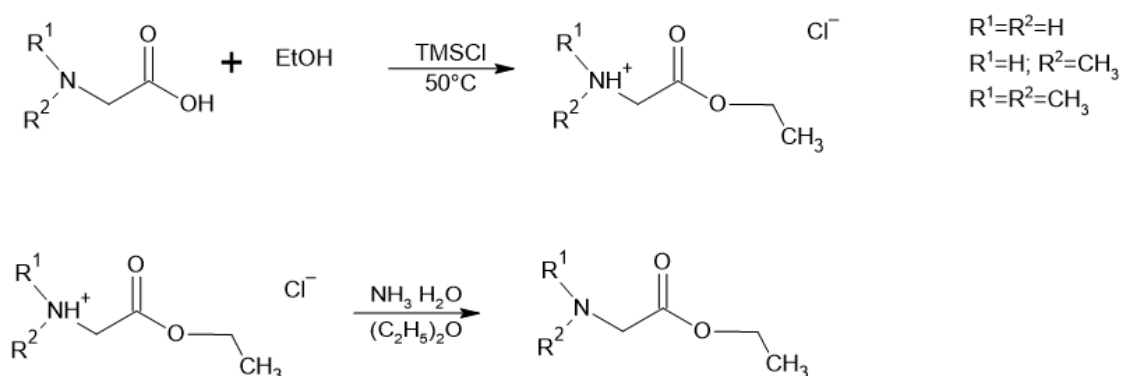
W tabeli 1 zamieszczono informację o zastosowanych odczynnikach.

Tabela 1. Stosowane odczynniki

Nazwa odczynnika	Czystość	Dostawca
Acetonitryl	cz.d.a	Sigma-Aldrich
Chloroform	cz.d.a	P.P.H. „STANLAB” Sp. z o.o.
Chlorotrimetylosilan (TMSCl)	>98%	Sigma-Aldrich
Etylowy alkohol bezwodny	99,8%	POCHBasic
Eter dietylowy	99,5%	POCHBasic
Glicyna (Gly)	>99%	Roth
( <i>S</i> )-Ibuprofen	>98%	Ambeed
<i>N,N</i> -Dimetyloglicyna (DMG)	98%	Ambeed
Sarkozyna (Sar)	98%	Alfa Aesar
Siarczan(VI) sodu bezwodny	cz.d.a	Chempur
Woda amoniakalna r-r	25%	P.P.H. „STANLAB” Sp. z o.o.
DMSO-d <sub>6</sub>	99,8%	Deutero
CDCl <sub>3</sub>	99,8%	Eurisotop

### Metodyka syntezy estrów aminokwasów

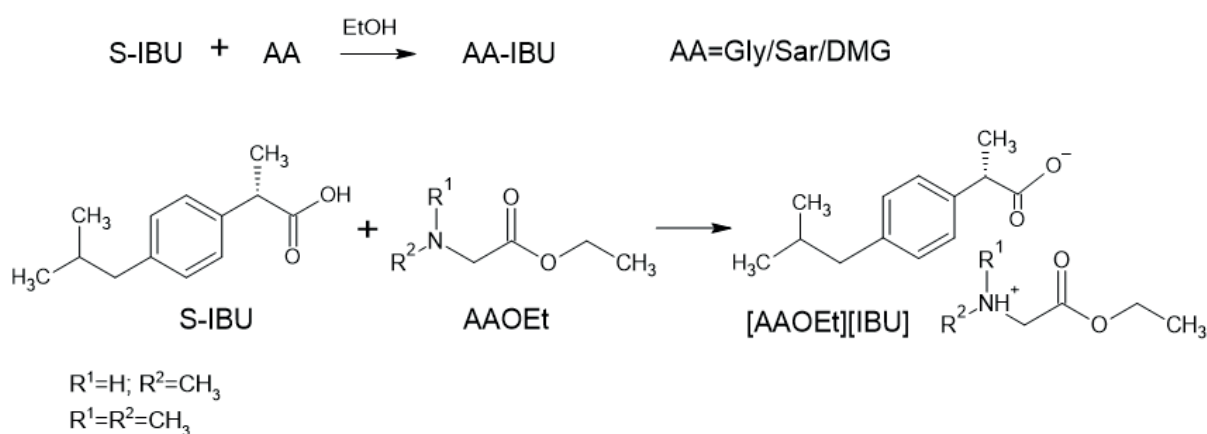
Estry etylowe glicyny, sarkozyny i dimetyloglicyny uzyskano w wyniku zobojętnienia otrzymanych wcześniej chlorowodorków odpowiednich estrów (rys. 3). Syntezę chlorowodorków estrów etylowych aminokwasów prowadzono w reakcji aminokwasu z etanolem jako jednocześnie reagentem i rozpuszczalnikiem, w obecności chlorku trimetylosililu (TMSCl) i w temperaturze wrzenia przez 72 h. Po reakcji chlorowodorek estru aminokwasu oczyszczano najpierw eterem dietylowym, a następnie chloroformem i suszono w suszarce próżniowej pod obniżonym ciśnieniem. Wydajność reakcji wynosiła 90–95%. Zobojętnianie chlorowodorków estrów etylowych aminokwasów przeprowadzono przy użyciu 25-procentowego roztworu wody amoniakalnej, użytej w ilości molowo pięciokrotnie większej niż ilość chlorowodorku. Ester ekstrahowano z warstwy wodnej eterem dietylowym, ekstrakty suszono bezwodnym siarczanem(VI) sodu, a następnie po oddzieleniu środka suszącego odparowywano z nich eter na wyparce rotacyjnej. Uzyskane w ten sposób estry etylowe aminokwasów były cieczami i stosowano je do modyfikacji (S)-ibuprofenu.



Rys. 3. Reakcja otrzymywania i zobojętnienia chlorowodorków estrów etylowych glicyny, sarkozyny i dimetyloglicyny

### Metodyka prowadzenia modyfikacji (S)-ibuprofenu aminokwasami i ich estrami

Modyfikację (S)-ibuprofenu aminokwasami i estrami etylowymi aminokwasów prowadzono, ucierając w moździerzu równomolowe ilości składników (rys. 4).



Rys. 4. Modyfikacja (S)-ibuprofenu aminokwasami oraz reakcja otrzymywania soli ibuprofenu z estrami etylowymi aminokwasów

Podczas modyfikacji aminokwasami stosowano dodatek niewielkiej ilości etanolu do mieszaniny. W przypadku użycia estrów do modyfikacji składniki łączono bez dodatku rozpuszczalników.

## Stosowane metody analityczne

### **Analiza spektroskopowa FT-IR**

Widma FT-IR zarejestrowano za pomocą spektrometru Nicolet 380 FT-IR Thermo Fisher Scientific. Widma rejestrowane były w zakresie 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  metodą ATR.

### **Analiza spektroskopowa NMR**

Spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) wykonano przy użyciu aparatu Bruker DPX 400 MHz. Widma  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR dla produktów modyfikacji (S)-ibuprofenu estrami etylowymi aminokwasów oraz dla chlorowodorków estrów etylowych sarkozyny i dimetyloglicyny zarejestrowano w roztworze  $\text{CDCl}_3$ , natomiast dla chlorowodorku estru etylowego glicyny w  $\text{DMSO}-d_6$ .

### **Oznaczanie temperatury topnienia**

Do pomiaru temperatur topnienia substratów i otrzymanych produktów użyto aparatu OptiMelt MPA100 firmy SRS (Stanford Research Systems). Badanym związkiem napełniono szklaną kapilarę, a następnie umieszczono w aparacie w celu wykonania pomiaru. Pomiar prowadzono, ogrzewając próbkę od temperatury 30°C do 250°C z szybkością wzrostu temperatury 5°C/min.

### **Analiza termograwimetryczna (TG)**

Analizę termograwimetryczną przeprowadzono przy użyciu termomikrowagi TG 209 F1 Libra firmy NETZSCH. Analizy wykonano przy przepływie powietrza (25 ml/min) i azotu jako gazu ochronnego (10 ml/min) w zakresie temperatur 30–600°C i z szybkością grzania 10°C/min. Substancje w ilości ok. 3 mg odważano w tyglach aluminiowych.

Rejestrowano krzywą TG wyrażającą ubytek masy próbki wraz ze wzrostem temperatury, krzywą DTG będącą pierwszą pochodną TG oraz krzywą c-DTA określającą efekty energetyczne przemian zachodzących podczas ogrzewania próbki.

### **Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)**

Do wyznaczenia temperatur przemian fazowych wykorzystano analizator DSC TA Instruments Q-100. Analizy wykonywano w atmosferze azotu, 50 ml/min, w tyglach aluminiowych, do których odważano substancję w ilości 10 mg. Zakres temperatur, w jakim przeprowadzono analizę, był ustalany osobno dla każdej substancji w zależności od temperatury topnienia substancji wyjściowych oraz pomiarów wykonanych w kapilarze i analizy TG.

### **Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)**

Analizę proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego PANalyticalEmpyrean przy użyciu promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), w celu zweryfikowania krystaliczności zsyntetyzowanych substancji, a także zaobserwowania podobieństw i różnic w budowie krystalicznej między wyjściowymi związkami a otrzymanymi produktami.

### **Metodyka wyznaczenia rozpuszczalności w wodzie**

W celu wyznaczenia rozpuszczalności substancji w wodzie do zakręcanych fiolek o pojemności 4 ml odważono po ok. 50 mg (S)-ibuprofenu, Gly-IBU, Sar-IBU oraz DMG-IBU i po ok. 200 mg produktów modyfikacji (S)-ibuprofenu estrami etylowymi aminokwasów, a następnie dodano 2  $\text{cm}^3$  wody dejonizowanej. Tak przygotowane próbki mieszano przez 24 h w temperaturze 25°C, po czym wyłączono mieszanie i pozostawiono próbki do rozdzielania faz. Roztwory wodne pobierano przez filtr strzykawkowy w przypadku produktów w postaci stałej lub pipetą automatyczną w przypadku produktów ciekłych. Następnie roz-



cieńczano otrzymane roztwory mieszaniną woda/acetonitryl (50/50) – 10-krotnie w przypadku badania rozpuszczalności (S)-ibuprofenu i jego produktów modyfikacji aminokwasami i 200-krotnie w przypadku pochodnych z estrami etylowymi aminokwasów. Tak przygotowane roztwory analizowano metodą HPLC.

Analizy HPLC wykonywano z użyciem systemu HPLC Agilent Technologies 1220 Series 1260 Infinity, zaopatrzonego w kolumnę Kinetex 5  $\mu\text{m}$  F5 100A (150 mm  $\times$  4,6 mm), firmy Phenomenex i detektor DAD. Fazą ruchomą była mieszanina acetonitrylu i wody w stosunku objętościowym 50/50. Szybkość przepływu eluentu wynosiła 1 ml/min. Kolumna była termostatowana w temperaturze 30°C. Objętość nstrzyku wynosiła 5  $\mu\text{l}$ , a każdy pomiar wykonano trzykrotnie. Chromatogramy rejestrowane były przy długości fali 210 nm. Analizę ilościową wykonano metodą krzywej kalibracyjnej.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### Modyfikacja (S)-ibuprofenu aminokwasami

W wyniku modyfikacji (S)-ibuprofenu glicyną, sarkozyną oraz dimetyloglicyną uzyskano produkty, które miały postać białych ciał stałych. W celu ich scharakteryzowania wyznaczono temperatury topnienia i porównano z temperaturami topnienia wyjściowych substratów (tabela 2). W przypadku połączenia (S)-ibuprofenu z glicyną Gly-IBU podczas analizy DSC zarejestrowano dwa endotermiczne piki, odpowiadające temperaturom topnienia substratów. Dla połączenia Sar-IBU zarejestrowano pik endotermiczny przy temperaturze odpowiadającej temperaturze topnienia (S)-ibuprofenu 52,35°C i nie zaobserwowano piku topnienia sarkozyny, natomiast zarejestrowano drugi pik endotermiczny w temperaturze 115,17°C. Z kolei dla połączenia (S)-ibuprofenu z dimetyloglicyną DMG-IBU zarejestrowano wyłącznie jeden endotermiczny pik w temperaturze 133,05°C, natomiast nie stwierdzono pików odpowiadających temperaturom topnienia wyjściowych substratów.

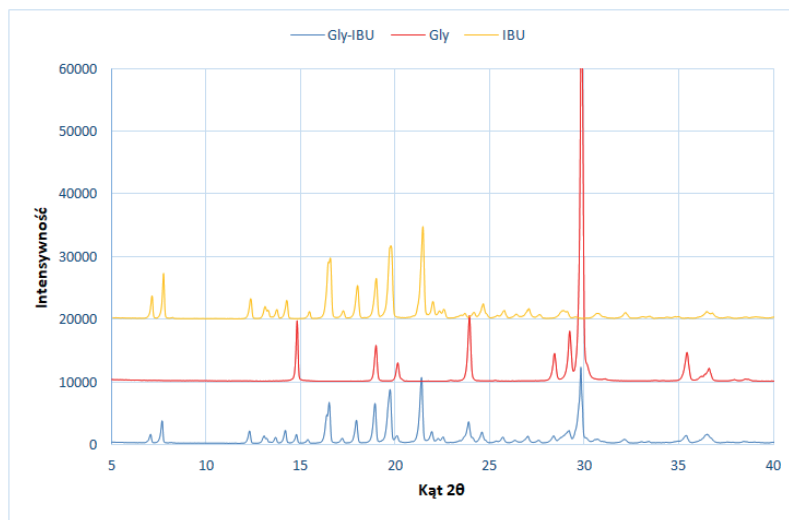
Tabela 2. Zestawienie temperatur topnienia (S)-ibuprofenu, aminokwasów i produktów ich połączenia

Związek	Temperatura topnienia [°C]	
	$T_t^*$	$T_{t(DSC)}^{**}$
S-IBU	51–57	53,2
Glicyna	240–246	257,7
Sarkozyna	200–218	217,1
Dimetyloglicyna	176–182	177,6
Gly-IBU	48–53; 240–244	52,5; 236,7
Sar-IBU	90–114	52,4; 115,2
DMG-IBU	129–133	133,1

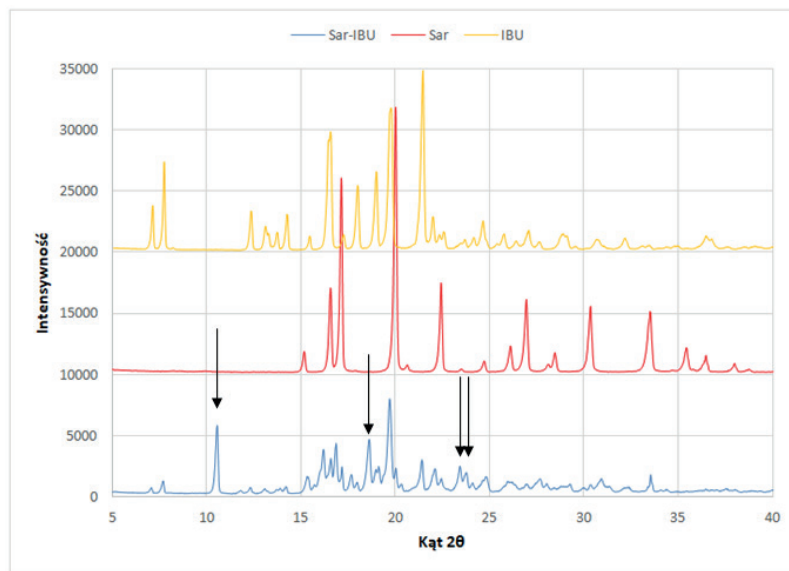
\* Pomiar w kapilarze z zastosowaniem aparatu Optimelt.

\*\* Temperatura piku endotermicznej przemiany zarejestrowanej podczas analizy DSC.

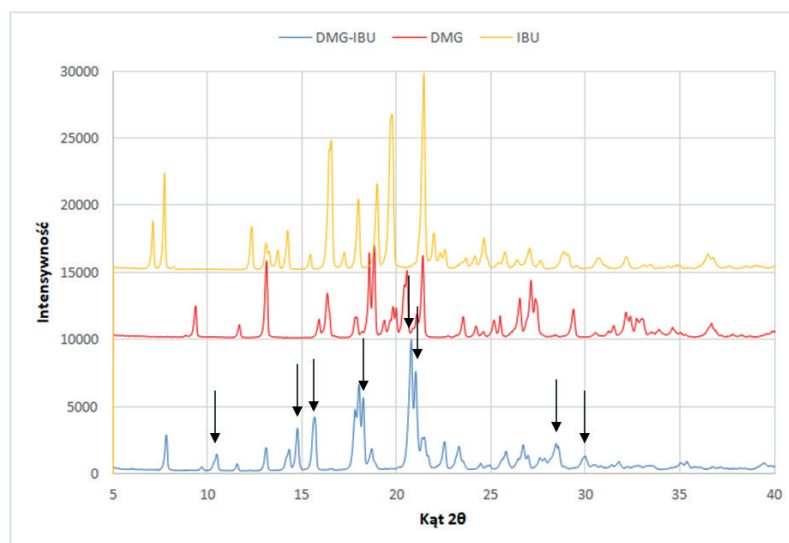
Wyniki te wstępnie wskazywały na otrzymanie nowych związków w przypadku połączenia (S)-ibuprofenu z dimetyloglicyną i sarkozyną, przy czym w przypadku Sar-IBU obecny był nieprzereagowany ibuprofen. Natomiast połączenie z glicyną było jedynie mieszaniną fizyczną substratów. Analiza XRD tych produktów (rys. 5–7) potwierdziła wstępne wnioski.



Rys. 5. Porównanie dyfraktogramów produktu modyfikacji (S)-ibuprofenu glicyną i wyjściowych związków



Rys. 6. Porównanie dyfraktogramów produktu modyfikacji (S)-ibuprofenu sarkozyną i wyjściowych związków

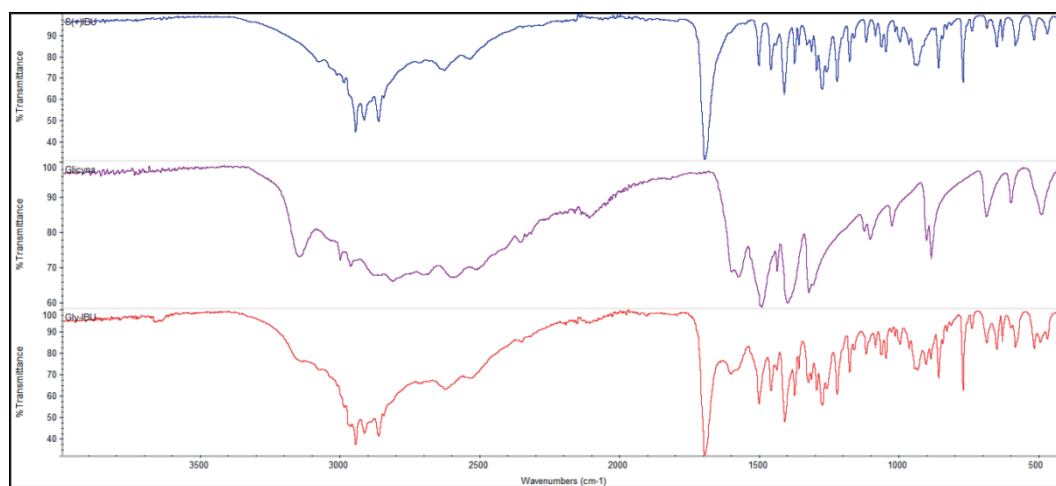


Rys. 7. Porównanie dyfraktogramów produktu modyfikacji (S)-ibuprofenu dimetyloglicyną oraz wyjściowych związków

Na dyfraktogramach produktów modyfikacji (*S*)-ibuprofenu sarkozyną (rys. 6) oraz dimetyloglicyną (rys. 7) zaobserwowano nowe refleksy, przy innych wartościach kąta  $2\theta$  niż w wyjściowych związkach. Dla DMG-IBU były to refleksy o wartości kąta  $2\theta$ : 10,50; 14,77; 15,70; 18,24; 20,80; 21,02; 28,46 i 30,02. Natomiast dla Sar-IBU stwierdzono nowe refleksy przy: 10,57; 18,64; 23,44; 23,78, oprócz refleksów charakterystycznych dla substratów. Występowanie tych nowych refleksów w produktach świadczy, że ich budowa krystaliczna różni się od budowy wyjściowych substancji, co tym samym potwierdza otrzymanie nowych połączeń, przy czym w przypadku sarkozyny pozostają także nieprzereagowane substraty. W przypadku zaś modyfikacji glicyną refleksy na dyfraktogramie otrzymanego produktu (rys. 5) pokrywają się z refleksami wyjściowych związków, co wskazuje na wyłącznie ich fizyczną mieszaninę.

Porównanie widm w podczerwieni wyjściowych składników i otrzymanych z nich układów (rys. 8–10) posłużyło do poparcia dotychczasowych wniosków, dostarczając informacji o powstaniu nowych wiązań wodorowych.

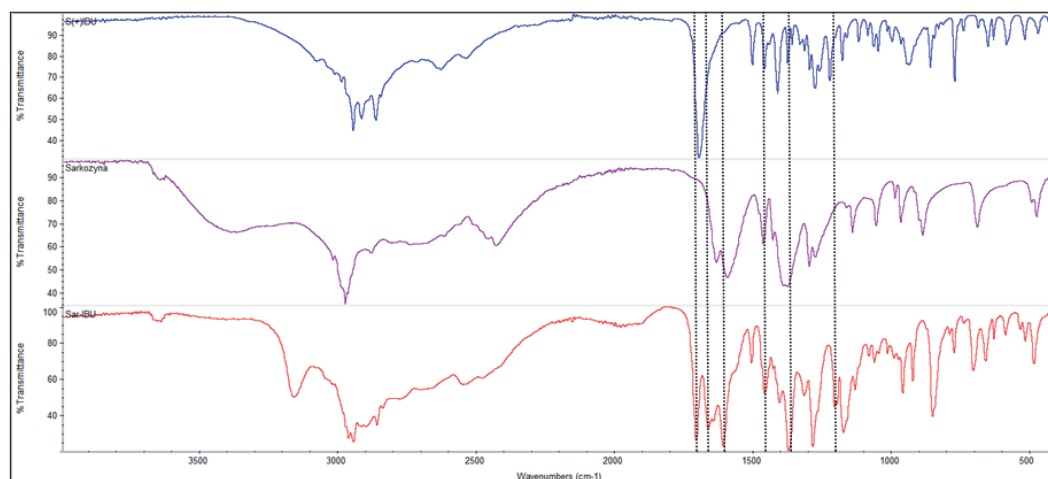
Przedstawione na rys. 8–10 zestawienia widm FTIR przeanalizowano w kilku zakresach liczb falowych, odpowiadających specyficznym drganiom. W zakresie liczb falowych  $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  na widmie (*S*)-ibuprofenu widoczne jest pasmo drgań rozciągających grupy hydroksylowej  $\nu(\text{O-H})$  przy  $2922\text{ cm}^{-1}$ , które jest przesunięte w kierunku niższych liczb falowych dla produktu modyfikacji ibuprofenu dimetyloglicyną lub sarkozyną, odpowiednio do  $2913\text{ cm}^{-1}$  lub  $2908\text{ cm}^{-1}$ . Takie przesunięcie jest charakterystyczne dla grup protonodonorowych i świadczy o utworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy grupą karboksylową ibuprofenu a aminokwasem. Dodatkowym potwierdzeniem utworzenia takiego wiązania wodorowego jest średniej intensywności i szerokie pasmo drgań deformacyjnych wiązania O-H poza płaszczyznę, występujące w ibuprofenie przy  $941\text{ cm}^{-1}$  i przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych, do  $965\text{ cm}^{-1}$  dla układu Sar-IBU i do  $963\text{ cm}^{-1}$  dla układu DMG-IBU. W przypadku zaś układu Gly-IBU oba pasma drgań grupy O-H pozostają przy tych samych wartościach liczb falowych co w wyjściowym ibuprofenu i świadczą o braku utworzenia nowych wiązań wodorowych w uzyskanym produkcie.



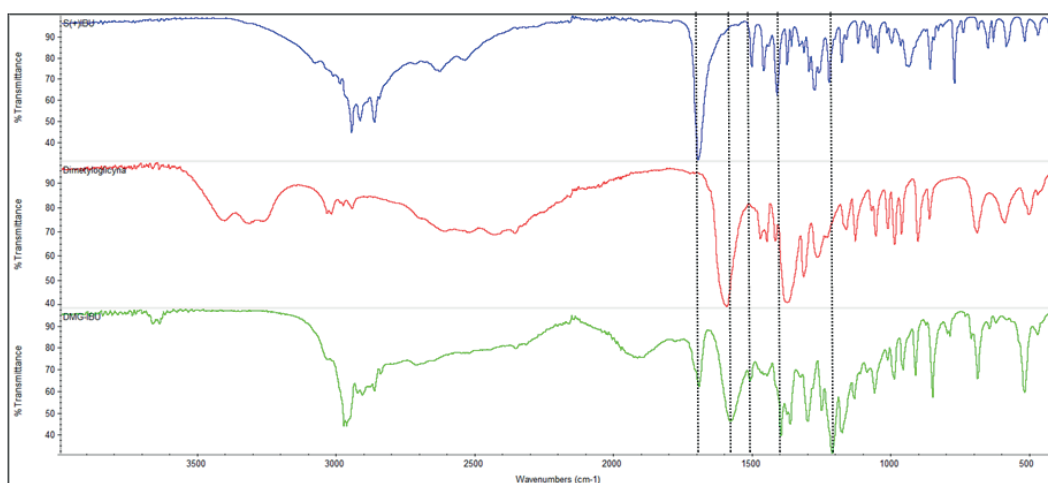
Rys. 8. Porównanie widma FT-IR produktu modyfikacji (*S*)-ibuprofenu glicyną z widmami wyjściowych związków (od góry: (*S*)-ibuprofen, glicyna, produkt modyfikacji)

Kolejnymi diagnostycznymi pasmami są te związane z drganiami rozciągającymi wiązania  $\nu(\text{C=O})$  zarówno w aminokwasie, jak i w ibuprofenu oraz drganiami deformacyjnymi wiązania  $\delta(\text{N-H})$  w aminokwasie.

Położenie powyższych pasm ulega pewnym przesunięciom i zmianom intensywności po połączeniu wyjściowych związków. W przypadku układu DMG-IBU i Sar-IBU zmiany te wskazują na utworzenie nowych wiązań wodorowych lub wręcz przeniesienie protonu z grupy karboksylowej ibuprofenu do grupy aminowej aminokwasu.



Rys. 9. Porównanie widma FT-IR produktu modyfikacji (S)-ibuprofenu sarkozyną z widmami wyjściowych związków (od góry: (S)-ibuprofen, sarkozyna, produkt modyfikacji)



Rys. 10. Porównanie widma FT-IR produktu modyfikacji (S)-ibuprofenu dimetyloglicyną z widmami wyjściowych związków (od góry: (S)-ibuprofen, dimetyloglicyna, produkt modyfikacji)

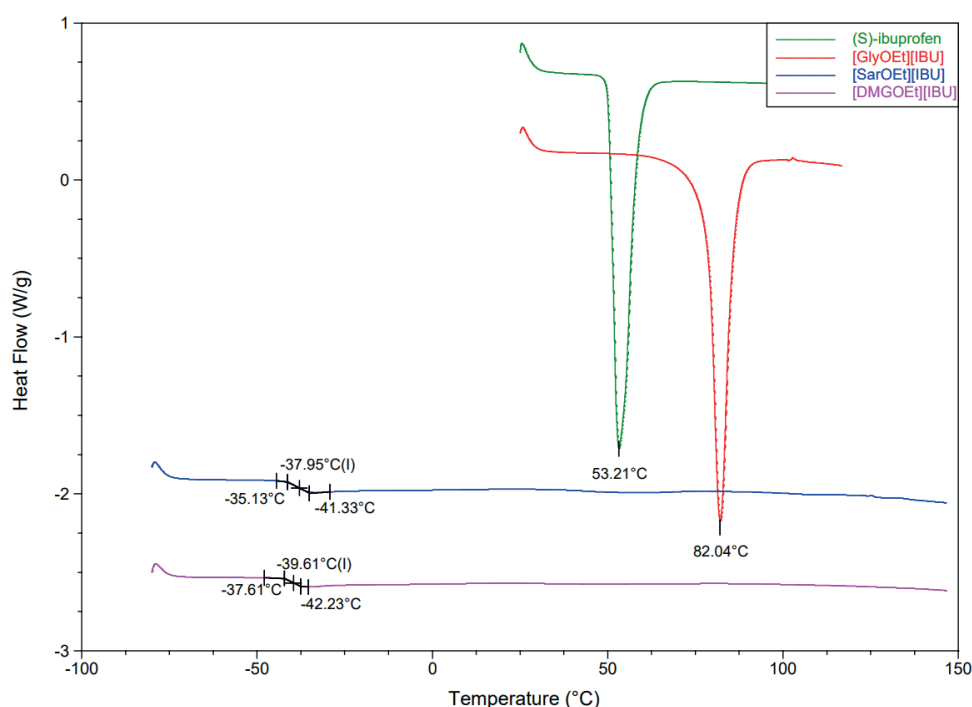
Na widmach produktów modyfikacji ibuprofenu DMG i Sar obserwuje się brak charakterystycznego dla ibuprofenu silnego pasma drgań rozciągających  $\nu(\text{C}=\text{O})$  przy  $1702\text{ cm}^{-1}$ . Zamiast niego widoczne są dwa pasma, przy mniejszych wartościach liczb falowych, które można przypisać asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grupy  $\text{COO}^-$ . Dla układu DMG-IBU są to średniej intensywności pasma występujące przy  $1699\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające drganiom  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  i  $1403\text{ cm}^{-1}$  odpowiadające  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Natomiast dla Sar-IBU występują one przy  $1668\text{ cm}^{-1}$  i  $1378\text{ cm}^{-1}$ . W produkcie modyfikacji glicyną widoczne jest natomiast niezmiennione pasmo przy  $1702\text{ cm}^{-1}$ .

Kolejne zmiany stwierdza się w porównaniu z aminokwasami. Widma wyjściowych aminokwasów wskazują na występowanie ich w postaci soli wewnętrznych. Świadczą o tym silne pasma asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  i  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , występujące dla DMG przy  $1598\text{ cm}^{-1}$  i  $1382\text{ cm}^{-1}$ , dla Sar przy  $1599\text{ cm}^{-1}$  i  $1382\text{ cm}^{-1}$  oraz dla Gly przy  $1581\text{ cm}^{-1}$  i  $1406\text{ cm}^{-1}$ . W produktach stwierdzić można zanik tych dwóch pasm i zamiast nich obecność jednego pasma drgań rozciągających  $\text{C}=\text{O}$ , charakterystycznego dla sprotonowanej grupy  $\text{COOH}$  aminokwasów, występującego przy wyższych wartościach liczb falowych, np.  $1712\text{ cm}^{-1}$  dla Sar-IBU. Ponadto dla produktów DMG-IBU i Sar-IBU są widoczne bardzo silne pasma drgań rozciągających  $\text{C}-\text{O}$ , przy odpowiednio  $1218\text{ cm}^{-1}$  i  $1179\text{ cm}^{-1}$ , także charakterystyczne dla sprotonowanej grupy  $\text{COOH}$  aminokwasów.

Poza tym widoczne na widmach wyjściowych aminokwasów intensywne pasma asymetrycznych i symetrycznych drgań deformacyjnych  $\delta(^+N-H)$ , charakterystyczne dla soli wewnętrznych aminokwasów, także zmieniają swoje położenie, co jest kolejnym dowodem na utworzenie nowych wiązań wodorowych. Na przykład występujące na widmie sarkozyny pasma drgań deformacyjnych  $\delta_{as}(^+N-H)$  i  $\delta_s(^+N-H)$ , odpowiednio przy  $1638\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1470\text{ cm}^{-1}$ , przesuwają się w kierunku niższych wartości liczb falowych, tj. do  $1614\text{ cm}^{-1}$  i  $1464\text{ cm}^{-1}$ .

### Modyfikacja (S)-ibuprofenu estrami etylowymi aminokwasów

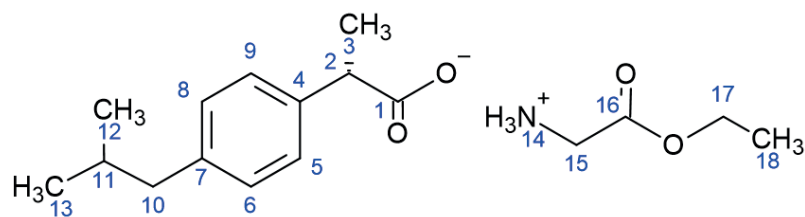
W przypadku modyfikacji (S)-ibuprofenu estrem etylowym glicyny GlyOEtIBU otrzymano białe ciało stałe o temperaturze topnienia  $82,04^\circ\text{C}$  (rys. 11). Natomiast modyfikacja estrami etylowymi sarkozyny i dimetyloglicyny prowadziła do uzyskania lepkich cieczy. Na podstawie analizy DSC ustalono, że te dwie pochodne stają się ciałami szklistymi w temperaturach poniżej  $0^\circ\text{C}$ . Dla połączenia SarOEtIBU i DMGOEtIBU zarejestrowano temperatury zeszklenia wynoszące odpowiednio  $-37,95^\circ\text{C}$  i  $-39,61^\circ\text{C}$  (rys. 11).



Rys. 11. Zestawienie krzywych DSC dla (S)-ibuprofenu oraz produktów jego modyfikacji estrami etylowymi glicyny, sarkozyny oraz dimetyloglicyny

W celu identyfikacji oraz określenia struktury otrzymane produkty zostały poddane analizie spektroskopowej NMR i FT-IR.

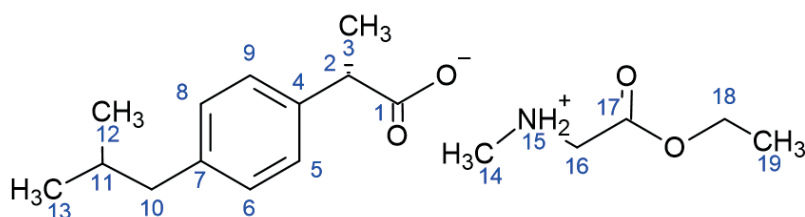
Analiza NMR pozwoliła na potwierdzenie struktury oraz czystości otrzymanych produktów. Interpretację tych widm z przypisaniem sygnałów do odpowiednich grup protonów i węgla przedstawiono pod wzorami strukturalnymi związków (rys. 12–14). O utworzeniu soli ibuprofenu z estrami aminokwasów świadczył charakterystyczny szeroki sygnał przy przesunięciu chemicznym 5,8 ppm dla [GlyOEt][IBU], 6,7 ppm dla [SarOEt][IBU] i 10,4 ppm dla [DMGOEt][IBU] na widmach protonowych otrzymanych produktów. Sygnał ten odpowiadał protonom sprotonowanej grupy aminowej estru odpowiedniego aminokwasu. W przypadku widm węglowych NMR można było wyróżnić sygnały odpowiadające charakterystycznym grupom węgla w badanych związkach. Węgiel grupy COO<sup>-</sup> w anionie ibuprofenu reprezentował sygnał przy przesunięciu chemicznym 179 ppm, natomiast węgiel grupy karbonylowej w estrach etylowych aminokwasów sygnał przy ok. 170 ppm.



Rys. 12. (S)-Ibuprofenian estru etylowego glicyny

**<sup>1</sup>H NMR:** 7,20 (d, 2H, H5, H9); 7,06 (d, 2H, H6, H8); 5,80 (s, 3H, H14); 4,17 (q, 2H, H17); 3,62 (q, 1H, H2); 3,39 (s, 2H, H15); 2,43 (d, 2H, H10); 1,83 (m, 1H, H11); 1,44 (d, 3H, H3); 1,25 (t, 3H, H18); 0,89 (d, 6H, H12, H13)

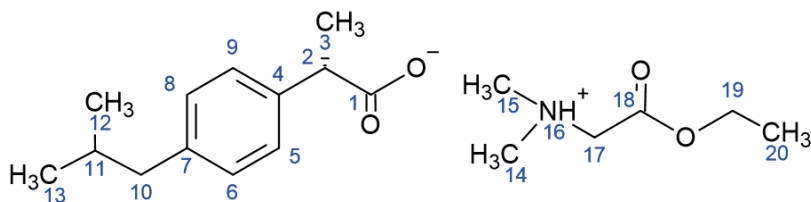
**<sup>13</sup>C NMR:** 179,41 (C1); 172,30 (C16); 140,25 (C4); 138,58 (C7); 129,23 (C5, C9); 127,26 (C6, C8); 61,33 (C17); 45,79 (C2); 45,06 (C11); 42,29 (C15); 30,19 (C10); 22,42 (C12, C13); 18,55 (C3); 14,16 (C18)



Rys. 13. (S)-Ibuprofenian estru etylowego sarkozyny

**<sup>1</sup>H NMR:** 7,21 (d, 2H, H5, H9); 7,07 (d, 2H, H6, H8); 6,69 (s, 2H, H15); 4,18 (q, 2H, H18); 3,62 (q, 1H, H2); 3,40 (s, 2H, H16); 2,43 (d, 5H, H10, H14); 1,83 (m, 1H, H11); 1,45 (d, 3H, H3); 1,26 (t, 3H, H19); 0,89 (d, 6H, H12, H13)

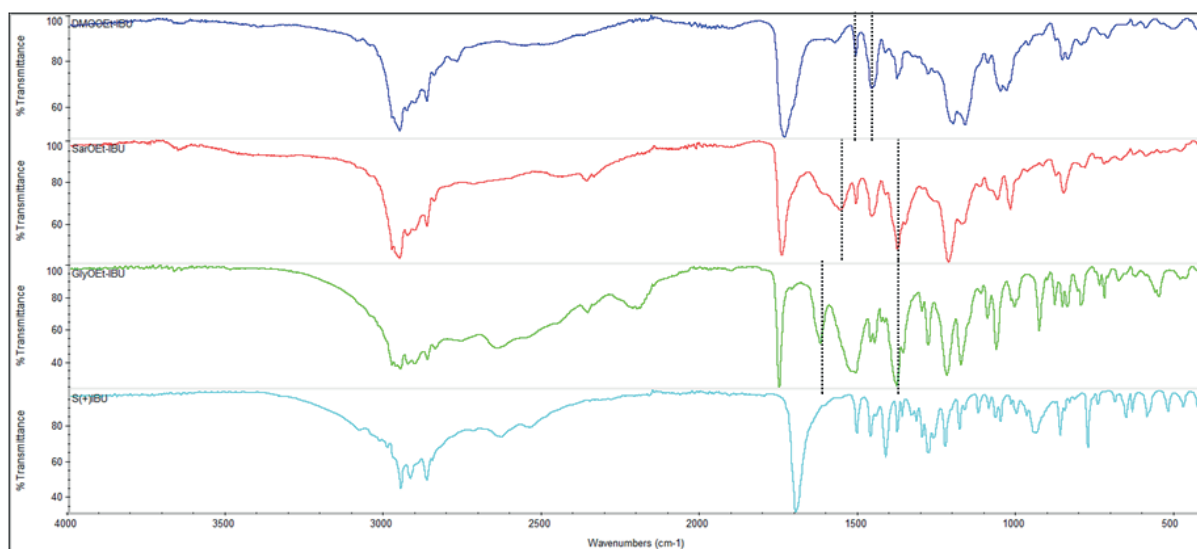
**<sup>13</sup>C NMR:** 179,26 (C1); 170,51 (C17); 140,05 (C4); 139,10 (C7); 129,17 (C5, C9); 127,26 (C6, C8); 61,22 (C18); 50,79 (C2); 46,02 (C11); 45,06 (C16); 34,67 (C14); 30,20 (C10); 22,42 (C12, C13); 18,76 (C3); 14,15 (C19)



Rys. 14. (S)-Ibuprofenian estru etylowego dimetyloglicyny

**<sup>1</sup>H NMR:** 7,23 (d, 2H, H5, H9); 7,08 (d, 2H, H6, H8); 4,16 (q, 2H, H19); 3,67 (q, 1H, H2); 3,29 (s, 2H, H17); 2,42 (d; 8H, H10, H14, H15); 1,84 (m, 1H, H11); 1,47 (d, 3H, H3); 1,24 (t, 3H, H20); 0,89 (d, 6H, H12, H13)

**<sup>13</sup>C NMR:** 178,98 (C1); 169,46 (C18); 140,23 (C4); 138,45 (C7); 129,23 (C5, C9); 127,25 (C6, C8); 60,78 (C19); 59,03 (C2); 45,47 (C17); 45,07 (C14, C15); 44,11 (C11); 30,19 (C10); 22,42 (C12, C13); 18,68 (C3); 14,15 (C20)



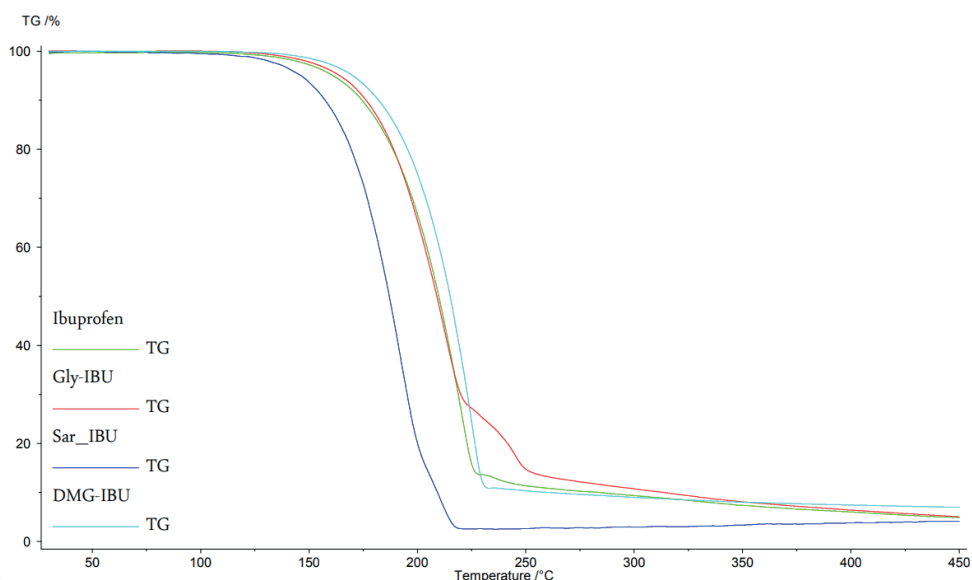
Rys. 15. Zestawienie widm FT-IR ibuprofenianów estrów etylowych glicyny, sarkozyny i dimetyloglicyny oraz ibuprofenu (od dołu: (S)-ibuprofen, (S)-ibuprofenian estru etylowego glicyny, (S)-ibuprofenian estru etylowego sarkozyny, (S)-ibuprofenian estru etylowego dimetyloglicyny)

Analizując widma FT-IR (rys. 15) otrzymanych produktów modyfikacji (S)-ibuprofenu estrami etylowymi aminokwasów, zauważyć można, że ich widma różnią się od widma ibuprofenu. Na widmach produktów pojawiają się dwa pasma absorpcji, które odpowiadają drganiom rozciągającym – symetrycznym i asymetrycznym, pochodzącym od grupy  $\text{COO}^-$  anionu ibuprofenianowego, zamiast silnego pasma drgań rozciągających  $\nu(\text{C}=\text{O})$  przy  $1702\text{ cm}^{-1}$ , charakterystycznego dla ibuprofenu. Pasma drgań rozciągających asymetrycznych  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  występowały przy  $1625\text{ cm}^{-1}$  dla [GlyOEt][IBU],  $1580\text{ cm}^{-1}$  dla [SarOEt][IBU] i  $1513\text{ cm}^{-1}$  dla [DMGOEt][IBU], natomiast drgań rozciągających symetrycznych  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  odpowiednio przy  $1383\text{ cm}^{-1}$ ,  $1394\text{ cm}^{-1}$  i  $1461\text{ cm}^{-1}$ . Zaobserwowane zmiany świadczą o przeniesieniu protonu z grupy karboksylowej ibuprofenu do grupy aminowej estru aminokwasu. Ponadto w zakresie  $1200\text{--}1224\text{ cm}^{-1}$  na widmach produktów zarejestrowano intensywne pasma drgań rozciągających wiązania C–O. Bardzo intensywne pasma w zakresie liczb falowych  $1737\text{--}1754\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania C=O w estrach aminokwasów.

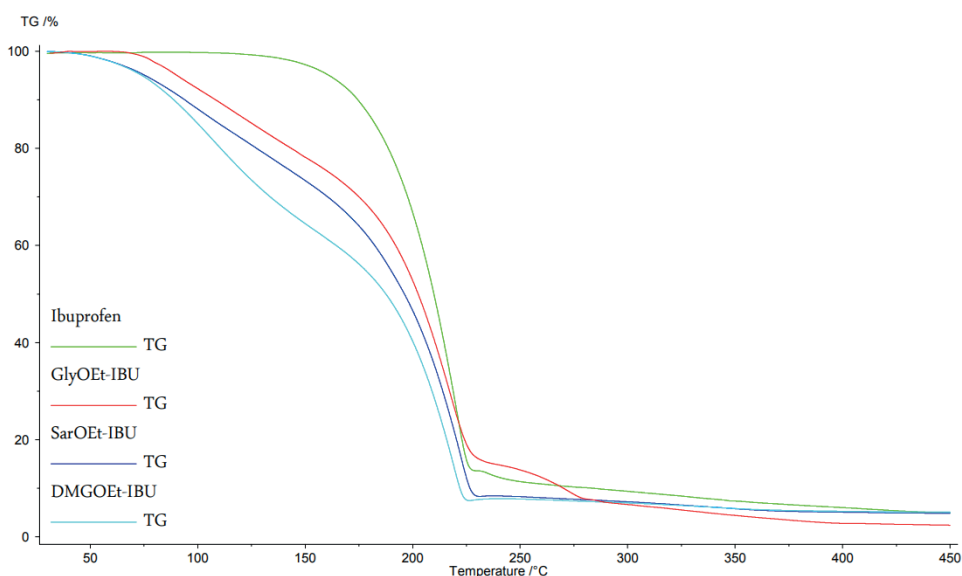
Na widmach produktów można zauważyć szerokie pasma drgań rozciągających pochodzące od grup:  $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{NH}_2^+$  i  $\text{NH}_+$ , w zależności od rzędowości atomu azotu w grupie aminowej aminokwasu. W przypadku soli [GlyOEt][IBU] zarejestrowano pasmo tych drgań przy  $2950\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ . Dla [SarOEt][IBU] na widmie FT-IR obecne było pasmo tych drgań w zakresie  $2960\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ . Natomiast dla [DMGOEt][IBU] pasmo drgań rozciągających N-H występowało w zakresie  $2770\text{--}2560\text{ cm}^{-1}$ .

### Porównanie stabilności termicznej produktów modyfikacji (S)-ibuprofenu aminokwasami i ich estrami etylowymi

Stabilność termiczną otrzymanych produktów określono za pomocą analizy termogravimetrycznej (TG), wyznaczając procentowy ubytek masy próbki ze wzrostem temperatury. Krzywe TG dla (S)-ibuprofenu i produktów jego modyfikacji aminokwasami i estrami etylowymi aminokwasów zaprezentowano na rys. 16 i 17. W tabeli 3 zestawiono temperatury 5-procentowego ubytku masy dla uzyskanych produktów modyfikacji oraz wyjściowych aminokwasów i chlorowodorków estrów etylowych glicyny, sarkozyny i dimetyloglicyny.



Rys. 16. Zestawienie krzywych TG dla (S)-ibuprofenu i produktów jego modyfikacji aminokwasami



Rys. 17. Zestawienie krzywych TG dla (S)-ibuprofenu oraz ibuprofenianów estrów etylowych glicyny i jej pochodnych

W przypadku połączeń ibuprofenu z aminokwasami wyraźnie zaznacza się wpływ ibuprofenu na ich stabilność termiczną. Temperatura 5-procentowego ubytku masy tych połączeń była zbliżona do temperatury 5-procentowego ubytku masy (S)-ibuprofenu (161,2°C) i wynosiła 159,5°C dla Sar-IBU, 166,0°C dla Gly-IBU oraz 170,3°C dla DMG-IBU. W odniesieniu do wyjściowych aminokwasów (tabela 3) połączenia z glicyną i sarkozyną charakteryzowały się niższymi wartościami  $T_{d5\%}$ , odpowiednio o 70°C i 45°C, a połączenie DMG-IBU nieznacznie, bo o 10°C wyższą wartością  $T_{d5\%}$  niż DMG.

Ibuprofeniany estrów etylowych aminokwasów cechowała znacznie mniejsza stabilność termiczna. Temperatury  $T_{d5\%}$  były dla tych połączeń niższe od 100°C. Najbardziej stabilnym termicznie spośród ibuprofenianów estrów etylowych aminokwasów okazał się ibuprofenian estru etylowego glicyny z temperaturą 5-procentowego ubytku masy wynoszącą 98,1°C. Dla [SarOEt][IBU] i [DMGOEt][IBU] wartości  $T_{d5\%}$  wynosiły natomiast ok. 75°C. Ester aminokwasu decydował o stabilności termicznej. Generalnie estry aminokwasów należą do nietrwałych związków, dlatego zazwyczaj są dostępne jako chlorowodorki. Połączenia tych estrów z ibuprofenem, jak wykazano powyżej, miały charakter soli. Jednak ze względu na znacznie mniejszą



kwasowość ibuprofenu niż kwasu solnego wiązanie jonowe jest tu słabsze niż w odpowiednich chlorowodorkach tych estrów. Stąd także wynika ich niższa stabilność termiczna niż odpowiednich chlorowodorków, co oceniono na podstawie wyznaczonych temperatur  $T_d5\%$  (tabela 3). Większą stabilność połączenia estru glicyny z ibuprofenem niż pozostałych estrów można wiązać z silniejszym wiązaniem jonowym. Zaznacza się to także w stanie skupienia ibuprofenu estru etylowego glicyny, który był ciałem stałym, w odróżnieniu od połączeń z SarOEt i DMGOEt będących cieczami. Prawdopodobną przyczyną mniejszej stabilności termicznej pochodnych ibuprofenu z estrami Sar i DMG może być degradacja ich soli z uwolnieniem i odparowaniem estru aminokwasu, a także ich rozkład do metylo- lub dimetyloaminy, który jest charakterystyczny dla N-metylowych pochodnych glicyny [10].

Tabela 3. Temperatuty 5% ubytku masy dla uzyskanych produktów modyfikacji oraz substratów

Związek	Temperatura 5-procentowego ubytku masy [°C]
S-IBU	161,2
Gly	236,6
Sar	204,8
DMG	165,8
[GlyOEt][HCl]	174,7
[SarOEt][HCl]	166,9
[DMGOEt][HCl]	143,2
Gly-IBU	166,0
Sar-IBU	159,5
DMG-IBU	170,3
[GlyOEt][IBU]	98,1
[SarOEt][IBU]	75,6
[DMGOEt][IBU]	74,1

### Rozpuszczalność w wodzie

W tabeli 4 zestawiono rozpuszczalności w wodzie (S)-ibuprofenu oraz otrzymanych produktów jego modyfikacji w przeliczeniu na ibuprofen.

Tabela 4. Rozpuszczalność w wodzie (S)-ibuprofenu oraz jego pochodnych

Związek	mg IBU/l	mmol IBU/l
S-IBU	0,1126	0,0006
Gly-IBU	0,2557	0,0012
Sar-IBU	0,1496	0,0007
DMG-IBU	0,1684	0,0008
[GlyOEt][IBU]	15,1382	0,0734
[SarOEt][IBU]	21,1381	0,1025
[DMGOEt][IBU]	14,3404	0,0695

Wszystkie otrzymane produkty modyfikacji (S)-ibuprofenu lepiej rozpuszczały się w wodzie w porównaniu z wyjściowym (S)-ibuprofenem. Produkty modyfikacji ibuprofenu aminokwasami charakteryzowały się 1,3–2,3-krotnie większą rozpuszczalnością w wodzie niż wyjściowy kwas. Natomiast rozpusz-

czalność w wodzie ibuprofenianów estrów etylowych aminokwasów wzrosła 134-krotnie dla [GlyOEt][IBU], 187-krotnie dla [SarOEt][IBU] oraz 127-krotnie dla [DMGOEt][IBU] w porównaniu z (S)-ibuprofenem.

## WNIOSKI

W wyniku reakcji (S)-ibuprofenu z glicyną, sarkozyną i dimetyloglicyną oraz ich estrami etylowymi otrzymano pięć nowych pochodnych w postaci soli ibuprofenu, tj. (S)-ibuprofenian sarkozyny i dimetyloglicyny oraz (S)-ibuprofenian estru etylowego glicyny, estru etylowego sarkozyny i estru etylowego dimetyloglicyny. Utworzenie soli potwierdzono na podstawie analizy spektroskopowej NMR oraz FT-IR. W przypadku połączenia ibuprofenu z glicyną nie otrzymano soli, a jedynie mieszaninę fizyczną substratów. (S)-ibuprofeniany sarkozyny i dimetyloglicyny oraz ibuprofenian estru etylowego glicyny były ciałami stałymi charakteryzującymi się temperaturą topnienia wyższą niż ibuprofen. Natomiast ibuprofeniany estrów etylowych sarkozyny i dimetyloglicyny były cieczami. Ponadto sole ibuprofenu z estrami etylowymi aminokwasów zaliczyć można do aktywnych farmaceutycznie cieczy jonowych ze względu na ich budowę jonową oraz temperaturę topnienia poniżej 100°C. Badanie rozpuszczalności w wodzie otrzymanych pochodnych wykazało, że rozpuszczają się one lepiej niż wyjściowy kwas. W przypadku soli z aminokwasami rozpuszczalność ta była tylko nieznacznie większa niż ibuprofenu. Natomiast rozpuszczalność w wodzie (S)-ibuprofenianów estrów etylowych aminokwasów znacząco wzrosła i była od ponad 100-krotnie do prawie 200-krotnie większa w porównaniu z (S)-ibuprofenem. Wyniki wskazują, że uzyskane pochodne mogą charakteryzować się większą biodostępnością przy podaniu doustnym lub przezskórnym zmodyfikowanego (S)-ibuprofenu.

## LITERATURA

- [1] Chantereau G., Sharma M., Abednejad A., Neves B.M., Sebe G., Coma V., Freire M.G., Freire C.S., Silvestre A.J. Design of nonsteroidal anti-inflammatory drug-based ionic liquids with improved water solubility and drug delivery. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7(16), 14126–14134.
- [2] Potthast H., Dressman J.B., Junginger H.E., Midha K.K., Oeser H., Shah V.P., Vogelpoel H., Barends D.M. Biowaiver monographs for immediate release solid oral dosage forms: Ibuprofen. *J. Pharm. Sci.* 2005, 94(10), 2121–2131.
- [3] Bustamante P., Pena M.A., 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(1), 117–124.
- [4] Bruzzese T., Ferrari R. Relieving pain and treating inflammatory conditions in warmblooded animals. *US Pat.* 4279926. 1981.
- [5] Panda S. Augusta University Research Institute, Inc., USA. Synthesis of ibuprofen hybrid conjugates as anti-inflammatory and analgesic agents. *US Pat.* 0361597. 2021.
- [6] Cojocar O.A., Bica K., Gurau G., Narita A., Mccrary P.D., Shamshina J.L., Barber S., Rogers R.D. Prodrug ionic liquids: Functionalizing neutral active ionic liquid form. *Med. Chem. Commun.* 2013, 4, 559–563.
- [7] Sarveiya V., Templeton J.F., Benson H.A. Ion-pairs of ibuprofen: Increased membrane diffusion. *J. Pharm. Pharmacol.* 2004, 56, 717–724.
- [8] Furukawa S., Hattori G., Sakai S. Highly efficient and low toxic skin penetrants composed of amino acid ionic liquids. *RSC Adv.* 2016, 6, 87753–87755.
- [9] Janus E., Ossowicz P., Kleboko J., Nowak A., Duchnik W., Kucharski Ł., Klimowicz A. Enhancement of ibuprofen solubility and skin permeation by conjugation with L-valine alkyl esters. *RSC Adv.* 2020, 10, 7570.
- [10] Suuronen J., Pitkanen I., Halttunen H., Moilanen R. Formation of the main gas compounds during thermal analysis and pyrolysis, betaine and betaine monohydrate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2002, 69, 359–369.

# OTRZYMYWANIE SFER WĘGLOWYCH MODYFIKOWANYCH AMINOSILANAMI ORAZ ICH ZASTOSOWANIE W PROCESIE USUWANIA CO<sub>2</sub>

Marta PROCHOWSKA, Ewelina KUSIAK-NEJMAN, Joanna KAPICA-KOZAR, Ewa EKIERT, Iwona PEŁECH, Antoni W. MORAWSKI, Urszula NARKIEWICZ

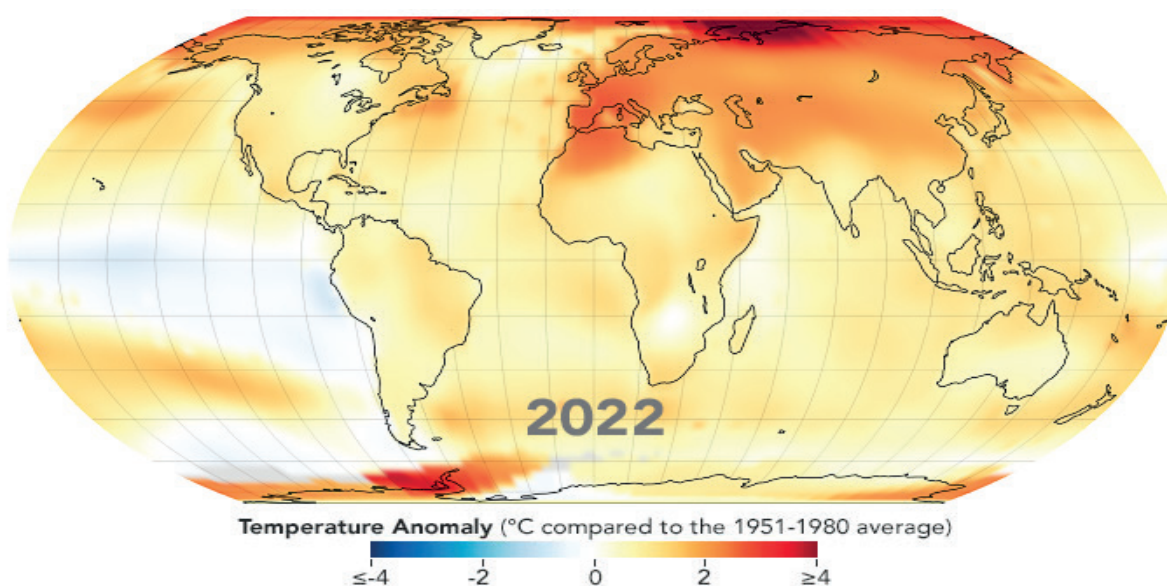
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

## WSTĘP

### Źródła emisji i skutki zwiększonego stężenia CO<sub>2</sub> w powietrzu

Od czasów rewolucji przemysłowej obserwuje się ciągły wzrost stężenia CO<sub>2</sub> w atmosferze, który gwałtownie przyspieszył ok. 1950 r. W 2022 r. stężenie tego gazu w atmosferze osiągnęło rekordowo wysoki poziom 420 ppm [1]. Tak duży wzrost jest związany z przemysłem silnie rozwijającym się w tym okresie. Aby umożliwić odpowiednie tempo rozwoju gospodarczego, skupiono się na wydobyciu węgla, dzięki czemu możliwe było utrzymanie ciągłych dostaw energii. Obecnie spalanie paliw kopalnych (m.in. węgla) na potrzeby produkcji energii elektrycznej czy transportu stanowi największe antropogeniczne (związane z bezpośrednią działalnością człowieka) źródło emisji CO<sub>2</sub> [2]. Do tej kategorii źródeł emisji zaliczyć można także produkcję cementu, wycinanie lasów w celu zagospodarowania gruntów, emisje z gospodarstw domowych, publicznych i przemysłowych oraz emisje z transportu lądowego, lotniczego i wodnego [3].

Emisja ze źródeł naturalnych, takich jak procesy oddychania organizmów lądowych i wodnych, rozkład materii organicznej, aktywność wulkaniczna i pożary, jest nawet 10-krotnie większa niż ze źródeł antropogenicznych. Jednakże w przyrodzie istnieje naturalna równowaga pomiędzy ilością emitowanego i absorbowanego CO<sub>2</sub> [4]. Zakłócenie tej równowagi powoduje nieodwracalne zmiany klimatyczne. To właśnie dlatego zwiększająca się emisja ze źródeł antropogenicznych stanowi obecnie jeden z najważniejszych problemów na świecie.

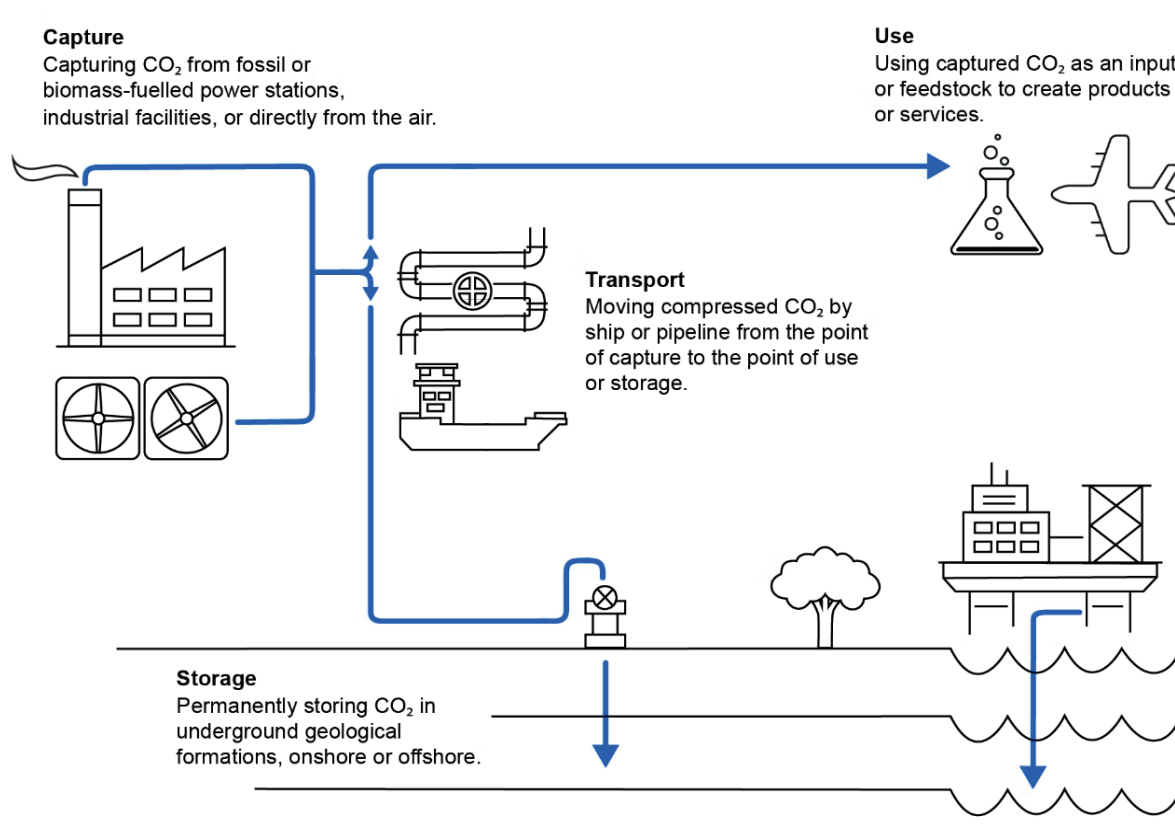


Rys. 1. Przyrost temperatury na świecie w 2022 r. [5]

Zaobserwowano, że od 1880 r. średnia temperatura na Ziemi zwiększyła się o ok. 1,1°C. Tempo wzrostu tego parametru znacząco przyspieszyło ok. 1975 r. Na rys. 1 zamieszczono mapę zmian temperatury na świecie w 2022 r., który był piątym najcieplejszym rokiem od 1880 r. [5]. Największe wzrosty temperatury można zauważyć na obszarze Arktyki i Antarktyki, przez co nasila się zjawisko topnienia lodowców, a także wzrasta poziom wód w oceanach [6]. Zarejestrowano, że do 2022 r. poziom wód w stosunku do średniego poziomu z lat 1993–2008 podniósł się o prawie 62 mm [1]. Skutkuje to dewastacją naturalnych siedlisk zwierząt, zalewaniem mokradeł, niszczeniem pól uprawnych oraz zwiększeniem intensywności ekstremalnych zjawisk pogodowych [7].

### Metody usuwania CO<sub>2</sub> z powietrza

Aby ograniczyć skutki zwiększającego się stężenia CO<sub>2</sub> w powietrzu, opracowywane są technologie, które mają na celu redukcję stężenia tego gazu. Obecnie wśród najpowszechniej stosowanych technologii wyróżnić można wychwytywanie i składowanie CO<sub>2</sub> (ang. *carbon capture and storage, CCS*) oraz wychwytywanie CO<sub>2</sub> i jego utylizację (ang. *carbon capture and utilization, CCU*) [8]. Zasadę działania tych technologii przedstawia rys. 2.



Rys. 2. Etapy w technologiach CCS i CCU [9]

Wspólnym etapem w technologii CCS i CCU jest etap wychwytywania CO<sub>2</sub>. Gaz ten może być wychwytywany z wielkich źródeł punktowych, takich jak elektrownie i rafinerie ropy naftowej. Proces ten może zachodzić przed spalaniem lub po spalaniu paliw kopalnych oraz podczas ich tlenowego spalania. Skład gazu spalinowego jest różny w zależności od wybranej technologii [8]. Obiecujące wydaje się wychwytywanie ditlenku węgla bezpośrednio z powietrza atmosferycznego (ang. *direct air capture, DAC*) ze względu na potencjał znacznie większej redukcji CO<sub>2</sub> niż przy wychwytywaniu jedynie ze źródeł punktowych [10].

Następnym krokiem jest odseparowanie CO<sub>2</sub> ze strumienia gazów. Obecnie na świecie w tym celu stosuje się wiele różnych technologii, do których zaliczyć można procesy absorpcji i adsorpcji, separację membranową, procesy kriogeniczne czy spalanie w pętli chemicznej. Absorpcyjne odseparowanie polega

na reakcji sorbentu (rozpuszczalnika) z CO<sub>2</sub> obecnym w strumieniu gazów, natomiast separacja na drodze adsorpcji opiera się na działaniu sił van der Waalsa lub elektrostatycznych, które „przyciągają” CO<sub>2</sub> do stałego adsorbentu. Jako adsorbenty chętnie wykorzystuje się zeolity, węgle aktywne czy sita molekularne [8]. Zastosowanie separacji membranowej pozwala na otrzymanie czystego CO<sub>2</sub> bez konieczności przeprowadzania reakcji chemicznej. Dzięki temu, że proces nie wpływa na składniki mieszaniny gazów, możliwe jest ich całkowite odzyskanie i ponowne zastosowanie [11]. Odseparowanie CO<sub>2</sub> na drodze kriogenicznej jest możliwe ze względu na występowanie różnic pomiędzy parametrami kondensacji i destylacji poszczególnych gazów znajdujących się w strumieniu. Stosowanie niskich temperatur warunkuje otrzymanie CO<sub>2</sub> w stanie ciekłym, więc nie ma konieczności późniejszego przygotowywania gazu do transportu [8]. Względnie nowym rozwiązaniem jest odseparowanie CO<sub>2</sub> przez spalanie strumienia gazów w pętli chemicznej. Dytlenek węgla otrzymany w ten sposób w teorii nie zawiera zanieczyszczeń [12].

Ostatnim etapem w technologii CCS jest sekwestracja odseparowanego ditlenku węgla. Można tutaj wyróżnić takie rozwiązania jak geologiczne składowanie oraz mineralna karbonatyzacja. Geologiczne składowanie polega na wtłoczeniu ciekłego CO<sub>2</sub> do wyeksploatowanych złóż ropy naftowej, gazu ziemnego lub węgla, znajdujących się pod powierzchnią Ziemi. W przeszłości CO<sub>2</sub> był składowany również pod powierzchnią oceanu, jednak ze względu na istniejące ryzyko wycieku tego gazu i w efekcie potencjalne zaburzenie naturalnej równowagi w oceanie obecnie nie stosuje się tej technologii [13]. Mineralna karbonatyzacja zakłada reakcję CO<sub>2</sub> z minerałami składającymi się z tlenków metali takich jak wapń oraz magnez. W wyniku tej reakcji powstają nierozpuszczalne węglany, w których CO<sub>2</sub> może być długotrwale przechowywany bez ryzyka przypadkowego uwolnienia [14].

Jednakże bardziej korzystne z ekonomicznego punktu widzenia jest zastosowanie technologii CCU, w której ostatnim etapem jest ponowne wykorzystanie odseparowanego CO<sub>2</sub>. Gaz ten znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym jako konserwant, dodatek do napojów gazowanych, gaz do pakowania oraz w procesie dekofeinizacji kawy. Wstrzyknięcie CO<sub>2</sub> do wyeksploatowanych złóż znajdujących się pod powierzchnią Ziemi powoduje wzrost panującego tam ciśnienia i w efekcie umożliwia wydobycie nieosiągalnych w inny sposób surowców. Ponadto przeprowadzenie konwersji CO<sub>2</sub> pozwala na wykorzystanie go w sposób pośredni jako inny produkt handlowy. Dytlenek węgla może być surowcem wyjściowym w syntezie związków, m.in. mocznika, kwasu mrówkowego, eteru dimetylowego czy metanu. Proces konwersji często wiąże się jednak z koniecznością zastosowania katalizatorów i dodatkowych nakładów energii, przez co generowane są duże koszty [8].

### **Zastosowanie sfer węglowych modyfikowanych aminosilanami w procesie adsorpcyjnego usuwania CO<sub>2</sub>**

Wśród wielu form adsorbentów węglowych, które wykazują największą wydajność w procesie adsorpcji CO<sub>2</sub>, wyróżnić można sfery węglowe. Są to materiały, które charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią właściwą, znaczną objętością porów, stabilnością chemiczną i termiczną, podatnością na modyfikacje powierzchniowe i strukturalne, wykazują powinowactwo do CO<sub>2</sub> oraz są przyjazne dla środowiska i tanie w wytwarzaniu [15]. Wickramaratne i Jaroniec [16] wykazali, że największy wpływ na efektywny przebieg procesu adsorpcji CO<sub>2</sub> ma wysoka wartość łącznej objętości mikroporów o średnicy mniejszej niż 0,8 nm.

Bardzo ważnym aspektem jest również wysoka selektywność adsorpcji CO<sub>2</sub> względem N<sub>2</sub>. Liu i in. [17] udowodnili, że otrzymane przez nich materiały węglowe, zawierające w swojej strukturze grupy aminowe pierwszo- i drugorzędowe, cechują się znacznie większą zdolnością adsorpcji CO<sub>2</sub> w wysokich temperaturach niż materiały węglowe bez wbudowanych grup aminowych. Wprowadzenie atomów azotu do struktury sfer węglowych może nastąpić już na etapie syntezy przez zastosowanie substratów zawierających ten pierwiastek lub przez impregnację powierzchni gotowego materiału m.in. za pomocą amin (np. MEA, DEA, TEPA) lub aminosilanów (np. APTES). Impregnacja powierzchniowa, mimo że jest często stosowaną metodą, może prowadzić do blokowania porów materiału węglowego i w efekcie zmniejszenia jego zdolności adsorpcyjnej [18]. Musa i in. [19] zaobserwowali takie zjawisko podczas modyfikacji sfer węglowych przy zastosowaniu 3-aminopropylotrietoksyilanu (APTES) w temperaturze pokojowej. Powierzchnia

mikroporów modyfikowanego materiału znacząco się zmniejszyła (z 258 do 166 m<sup>2</sup>/g). Mniejsze wartości odnotowano także w przypadku objętości mikroporów (z 0,10 do 0,08 cm<sup>3</sup>/g).

## PREPARATYKA

### Otrzymywanie sfer węglowych

Sfery węglowe otrzymano przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Stöbera. W zlewce o pojemności 2 l umieszczono 10 g rezorcyny (cz.d.a., Chempur, Polska), 400 ml roztworu alkoholu etylowego o stężeniu 96% (cz.d.a., P.P.H. „Stanlab” Sp. z o.o., Polska) oraz 1 l wody destylowanej. Zawartość zlewki mieszano na mieszadle magnetycznym do całkowitego rozpuszczenia się rezorcyny, a następnie regulowano pH do osiągnięcia wartości zbliżonej do 9,7 przy użyciu roztworu wody amoniakalnej (roztwór poniżej 25%, cz.d.a., P.P.H. „Stanlab” Sp. z o.o., Polska). Etap regulacji pH jest kluczowym punktem procesu, ponieważ amoniak stanowi katalizator reakcji polikondensacji rezorcyny i formaldehydu [20]. Po osiągnięciu zamierzonej wartości pH zlewkę umieszczono w łaźni lodowej w celu obniżenia temperatury roztworu, dzięki czemu obecny w nim amoniak nie ulotni się. Do zawartości zlewki wkroplono 14 ml formaliny (cz.d.a., Chempur, Polska) i następnie poddano ją działaniu sonikatora ultradźwiękowego (VCX 130, Sonics & Materials INC., USA) przez 5 min (moc 130 W, 20 kHz, amplituda drgań 92%). Otrzymany materiał wstępnie suszono w 100°C w suszarce laboratoryjnej przez 24 h, aby usunąć wodę związaną na jego powierzchni. Po 24 h suchy materiał utarto w moździerzu i przeniesiono do tygla kwarcowego, a następnie umieszczono w trzystrefowym horyzontalnym piecu rurowym GHC 12/900 (Carbolite Gero Ltd., Wielka Brytania). Przez 30 min materiał przepłukiwano argonem (czystość 5,0, Messer, Polska), aby przygotować go do procesu karbonizacji przez całkowite usunięcie powietrza. Karbonizację prowadzono w atmosferze argonu (przepływ 10 l/h) w 350°C przez 2 h i następnie w 700°C również przez 2 h. Szybkość wzrostu temperatury w piecu wynosiła 1°C/min.

### Modyfikacja sfer węglowych

Sfery węglowe modyfikowano przy zastosowaniu metody solwotermalnej w warunkach ciśnienia autogenicznego. Do modyfikacji zastosowano aminę z grupy aminosilanów: 3-aminopropylotrietoksylan (APTES, czystość >98%, Sigma-Aldrich, USA). Manipulowano czasem prowadzenia procesu (4, 8 i 12 h) oraz stężeniem molowym aminy (50, 100, 150 i 200 mmol/l). W teflonowym wkładzie do autoklawu umieszczono 40 ml roztworu alkoholu etylowego o stężeniu 99,8% (cz.d.a., Firma Chempur, Polska) oraz odpowiednio, w zależności od pożądanego stężenia, 0,468, 0,936, 1,404 lub 1,872 ml aminy. Do tak przygotowanego roztworu dodano 150 mg niemodyfikowanych sfer węglowych i całość mieszano przez 10 min (szybkość mieszania 500 obr./min). Następnie wkład umieszczono w autoklawie BR-100 (Berghof Products + Instruments GmbH, Niemcy) i modyfikowano przez 4, 8 lub 12 h przy szybkości mieszania 500 obr./min. Proces prowadzono w 120°C, ponieważ jest to wystarczająca temperatura do skutecznego przeprowadzenia modyfikacji powierzchniowej, a zastosowanie wyższej nie jest korzystne z ekonomicznego punktu widzenia [21]. Po zakończeniu modyfikacji mieszaninę sączono pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymany materiał węglowy suszono w 100°C przez 24 h w suszarce laboratoryjnej.

## CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH MATERIAŁÓW

Strukturę otrzymanych materiałów węglowych przeanalizowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową o ultrawysokiej rozdzielczości SU-8020 (Hitachi LTD., Chiyoda, Tokio, Japonia). Zdolność absorpcji promieniowania UV-Vis w zakresie 200–800 nm określono za pomocą spektrofotometrii UV-Vis/DRS, korzystając ze spektrofotometru UV-Vis V-650 (Jasco International Co., LTD.,

Tokio, Japonia). Krok analizy wynosił 1 nm, a wzorec bieli stanowił siarczan(VI) baru (czystość 98%, Acros Organics, B.V.B.A., Belgia). Zastosowanie metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean (PANalytical LTD., Holandia) z lampą CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) umożliwiło określenie budowy otrzymanych niemodyfikowanych oraz modyfikowanych sfer węglowych. Zakres analiz wynosił 10–80°.

W celu określenia składu chemicznego badanych materiałów zastosowano metodę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera z wykorzystaniem spektrofotometru FTIR Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific INC., USA). Badania przeprowadzono w zakresie promieniowania 4000–400 cm<sup>-1</sup> z rozdzielczością 4 cm<sup>-1</sup>. Otrzymane materiały węglowe sprasowano w pastylki z dodatkiem KBr (cz.d.a., Pike Technologies, USA). Niewielką ilość badanej próbki (0,02–0,05 mg) utarło z 500 mg KBr, umieszczono w specjalnej formie, usunięto znajdujące się w środku powietrze za pomocą pompki próżniowej, a następnie sprasowano w prasie hydraulicznej z siłą nacisku 10 t.

Określono również zawartość węgla, azotu i krzemu w materiałach węglowych. Oznaczenie zawartości węgla i azotu wykonano na analizatorze elementarnym CN 628 (LECO Corporation, USA). Krzywą kalibracyjną przygotowano przy zastosowaniu certyfikowanego wzorca BBOT (LECO Corporation, USA), zawierającego 72,41 ± 0,48% mas. węgla, 6,63 ± 0,12% mas. azotu, 7,46 ± 0,08% mas. siarki, 6,13 ± 0,10% mas. wodoru (zakres błędów pomiarowych nie przekraczał 5%). Zawartość krzemu oznaczono, korzystając z mikroanalizatora rentgenowskiego dołączonego do skaningowego mikroskopu elektronowego.

Stabilność oksydacyjną badanych materiałów określono przy użyciu termowagi STA 449 F3 Jupiter (Netsch GmbH & Co., Holding KG, Niemcy). W tym celu w tyglu z korundu umieszczono 10 mg próbki. Analizę prowadzono w zakresie temperatur 30–1100°C przy szybkości grzania 10°C/min i przepływie powietrza 10 ml/min.

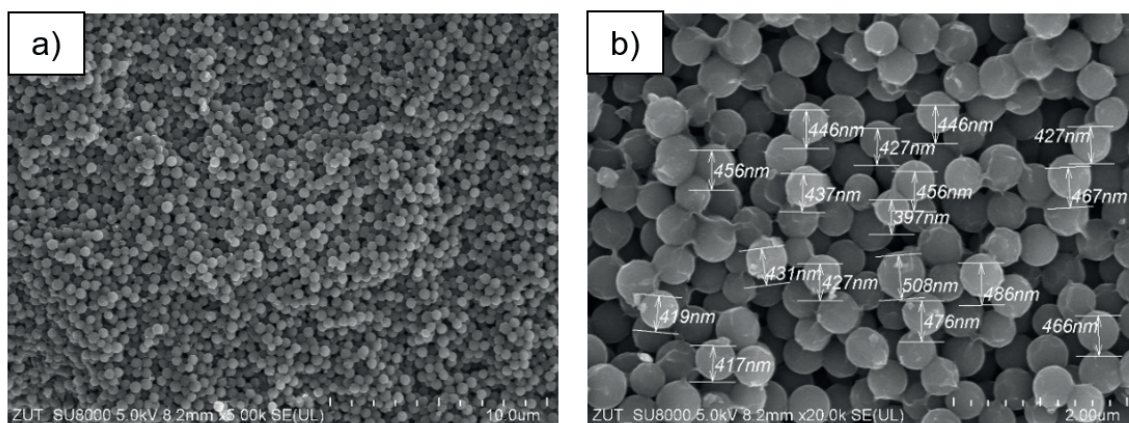
Na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub> określono powierzchnię właściwą ( $S_{\text{BET}}$ ) oraz objętości porów otrzymanych materiałów. W tym celu odważono 150 mg badanego materiału i wstępnie wysuszone w 90°C w suszarce laboratoryjnej. Wysuszone próbki przeniesiono do celek pomiarowych i odgazowano przy wykorzystaniu aparatu MasterPrep (Quantachrome Instruments, USA) w 100°C przez 12 h. Izotermy adsorpcji/desorpcji w -196°C wyznaczono za pomocą aparatu QUADRASORB evoTM Gas Sorption (Quantachrome Instruments, USA). Powierzchnię właściwą określono, korzystając z równania BET. Całkowitą objętość porów ( $V_{\text{całk.}}$ ) wyliczono z objętości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu względnym równym 0,99. Objętość mikroporów ( $V_{\text{mikro < 2 nm}}$ ) otrzymano przy użyciu z metody DFT, natomiast objętość mezoporów ( $V_{\text{mezo}}$ ) obliczono jako różnicę  $V_{\text{całk.}}$  i  $V_{\text{mikro < 2 nm}}$ .

Ocenę właściwości adsorpcyjnych względem CO<sub>2</sub> w temperaturze 0°C i 25°C przeprowadzono, korzystając z QUADRASORB evoTM Gas Sorption (Quantachrome Instruments, USA). Próbki przygotowano w taki sam sposób jak do niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji N<sub>2</sub>. Dodatkowo na podstawie izoterm adsorpcji/desorpcji CO<sub>2</sub> w 0°C wyznaczono objętość ultramikroporów ( $V_{\text{mikro < 1 nm}}$ ) z wykorzystaniem modelu NLDFT. Pojemność sorpcyjną w 30°C, 40°C, 50°C i 60°C określono przy zastosowaniu termowagi STA 449 F3 Jupiter (Netsch GmbH & Co., Holding KG, Niemcy). W tygielku z korundu umieszczono 10 mg próbki i ogrzewano ją do 105°C z szybkością grzania 5°C/min w atmosferze argonu (przepływ 70 ml/min). Po osiągnięciu temperatury 105°C utrzymywano ją przez 1 h w celu oczyszczenia powierzchni materiału. Następnie próbkę chłodzono (szybkość chłodzenia 5°C/min) do 30°C i przełączano przepływ Ar na przepływ CO<sub>2</sub> (90 ml/min). Rozpoczynał się proces adsorpcji, który trwał 1 h, a po jego zakończeniu startował proces desorpcji w 105°C, również trwający 1 h. W analogiczny sposób wykonano cykle dla pozostałych temperatur.

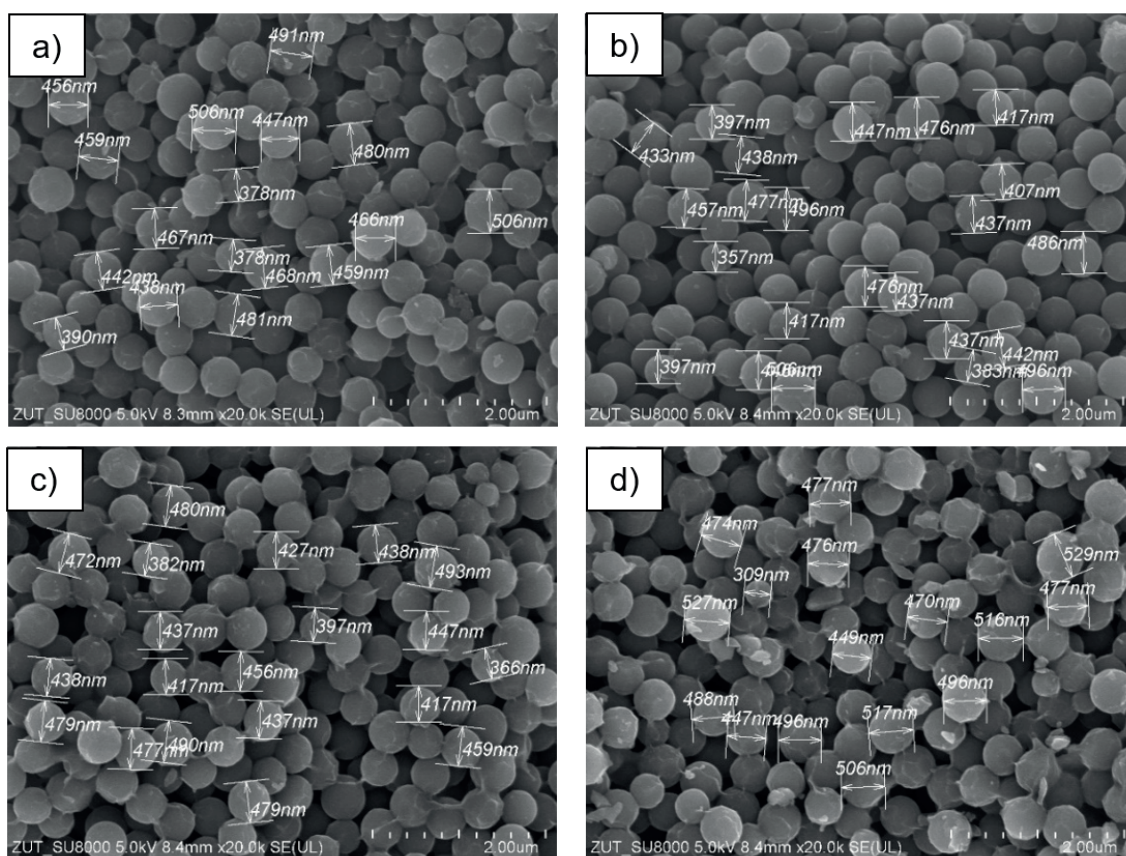
### Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Na podstawie przeprowadzonej analizy SEM stwierdzono, że materiał węglowy otrzymany przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Stöbera to sfery o średnicy ok. 450 nm. Zaobserwowano również, że modyfikacja solwotermalna z zastosowaniem APTES nie wpłynęła na strukturę badanego materiału.

Na rys. 3 przedstawiono obrazy SEM niemodyfikowanych sfer węglowych, natomiast na rys. 4–6 zestawiono obrazy SEM sfer po modyfikacji.

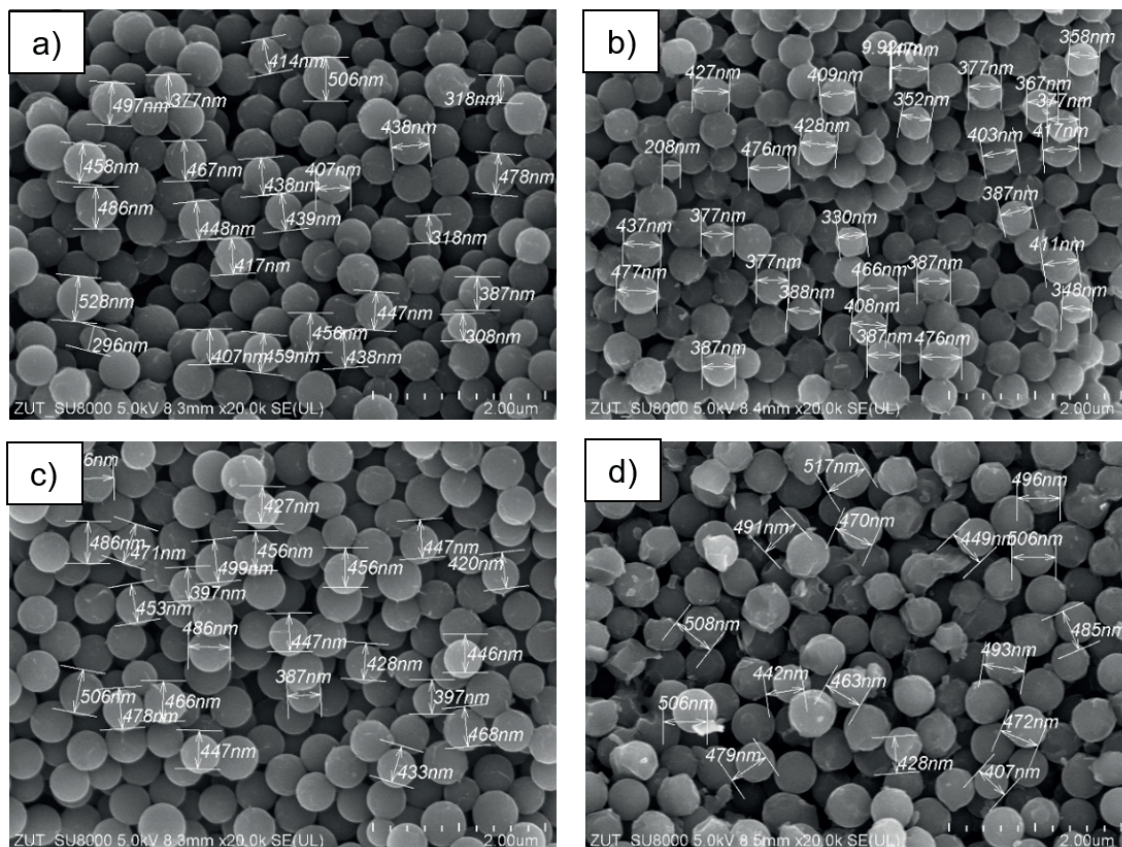


Rys. 3. Obrazy SEM niemodyfikowanych sfer węglowych w powiększeniu: a)  $\times 5000$  i b)  $\times 20\ 000$

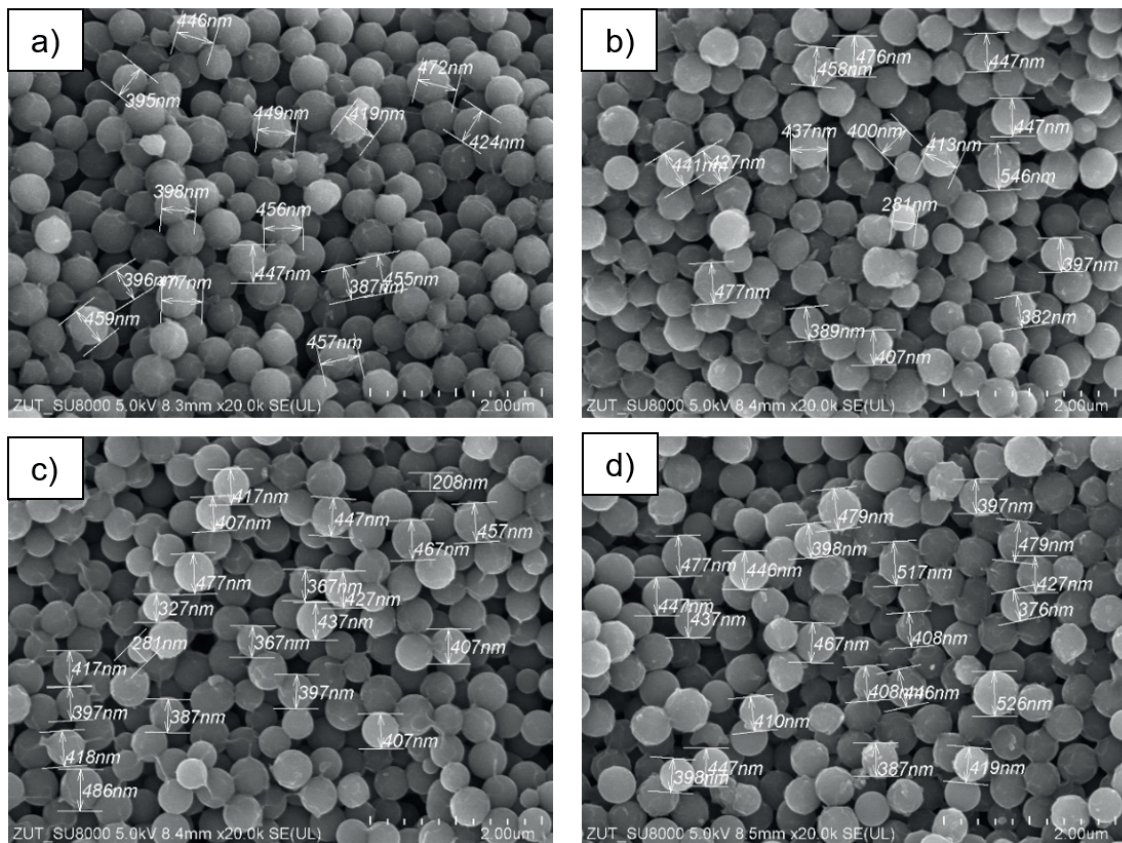


Rys. 4. Obrazy SEM sfer węglowych modyfikowanych przez 4 h APTES o stężeniu: a)  $50\ \text{mmol/dm}^3$ , b)  $100\ \text{mmol/dm}^3$ , c)  $150\ \text{mmol/dm}^3$ , d)  $200\ \text{mmol/dm}^3$





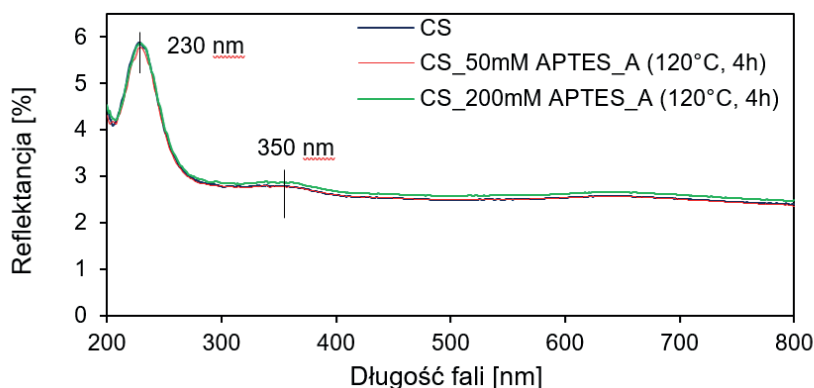
Rys. 5. Obrazy SEM sfer węglowych modyfikowanych przez 8 h APTES o stężeniu: a) 50 mmol/dm<sup>3</sup>, b) 100 mmol/dm<sup>3</sup>, c) 150 mmol/dm<sup>3</sup>, d) 200 mmol/dm<sup>3</sup>



Rys. 6. Obrazy SEM sfer węglowych modyfikowanych przez 12 h APTES o stężeniu: a) 50 mmol/dm<sup>3</sup>, b) 100 mmol/dm<sup>3</sup>, c) 150 mmol/dm<sup>3</sup>, d) 200 mmol/dm<sup>3</sup>

### Spektrometria UV-Vis/DRS

Dla sfer węglowych niemodyfikowanych oraz przykładowych sfer modyfikowanych APTES przy zastosowaniu najmniejszego (50 mmol/dm<sup>3</sup>) i największego (200 mmol/dm<sup>3</sup>) stężenia przeprowadzono analizę właściwości absorpcyjnych promieniowania w zakresie 200–800 nm. Na rys. 7 zestawiono otrzymane widma.

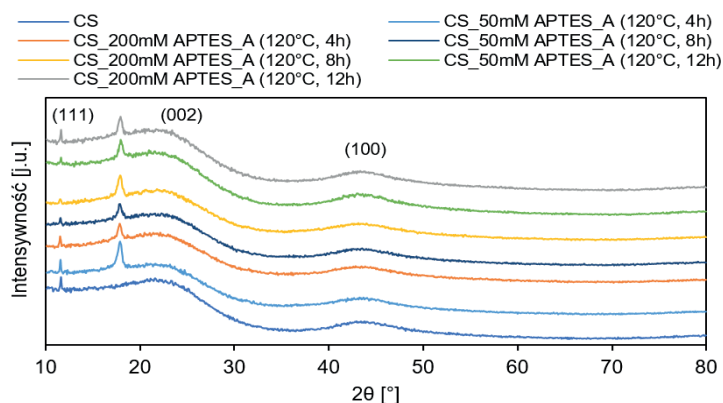


Rys. 7. Widma UV-Vis/DRS niemodyfikowanych i modyfikowanych sfer węglowych

Ze względu na czarną barwę wszystkie badane materiały cechowały się wysoką absorpcją promieniowania w zakresie UV i widzialnym. Oprócz tego można zaobserwować, że przeprowadzenie modyfikacji nie wpłynęło na przebieg widm absorpcyjnych. Dla każdego materiału można zaobserwować dwa pasma absorpcji – jedno z maksimum przy 230 nm i drugie, niewielkie, z maksimum przy 350 nm. Pierwsze z nich to pik plazmonowy  $\pi-\pi^*$ , charakterystyczny dla aromatycznego wiązania pojedynczego C=C [22]. Drugie pasmo odpowiada przejściu  $n-\pi^*$  w wiązaniach C=O [23]. Obecność tych grup potwierdzono za pomocą metody FTIR.

### Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Na rys. 8 przedstawiono widma XRD niemodyfikowanych sfer węglowych oraz sfer modyfikowanych APTES przy zastosowaniu najniższego (50 mmol/dm<sup>3</sup>) i najwyższego (200 mmol/dm<sup>3</sup>) stężenia. Na ich podstawie stwierdzono, że otrzymane materiały cechują się występowaniem węgla amorficznego i niskim stopniem grafityzacji, czego potwierdzeniem są bardzo szerokie, rozmyte refleksy przy kącie  $2\theta$  równym 23,3° i 43,7°, odpowiednio (002) i (100) [24]. Niewielki, wąski refleks (111) przy kącie  $2\theta$  równym 11,6° wskazuje na nieznaczną ilość grafenu obecnego w otrzymanych materiałach węglowych [25]. W przypadku sfer węglowych modyfikowanych APTES stwierdzono pojawienie się refleksu przy kącie  $2\theta$  równym 18°, który przypisuje się obecności polikrystalicznych form węgla (fulerytom) [26]. Analiza SEM nie potwierdziła jednak obecności tego typu form węgla w modyfikowanych próbkach, co wymaga przeprowadzenia dodatkowych szczegółowych badań w celu właściwej interpretacji otrzymanych wyników.

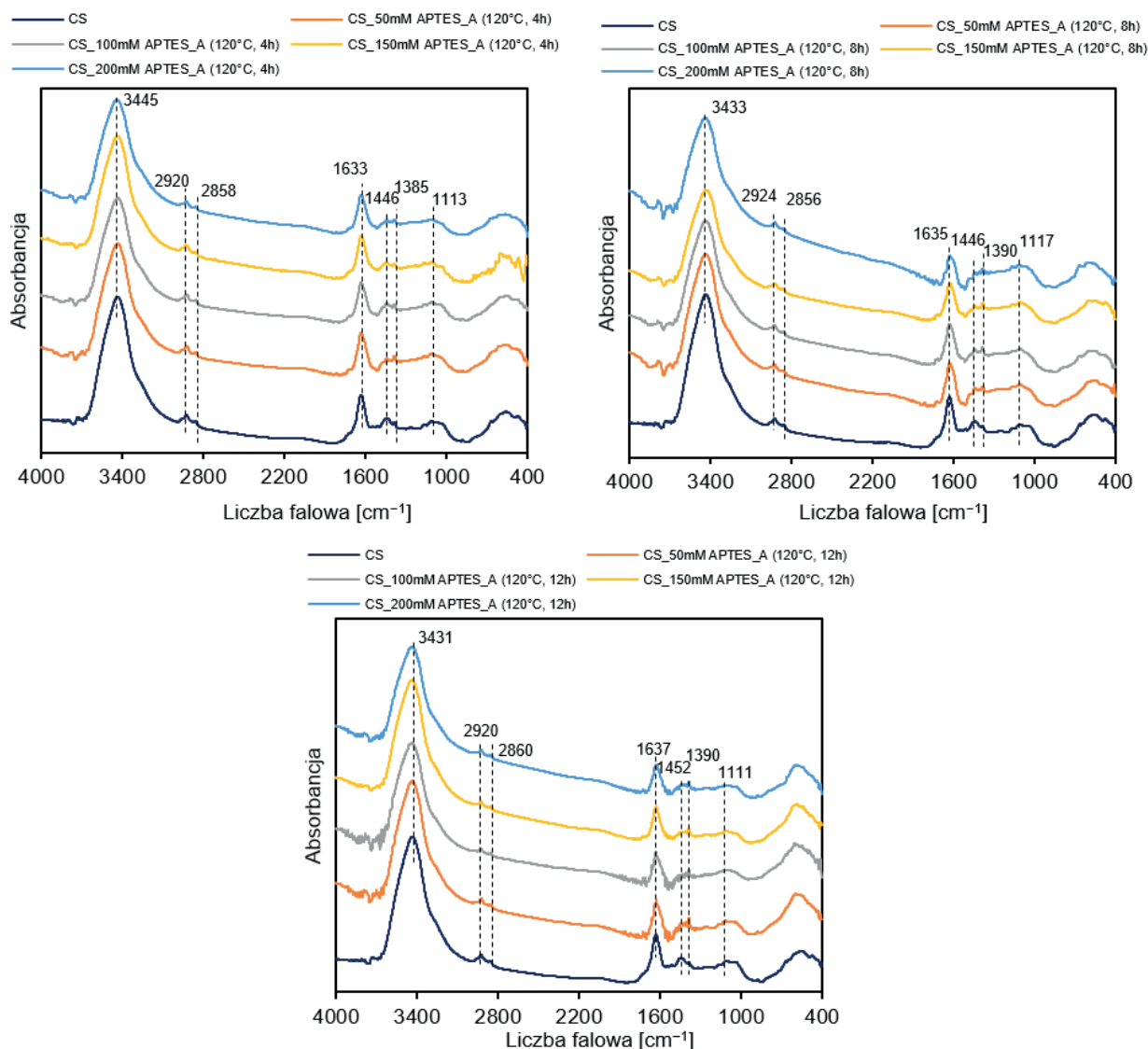


Rys. 8. Widma XRD niemodyfikowanych oraz modyfikowanych sfer węglowych

### Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Na podstawie przeprowadzonej analizy FTIR określono rodzaj grup funkcyjnych obecnych na powierzchni i/lub w strukturze otrzymanych materiałów węglowych. Na rys. 9 przedstawiono widma badanych próbek. Przeprowadzenie modyfikacji nie wpłynęło na kształt widm – ich przebieg był bardzo zbliżony do widma niemodyfikowanych sfer węglowych (próbka referencyjna). Jest to spowodowane zastosowaniem niewielkiej ilości aminy w stosunku do ilości materiału węglowego oraz specyfiką przygotowania pastylek do analizy (0,02–0,05 mg próbki na 500 mg KBr). Analiza FTIR nie daje zatem jednoznacznego potwierdzenia obecności grup funkcyjnych pochodzących od APTES.

W przedziale 2970–3670 cm<sup>-1</sup> można zaobserwować szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy 3445 cm<sup>-1</sup>. Odpowiada ono rozciągającym drganiom grup –OH, które pochodzą od zaabsorbowanej wody i występują na powierzchni badanego materiału węglowego [27]. Dodatkowo pasmo z maksimum przy 1385 cm<sup>-1</sup> świadczy o występowaniu deformacyjnych drgań w płaszczyźnie tej samej grupy [28]. Niewielkie pasma z maksimum przy 2920 i 2858 cm<sup>-1</sup> wskazują na obecność odpowiednio symetrycznych i asymetrycznych rozciągających drgań alifatycznych grup –CH [29], natomiast pasmo z maksimum przy 1446 cm<sup>-1</sup> odpowiada zginającym drganiom tych grup [30]. Grupy te mogą pochodzić z rozkładu etanolu, który stanowi środowisko reakcji syntezy sfer węglowych. Przy 1633 cm<sup>-1</sup> znajduje się pasmo absorpcji, odpowiadające drganiom szkieletu aromatycznego C=C [31], natomiast pasmo przy 1113 cm<sup>-1</sup> wskazuje na występowanie rozciągających drgań wiązania C–O [32].



Rys. 9. Widma FTIR niemodyfikowanych i modyfikowanych sfer węglowych

## Zawartość węgla, azotu i krzemu

W tabeli 1 zestawiono wyniki analiz zawartości węgla, azotu i krzemu. Zaobserwowano, że wszystkie badane materiały składają się w ok. 91–95% z węgla oraz w ok. 2–3% z azotu, który pochodzi od wody amoniakalnej używanej podczas syntezy sfer węglowych. Co więcej, wysoką zawartość węgla potwierdzono podczas analizy termograwimetrycznej. Stwierdzono również, że w grupie materiałów modyfikowanych przez 12 h zawartość azotu jest najmniejsza, co może być spowodowane usunięciem tego pierwiastka z powierzchni sfer podczas długiej modyfikacji. W materiałach modyfikowanych stwierdzono także niewielkie ilości krzemu (ok. 0,5%). Nie zaobserwowano natomiast zależności pomiędzy stężeniem aminy a końcową zawartością krzemu czy azotu.

Tabela 1. Zawartość węgla, azotu i krzemu w badanych materiałach

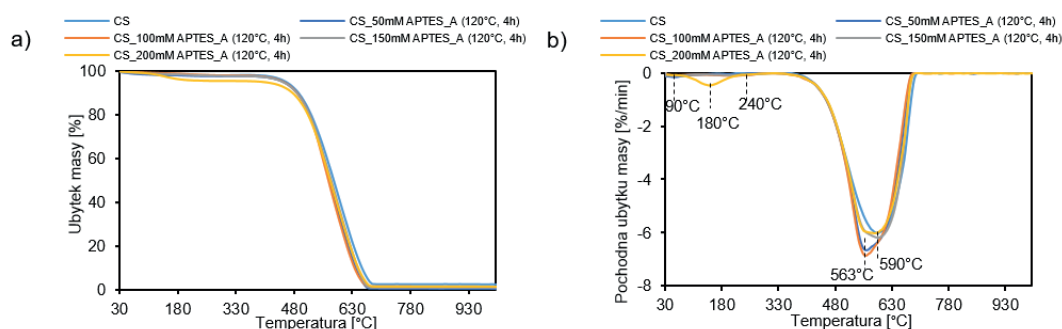
Nazwa próbki	Zawartość C*[% mas.]	Zawartość N*[% mas.]	Zawartość Si** [% mas.]
CS	93,62	2,71	–
CS_50mM APTES_A (120°C, 4 h)	91,31	2,79	0,64
CS_100mM APTES_A (120°C, 4 h)	91,52	2,72	0,49
CS_150mM APTES_A (120°C, 4 h)	93,52	2,79	0,28
CS_200mM APTES_A (120°C, 4 h)	94,72	2,97	0,27
CS_50mM APTES_A (120°C, 8 h)	94,30	2,67	0,23
CS_100mM APTES_A (120°C, 8 h)	93,39	1,91	0,24
CS_150mM APTES_A (120°C, 8 h)	92,96	2,69	0,21
CS_200mM APTES_A (120°C, 8 h)	92,87	2,95	0,63
CS_50mM APTES_A (120°C, 12 h)	94,23	1,88	0,19
CS_100mM APTES_A (120°C, 12 h)	94,25	1,95	0,22
CS_150mM APTES_A (120°C, 12 h)	93,92	1,83	0,13
CS_200mM APTES_A (120°C, 12 h)	93,25	1,99	0,48

\* Analiza elementarna z wykorzystaniem aparatu CN 628.

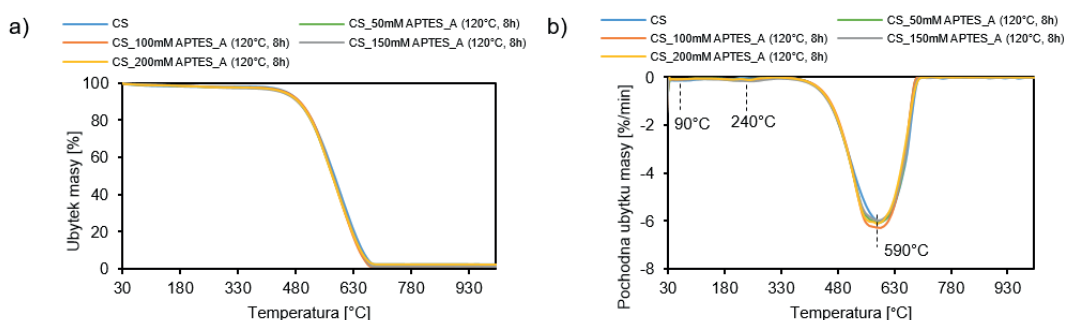
\*\* Skaningowa mikroskopia elektronowa z EDX z wykorzystaniem aparatu SU-8020

## Analiza termograwimetryczna (TG)

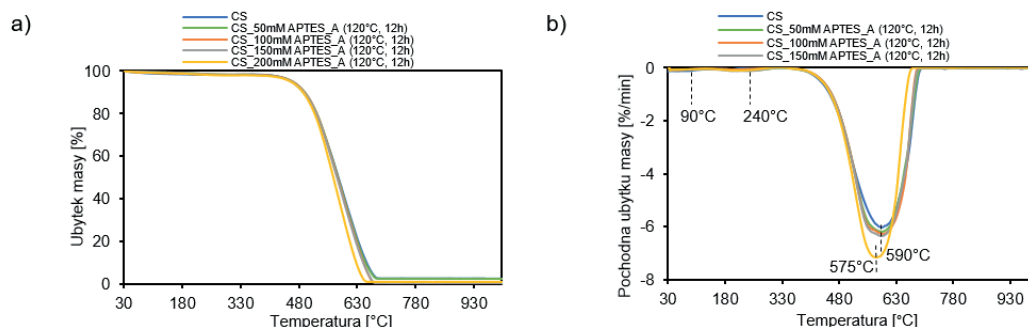
Na rys. 10–12 przedstawiono krzywe TG oraz DTG otrzymanych sfer węglowych. We wszystkich badanych materiałach zaobserwowano jeden niewielki i jeden duży ubytek masy. Pierwszy z nich, występujący w przedziale 50–130°C z maksimum przy 90°C na krzywej DTG, związany jest z usuwaniem wody fizycznie zaadsorbowanej na powierzchni materiału [33]. Jego wartość nie przekracza 1%. Drugi największy ubytek masy znajduje się w zakresie 380–700°C z maksimum przy 590°C. Jest on spowodowany spalaniem węgla budującego szkielet sfer węglowych [34].



Rys. 10. Krzywe a) TG i b) DTG materiałów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych APTES przez 4 h



Rys. 11. Krzywe a) TG i b) DTG materiałów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych APTES przez 8 h



Rys. 12. Krzywe a) TG i b) DTG materiałów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych APTES przez 12 h

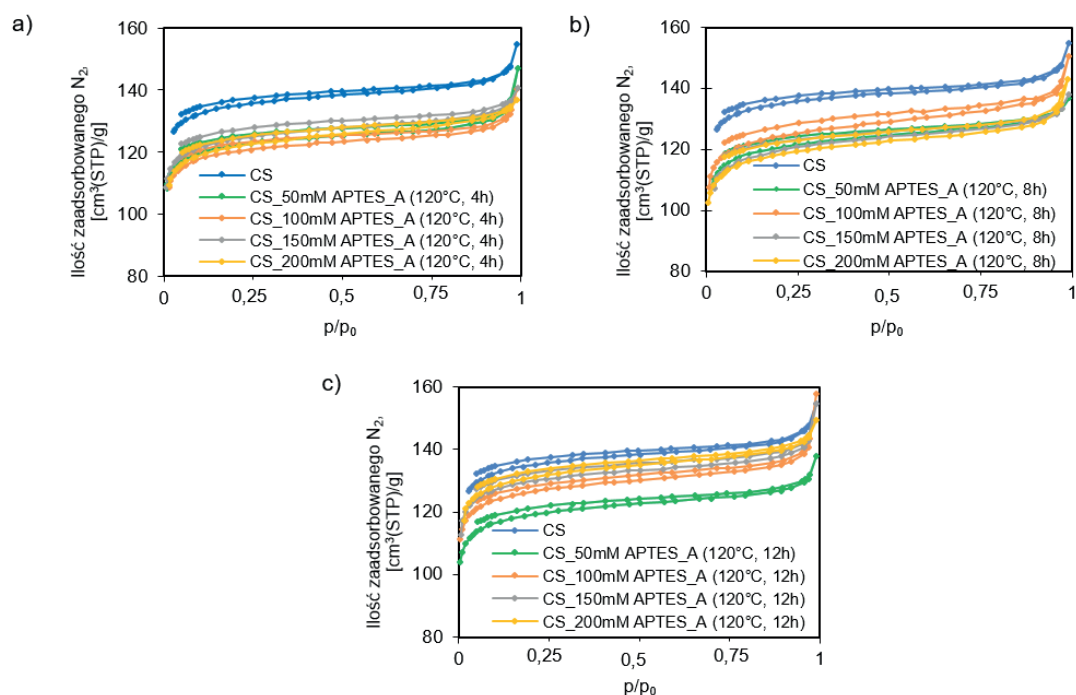
W przypadku materiałów poddanych modyfikacji APTES występuje jeszcze jeden ubytek masy, znajdujący się w zakresie 170–280°C z maksimum w 240°C i związany z termicznym rozkładem aminy. Jego wartość również nie przekracza 1%. Całkowity ubytek masy w badanych materiałach wynosi ok. 98%. Ponadto w przypadku niektórych materiałów zaobserwowano przesunięcie maksimum pików związanego ze spalaniem szkieletu węglowego z 590°C do 563°C i 575°C. Takie przesunięcie występuje tylko w materiałach poddanych modyfikacji i jest spowodowane chemicznie szczepionym silanem [35].

### Powierzchnia właściwa, objętość i rozkład wielkości porów

Na podstawie kształtu pętli histerezy (rys. 13) można stwierdzić, że są to izotermy typu IV (wg klasyfikacji IUPAC), charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Obecność mezoporów potwierdzają również dane otrzymane na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (tabela 2).

Przeprowadzenie modyfikacji w większości przypadków spowodowało wzrost powierzchni właściwej BET. Dla niemodyfikowanych sfer węglowych ta wartość wynosiła 404 m<sup>2</sup>/g, podczas gdy dla sfer modyfikowanych APTES o stężeniu 200 mmol/dm<sup>3</sup> przez 12 h osiągnęła 528 m<sup>2</sup>/g. W przypadku całkowitej objętości porów nie odnotowano znaczących zmian. Objętość mikroporów zmniejszyła się z 0,213 cm<sup>3</sup>/g do 0,186 cm<sup>3</sup>/g w przypadku sfer modyfikowanych APTES o stężeniu 200 mmol/dm<sup>3</sup> przez 8 h. Jest to skutek blokowania mikroporów materiału przez cząsteczki aminy. Natomiast zmiany w objętości ultramikroporów są znikome i mogą wynikać z błędów pomiarowego aparatu. Oznacza to, że cząsteczki aminy nie spowodowały zapychania ultramikroporów.

Na podstawie rozkładu wielkości porów badanych próbek (rys. 14) stwierdzono, że cechowały się one silnie rozwiniętą strukturą mikroporowatą z największym udziałem porów o średnicy 0,3 i 0,5–0,6 nm. W tym przypadku również można zauważyć efekt blokowania porów przez cząsteczki APTES, ponieważ objętość porów niemodyfikowanych sfer węglowych w każdym przypadku była nieznacznie większa niż w przypadku sfer poddanych modyfikacji.



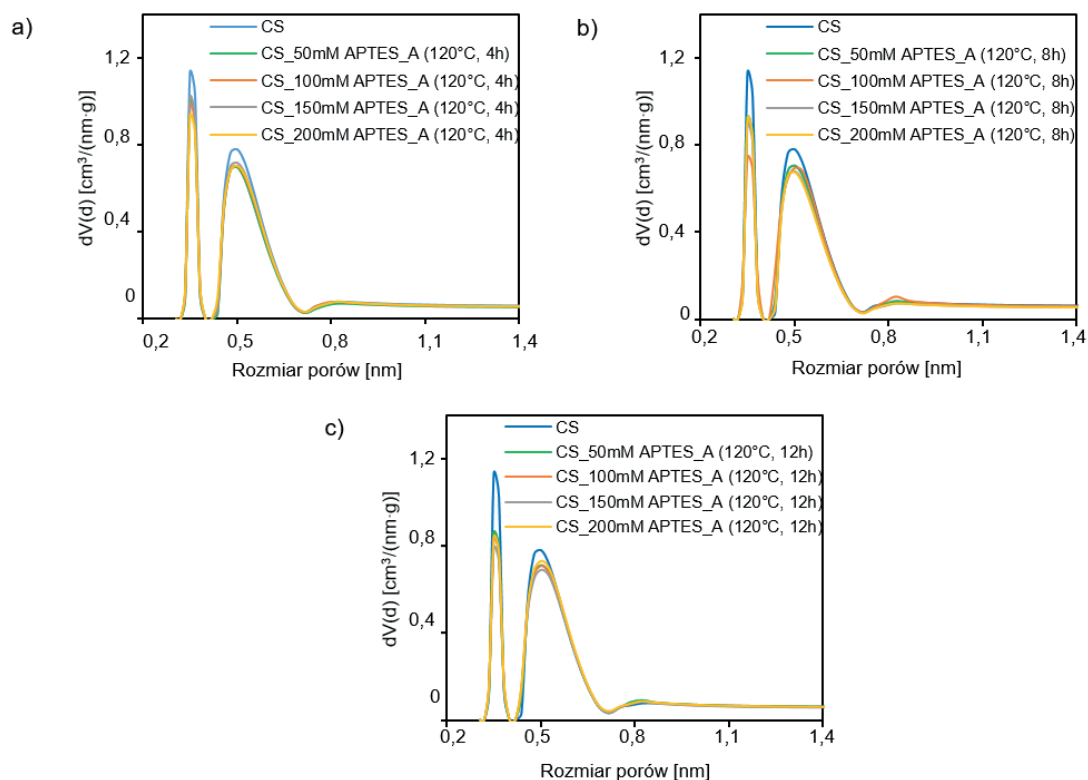
Rys. 13. Izotermi adsorpcji/desorpcji azotu sfer niemodyfikowanych oraz modyfikowanych APTES metodą solwotermalną przez a) 4 h, b) 8 h, c) 12 h

Tabela 2. Parametry strukturalne badanych materiałów

Nazwa próbki	$S_{BET}^*$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_{całk}^*$	$V_{mikro < 2\text{ nm}}^*$	$V_{mezo}^*$	$V_{mikro < 1\text{ nm}}^{**}$
		[cm <sup>3</sup> /g]			
CS	404	0,240	0,213	0,027	0,071
CS_50mM APTES_A (120°C, 4 h)	489	0,228	0,192	0,036	0,064
CS_100mM APTES_A (120°C, 4 h)	482	0,218	0,190	0,028	0,067
CS_150mM APTES_A (120°C, 4 h)	497	0,218	0,195	0,023	0,065
CS_200mM APTES_A (120°C, 4 h)	488	0,212	0,192	0,020	0,068
CS_50mM APTES_A (120°C, 8 h)	484	0,212	0,191	0,021	0,067
CS_100mM APTES_A (120°C, 8 h)	375	0,233	0,196	0,037	0,070
CS_150mM APTES_A (120°C, 8 h)	482	0,214	0,190	0,024	0,063
CS_200mM APTES_A (120°C, 8 h)	469	0,244	0,186	0,058	0,063
CS_50mM APTES_A (120°C, 12 h)	358	0,213	0,187	0,026	0,069
CS_100mM APTES_A (120°C, 12 h)	507	0,244	0,198	0,046	0,068
CS_150mM APTES_A (120°C, 12 h)	524	0,240	0,204	0,036	0,067
CS_200mM APTES_A (120°C, 12 h)	528	0,232	0,207	0,025	0,070

\* Niskotemperaturowa adsorpcja/desorpcja N<sub>2</sub>.

\*\* Adsorpcja/desorpcja CO<sub>2</sub> w 0°C.



Rys. 14. Rozkład wielkości porów dla sfer niemodyfikowanych oraz modyfikowanych APTES metodą solwotermalną przez: a) 4 h, b) 8 h, c) 12 h

### Pojemność adsorpcyjna względem CO<sub>2</sub>

Wyznaczono pojemności sorpcyjne badanych sfer węglowych w 0°C i 25°C za pomocą metody wolumetrycznej oraz w 30°C, 40°C, 50°C i 60°C, korzystając z metody termogravimetrycznej. Wszystkie wyniki zestawiono w tabeli 3 i wyróżniono próbki o największej zdolności adsorpcji ditlenku węgla w danej temperaturze.

Największą zdolnością adsorpcji CO<sub>2</sub> w całym badanym zakresie temperatur cechowały się niemodyfikowane sfery węglowe. Pojemność adsorpcyjna tego materiału w 0°C wynosiła 3,23 mmol/g, natomiast w 60°C – 1,24 mmol/g. Oznacza to, że jest to materiał o najlepiej rozwiniętej strukturze mikroporowatej, ponieważ to właśnie mikropory w największym stopniu odpowiadają za skuteczność procesu adsorpcji CO<sub>2</sub> [36]. Dodatkowo stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury procesu o kolejne 10°C pojemność sorpcyjna spada ze stałą szybkością – średnio o 0,2–0,25 mmol/g sorbentu.

Przeprowadzenie modyfikacji metodą solwotermalną spowodowało nieznaczne zmniejszenie pojemności adsorpcyjnej względem CO<sub>2</sub>. Przyczyną tego jest blokowanie porów materiału węglowego przez cząsteczki aminy. Nie zauważono zależności pomiędzy czasem prowadzenia modyfikacji a zdolnością adsorpcji, natomiast wraz ze wzrostem stężenia zastosowanej aminy pojemność sorpcyjna nieznacznie malała.

Tabela 3. Pojemności sorpcyjne materiałów węglowych w 0–60°C

Oznaczenie próbki	0°C*	25°C*	30°C**	40°C**	50°C**	60°C**
	[mmol/g] sorbentu					
CS	3,23	2,30	1,99	1,71	1,45	1,24
CS_50mM APTES_A (120°C, 4 h)	2,87	2,02	1,74	1,50	1,30	1,10
CS_100mM APTES_A (120°C, 4 h)	2,94	2,07	1,71	1,49	1,30	1,13

Oznaczenie próbki	0°C*	25°C*	30°C**	40°C**	50°C**	60°C**
	[mmol/g] sorbentu					
CS_150mM APTES_A (120°C, 4 h)	2,98	2,12	1,80	1,54	1,30	1,12
CS_200mM APTES_A (120°C, 4 h)	3,02	2,07	1,54	1,50	1,27	1,07
CS_50mM APTES_A (120°C, 8 h)	2,95	2,08	1,69	1,45	1,25	1,05
CS_100mM APTES_A (120°C, 8 h)	2,95	2,09	1,77	1,48	1,28	1,08
CS_150mM APTES_A (120°C, 8 h)	2,79	1,98	1,65	1,38	1,20	1,00
CS_200mM APTES_A (120°C, 8 h)	2,80	1,99	1,65	1,43	1,21	1,04
CS_50mM APTES_A (120°C, 12 h)	2,98	2,08	1,72	1,45	1,26	1,06
CS_100mM APTES_A (120°C, 12 h)	2,97	2,07	1,73	1,40	1,27	1,08
CS_150mM APTES_A (120°C, 12 h)	2,90	2,01	1,67	1,43	1,26	1,04
CS_200mM APTES_A (120°C, 12 h)	3,07	2,12	1,74	1,49	1,28	1,05

\* Analiza wolumetryczna z wykorzystaniem aparatu QUADRASORBevo™ Gas Sorption.

\*\* Analiza termogravimetryczna z wykorzystaniem aparatu STA 449 F3 Jupiter.

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań potwierdzono skuteczność otrzymywania sfer węglowych przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Stöbera. Otrzymane sfery były w pełni wykształcone, a ich średnica wynosiła ok. 450 nm. Modyfikacja solwotermalna nie wpłynęła na strukturę materiałów węglowych – ich średnica również wynosiła ok. 450 nm. Ze względu na niskie stężenie aminy stosowane w trakcie modyfikacji nie zaobserwowano różnic w budowie sfer węglowych – widma FTIR otrzymane dla wszystkich materiałów były bardzo zbliżone i nie występowały na nich pasma charakterystyczne dla APTES. Badane materiały cechowały się dużą zdolnością adsorpcji promieniowania w zakresie 200–800 nm podczas analizy UV-Vis/DRS. Zidentyfikowano również grupy charakterystyczne dla sfer węglowych (C=C i C=O). Za pomocą analizy XRD potwierdzono amorficzną budowę materiałów oraz stwierdzono obecność niewielkiej ilości płaszczyzn grafitowych. Przeprowadzona analiza elementarna wykazała, że otrzymane materiały węglowe charakteryzują się wysoką, ponad 90-procentową zawartością węgla. Wartość ta pokrywa się z ubytkiem masy związanym ze spalaniem węgla budującego strukturę sfer węglowych, zaobserwowanym podczas analizy termogravimetrycznej. Największą zdolność adsorpcji ditlenku węgla wykazywały niemodyfikowane sfery węglowe. Zastosowana modyfikacja ciśnieniowa spowodowała blokowanie mikroporów obecnych w materiale, przez co ich całkowita objętość uległa zmniejszeniu, a to bezpośrednio przełożyło się na gorszą pojemność sorpcyjną.

## FINANSOWANIE

Prezentowane badania były wspierane przez projekt Szkoła Orłów ZUT, koordynowany przez dr. hab. inż. Piotra Sulikowskiego, prof. ZUT, w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki (grant nr MNiSW/2019/391/DIR/KH, POWR.03.01.00-00-P015/18), współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, kwota dofinansowania 2 634 975,00 zł.



Badania zostały sfinansowane ze środków Mechanizmu Finansowego EOG/ Norweskiego Mechanizmu Finansowego na lata 2014–2021 za pośrednictwem Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach grantu nr NOR/POLNORCCS/PhotoRed/ 0007/2019-00.

## LITERATURA

- [1] Ritchie H., Roser M., Rosado P. CO<sub>2</sub> and greenhouse gas emissions. <https://ourworldindata.org/atmospheric-concentrations> (dostęp: 5.02.2023).
- [2] Overview of greenhouse gases. <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases#-carbon-dioxide> (dostęp: 5.02.2023).
- [3] Velasco E., Roth M. Cities as net sources of CO<sub>2</sub>: Review of atmospheric CO<sub>2</sub> exchange in urban environments measured by Eddy covariance technique. *Geogr. Compass* 2010, 4(9), 1238–1259.
- [4] Moseman A., Rothman D. How much carbon dioxide does the Earth naturally absorb? <https://climate.mit.edu/ask-mit/how-much-carbon-dioxide-does-earth-naturally-absorb> (dostęp: 5.02.2023).
- [5] Earth Observatory. World of change: global temperatures. <https://earthobservatory.nasa.gov/world-of-change/global-temperatures> (dostęp: 5.02.2023).
- [6] Rehman A., Ma H., Ozturk I., Ulucak R. Sustainable development and pollution: The effects of CO<sub>2</sub> emission on population growth, food production, economic development, and energy consumption in Pakistan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022, 29(3), 17319–17330.
- [7] Nunez C. Sea levels are rising at an extraordinary pace. Here's what to know. <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/sea-level-rise-1> (dostęp: 5.02.2023).
- [8] Godin J., Liu W., Ren S., Xu C.C. Advances in recovery and utilization of carbon dioxide: A brief review. *J. Environ. Chem. Eng.* 2021, 9(4), 105644.
- [9] A new era for CCUS. <https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions/a-new-era-for-ccus> (dostęp: 5.02.2023).
- [10] Direct air capture: Our technology to capture CO<sub>2</sub>. <https://climeworks.com/direct-air-capture> (dostęp: 6.02.2023).
- [11] Khalilpour R., Mumford K., Zhai H., Abbas A., Stevens G., Rubin E.S. Membrane-based carbon capture from flue gas: A review. *J. Clean. Prod.* 2015, 103, 286–300.
- [12] Lyngfelt A. Chemical looping combustion: status and development challenges. *Energy Fuels* 2020, 34, 9077–9093.
- [13] Lei L., Ning Z., Wei W., Yuhan S. A review of research progress on CO<sub>2</sub> capture, storage and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel* 2013, 108, 112–130.
- [14] Bałdyga J., Henczka M., Sokolnicka K. Dwuetapowa mineralna karbonatyzacja jako metoda długoterminowej izolacji dwutlenku węgla. *Inż. Ap. Chem.* 2010, 49(2), 19–20.
- [15] Osman A.I., Hefny M., Abdel Maksoud M.I., Elgarahy A.M., Rooney D.W. Recent advances in carbon capture storage and utilization technologies: A review. *Environ. Chem. Lett.* 2021, 19, 797–849.
- [16] Wickramaratne N.P., Jaroniec M. Importance of small micropores in CO<sub>2</sub> capture by phenolic resin-based activated carbon spheres. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 112–116.
- [17] Liu L., Xie Z., Deng Q., Hou X., Yuan Z. One-pot carbonization enrichment of nitrogen in microporous carbon spheres for efficient CO<sub>2</sub> capture. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 418–425.
- [18] Pevida C., Plaza M.G., Arias B., Feroso J., Rubiera F., Pis J.J. Surface modification of activated carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Appl. Sci. Surf.* 2008, 254(22), 7165–7172.
- [19] Musa M.S., Sanagi M.M., Nur H., Hanapi N.S. Room temperature amine surface modification of synthesized microporous carbon spheres. *Biol. Chem. Res.* 2015, 2015, 312–319.

- [20] Narayanan B., Deshmukh S. A., Shrestha L. K., Ariga K., Pol V. G., Sankaranarayanan S. K. Cavitation and radicals drive the sonochemical synthesis of functional polymer spheres. *Appl. Phys. Lett.* 2016, 109(4), 041901.
- [21] Sienkiewicz A., Rokicka-Konieczna P., Wanag A., Kusiak-Nejman E., Morawski A. W. Optimization of APTES/TiO<sub>2</sub> nanomaterials modification conditions for antibacterial properties and photocatalytic activity. *Desalin. Water Treat.* 2022, 256, 35–50.
- [22] Kusiak-Nejman E., Wróbel R. J., Kapica-Kozar J., Wanag A., Szymańska K., Mijowska E., Morawski A. W. Hybrid carbon-TiO<sub>2</sub> spheres: Investigation of structure, morphology and spectroscopic studies. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 469, 684–690.
- [23] Wang H., Sun P., Cong S., Wu J., Gao L., Wang Y., Dai X., Yi Q., Zou G. Nitrogen-doped carbon dots for „green” quantum dot solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* 2016, 11, 27.
- [24] Jin Y. Z., Gao C., Hsu W. K., Zhu Y., Huczko A., Bystrzejewski M., Roe M., Lee C. Y., Acquah S., Kroto H., Walton D. R. Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. *Carbon* 2005, 43(9), 1944–1953.
- [25] Zhang K., Zhang Y., Wang S. Enhancing thermoelectric properties of organic composites through hierarchical nanostructures. *Sci. Rep.* 2013, 3, 3448.
- [26] Vimalanathan K., Goswami Shrestha R., Zhang Z., Zou J., Nakayama T., Raston C. L. Surfactant-free fabrication of fullerene C<sub>60</sub> nanotubes under shear. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 8398–8401.
- [27] Pełech I., Sibera D., Staciwa P., Kusiak-Nejman E., Kapica-Kozar J., Wanag A., Narkiewicz U., Morawski A. W. ZnO/carbon spheres with excellent regenerability for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Materials* 2021, 14(21), 6478.
- [28] Shao Y., Chen H., Li Y., Xie S., Li B. Sintered metal fibers@carbon molecular sieve membrane (SMFs@CMSM) for the adsorptive removal of low concentration isopropanol. *RSC Adv.* 2017, 7, 37604.
- [29] Aleksandrak M., Kukułka W., Mijowska E. Graphitic carbon nitride/graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for photoluminescence and photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 398, 56–62.
- [30] Chang B., Guan D., Tian Y., Yang Z., Dong X. Convenient synthesis of porous carbon nanospheres with tunable structure and excellent adsorption capacity. *J. Hazard. Mater.* 2013, 262, 256–264.
- [31] Demir-Cakan R., Baccile N., Antonietti M., Titirici M. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chem. Mater.* 2009, 21(3), 484–490.
- [32] Wang Y., Chang B., Guan D., Dong X. Mesoporous activated carbon spheres derived from resorcinol-formaldehyde resin with high performance for supercapacitors. *J. Solid State Electrochem.* 2015, 19, 1783–1791.
- [33] Galaburda M. V., Bogatyrov V. M., Skubiszewska-Zięba J., Oranska O. I., Sternik D., Gun'ko V. M. Synthesis and structural features of resorcinol-formaldehyde resin chars containing nickel nanoparticles. *Appl. Sci. Surf.* 2016, 360, 722–730.
- [34] Zhang Q., He Y., Chen X., Hu D., Li L., Yin T., Ji L. Structure and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>-graphene oxide intercalated composite. *Mater. Sci.* 2011, 56(3), 331–339.
- [35] Wanag A., Kapica-Kozar J., Sienkiewicz A., Rokicka-Konieczna P., Kusiak-Nejman E., Morawski A. W. Preliminary findings on CO<sub>2</sub> capture over APTES-modified TiO<sub>2</sub>. *Atmosphere* 2022, 13, 1878.
- [36] Wickramaratne N. P., Jaroniec M. Importance of small micropores in CO<sub>2</sub> capture by phenolic resin-based activated carbon spheres. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 112–116.

# OCENA WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNYCH ORAZ CAŁKOWITEJ ZAWARTOŚCI POLIFENOLI EKSTRAKTÓW ALKOHOLOWYCH Z ZIELA ŻMIJOWCA ZWYCZAJNEGO (*ECHIMUM VULGARE* L.)

Julia SERAFIN<sup>1</sup>, Oliwia TOMALA<sup>1</sup>, Łukasz KUCHARSKI<sup>2</sup>, Anna NOWAK<sup>2</sup>, Adam KLIMOWICZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

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

## WSTĘP

*Echium vulgare* L., znany powszechnie jako żmijowiec zwyczajny, to dwuletnia roślina pierwotnie pochodząca z basenu Morza Śródziemnego, która stopniowo rozprzestrzeniła się i udomowiła w Afryce, Ameryce, Azji, Europie czy Oceanii. Swoją nazwę zawdzięcza wystającym z korony pręcikom, przypominającym języki węża. Ma krótkie kłujące włoski na grubej łodydze [1, 2]. Mimo że wiele podłoży na tych obszarach to gleby wapienne czy dolomitowe, chwast ten rośnie na nich intensywnie. Nie konkuruje z innymi roślinami uprawnymi, a wręcz przeciwnie, służy jako żywiciel zastępczy dla patogenów grzybowych. Dzięki zawartości pirolizydynowych alkaloidów (np. echiiny, echimidyny) żmijowiec jest intensywnie wykorzystywany w farmacji jako roślina lecznicza. Obecność wspomnianych związków działa kojąco i wyciszająco na układ nerwowy, dlatego roślina jest szeroko wykorzystywana w leczeniu m.in. stanów rozdrażnienia, lęku, długotrwałej depresji czy niepokoju. W składzie znajdziemy również takie składniki jak krzemionka, śluz, garbniki, olejki eteryczne czy alantoina. Ze względu na obecność tej ostatniej żmijowiec może być wykorzystywany w celu poprawy elastyczności skóry, przyspieszenia gojenia się ran, oczyszczenia naskórka, sprawdzi się także przy ukąszeniach. Oprócz licznych zastosowań w przemyśle kosmetycznym czy farmaceutycznym żmijowiec należy do roślin miododajnych, w dodatku z jego nasion można wyłoczyć olej [2, 3].

Żmijowiec zwyczajny bywa wykorzystywany w przemyśle kosmetycznym w terapiach *anti-aging*, zapobiegających fotostarzeniu skóry. Jego suszone łodygi są bogate w substancje zaliczane do związków fenolowych, które mają zdolność destrukcji reaktywnych form tlenu (RFT) i blokowania wolnych rodników [4]. Wolne rodniki są to atomy lub cząsteczki, które na powłoce walencyjnej mają jeden niesparowany elektron. W stanie fizjologicznym są produkowane podczas podstawowych procesów metabolicznych oraz pełnią w nich kluczowe role, m.in. odpowiadają za regulację podziałów komórkowych, różnicowanie oraz apoptozę, biorą udział w transporcie glukozy oraz utlenianiu wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Stanowią inhibitory procesów produkcji białek z grupami tiolowymi oraz mają wpływ na przemiany tlenu azotu [5]. Uwalniane przez limfocyty, eliminują patogeny chorobotwórcze. W wyższych stężeniach wolne rodniki są przyczyną stresu oksydacyjnego, co prowadzi do procesów chorobotwórczych. Następuje zaburzenie homeostazy oraz zakłócenie funkcjonowania organizmu na poziomie regeneracji, naprawy i wzrostu [6, 7]. Wpływają one patologicznie na proces utleniania zarówno aminokwasów, jak i lipidów, na skutek czego gromadzą się one w komórkach organizmu, co ma ogromny wpływ na przepuszczalność błon komórkowych organizmu dla substancji niezbędnych do funkcjonowania komórek. Wolne rodniki zmniejszają syntezę kolagenu i elastyny, przez co skóra staje się zwiotczała i traci jędrność. Ponadto uszkadzają one materiał genetyczny, co wpływa na szybsze starzenie skóry, a nawet powstawanie komórek nowotworowych [5, 7, 8].

W celu zmniejszenia niekorzystnego działania reaktywnych form tlenu organizm wypracował mechanizmy obronne. Jednakże w przypadku obecności dużych ilości RFT, z którymi nie potrafi on sobie poradzić, konieczne jest wspomaganie jego ochrony przez zastosowanie antyoksydantów. Cennym źródłem takich substancji są rośliny, a wśród nich wspomniany wcześniej żmijowiec. Dlatego też postanowiono zbadać

właściwości antyoksydacyjne oraz ocenić całkowitą zawartość polifenoli w ekstraktach alkoholowych z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego.

## MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano odczynniki dostarczone przez firmę Sigma-Aldrich (USA) – 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl (DPPH) oraz kwas 2,2-azyno-bis(etylobenzotiazolino-6-sulfonian) diamonowy (ABTS). Odczynnik Folina–Ciocâlțeu był produkcji Merck Darmstadt (Niemcy). Z kolei rozpuszczalniki (metanol, etanol, n-propanol, izopropanol) oraz bezwodny węgiel sodu i nadsiarczan potasu, wszystkie o czystości do analizy, zostały dostarczone przez firmę Chempur (Piekary Śląskie).

Do badań wykorzystano surowiec (ziele) pochodzący ze stanu naturalnego, który po odpowiedniej selekcji został wysuszony w temperaturze pokojowej. Ekstrakty otrzymano z rozdrobnionego materiału przy zastosowaniu metody ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz (Polsonic, Warszawa) w czasie 15, 30 lub 60 min. Wykorzystano surowiec roślinny w ilości 5%, a jako rozpuszczalniki zastosowano odpowiednio: metanol (w stężeniach 40%, 70%, 99%), etanol (w stężeniach 40%, 70%, 96%), propan-1-ol (w stężeniach 40%, 70%, 99%) i propan-2-ol (w stężeniach 40%, 70%, 99%). Otrzymane wyciągi zostały przesączone przez bibułę filtracyjną, a następnie umieszczone w zamkniętych próbkach i przechowywane w zaciemnionym miejscu w temperaturze pokojowej. Aktywność antyoksydacyjną zbadano metodą DPPH i ABTS, natomiast całkowitą zawartość polifenoli oznaczono metodą Folina–Ciocâlțeu.

Aktywność przeciwutleniającą oceniono z zastosowaniem szybkiej i dokładnej metody DPPH z wykorzystaniem odczynnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu. Jest on stabilnym wolnym rodnikiem, który nie tworzy dimerów. Ma niesparowany elektron na powłoce walencyjnej na jednym z atomów azotu tworzących mostek azotowy [9]. Alkoholowe roztwory mają ciemnofioletową barwę, która ulega stopniowo zmianie do koloru jasnożółtego w reakcji z antyoksydantem. Oceny aktywności dokonuje się na podstawie pomiaru absorbancji przy długościach fali 515–517 nm [10].

Oznaczeń absorbancji dokonano z użyciem spektrofotometru Spectroquant Pharo 300 (Merck). Alkoholowy roztwór DPPH uzyskano w wyniku rozpuszczenia 0,012 g odczynnika w 100 ml 96-procentowego (v/v) etanolu. W celu otrzymania roztworu roboczego rozcieńczano go 70-procentowym (v/v) etanolem tak, by absorbancja w kuwecie o grubości 1 cm przy  $\lambda = 517$  nm wynosiła  $1,00 \pm 0,02$  [9, 10]. Próbki do pomiarów otrzymano w wyniku dodania 132  $\mu$ l badanego ekstraktu do 2500  $\mu$ l otrzymanego roztworu roboczego. Czas inkubacji wynosił 10 min [10, 11].

Pomiar metodą ABTS przeprowadza się z wykorzystaniem kationorodnika ABTS<sup>•+</sup> (2,2'-azynobis(-3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) diamonowy) powstałego w wyniku reakcji chemicznej tego związku np. z nadsiarczanem potasu. Do badań sporządzono 7-milimolowy roztwór ABTS w 2,45-milimolowym roztworze nadsiarczanu potasu. Po upływie 16 h odczynnik staje się stabilny. Barwa odczynnika jest ciemnoniebieska i ulega zmianie – im większy potencjał antyoksydacyjny badanego ekstraktu, tym jaśniejsza barwa. Przy długościach fal: 417, 645, 734 i 815 nm odczynnik wykazuje maksimum absorbancji [12, 13]. W celu przeprowadzenia oznaczenia do roztworu z kationorodnikiem rozcieńczonym 50-procentowym metanolem, aby uzyskać absorbancję wynoszącą  $1,00 \pm 0,02$ , w kuwecie o grubości 1 cm przy  $\lambda = 734$  nm dodano 25  $\mu$ l próbki badanej. Pomiarów spektrofotometrycznych dokonano przy długości fali 734 nm po czasie inkubacji wynoszącym 6 min [13, 14].

Pomiar całkowitej zawartości polifenoli w ekstraktach zbadano metodą Folina–Ciocâlțeu. Oznaczenie zawartości tych związków uzyskuje się w wyniku reakcji redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V). W wyniku reakcji z polifenolami zawartymi w badanym ekstrakcie odczynnik barwi się na niebiesko. Krzywa kalibracyjna została przygotowana na podstawie absorbancji próbek wzorcowych przy długości fali 750 nm; jako wzorzec zastosowano troloks, zarówno dla metody DPPH, ABTS, jak i Folina–Ciocâlțeu. Wyniki przedstawiono w mmol troloksu/l [13, 14].

## WYNIKI

Tabele 1–3 zawierają wyniki pomiarów właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych otrzymanych na drodze ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami prowadzonej w czasie 15, 30 lub 60 min, które oznaczono metodą DPPH. Alkoholowe wyciągi z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego pozyskano przy zastosowaniu: alkoholu etylowego w stężeniach 40%, 70% i 96% (v/v), alkoholu metylowego w stężeniach 40%, 70% i 99,7% (v/v), alkoholu izopropylowego w stężeniach 40%, 70% i 99,7% (v/v) oraz alkoholu n-propylowego w stężeniach 40%, 70% i 99,7% (v/v). Zdolności antyoksydacyjne alkoholowych wyciągów pozyskanych z badanego surowca zostały wyrażone w postaci równoważników troloksu (RT) [mmol troloksu/l] [12, 13].

Zebrane w tabeli 1 właściwości przeciwutleniające wyciągów z wysuszonego żmijowca zwyczajnego przy ekstrakcji prowadzonej przez 15 min mieściły się w zakresie 0–5,61 ±0,11 RT. Tabela 2 przedstawia wyniki pomiarów DPPH ekstraktów alkoholowych z wysuszonego żmijowca otrzymanych po 30 min. Aktywność antyoksydacyjna próbek poddanych 30-minutowej ekstrakcji mieściła się w granicach od 0,187 ±0,041 do 6,42 ±0,05 RT. W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów zdolności antyoksydacyjnej badanego surowca, poddanych najdłużej trwającej ekstrakcji (60 min). Mieściły się one pomiędzy 0,246 ±0,040 a 5,84 ±0,07 RT.

Tabela 1. Średnie (± odchylenie standardowe, SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 15 min, oznaczone metodą DPPH i wyrażone jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	4,92	0,27
Etanol 70%	4,84	0,14
Etanol 96%	0,284	0,057
Metanol 40%	–	–
Metanol 70%	5,56	0,37
Metanol 99%	0,303	0,040
Izopropanol 40%	5,19	0,11
Izopropanol 70%	5,42	0,16
Izopropanol 99%	0,179	0,011
n-Propanol 40%	5,11	0,17
n-Propanol 70%	5,61	0,11
n-Propanol 99%	0,40	0,02

Tabela 2. Średnie (± SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 30 min, oznaczone metodą DPPH i wyrażone jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	5,24	0,31
Etanol 70%	5,39	0,27
Etanol 96%	0,216	0,024
Metanol 40%	6,42	0,05
Metanol 70%	4,73	0,16
Metanol 99%	0,234	0,042
Izopropanol 40%	5,41	0,13
Izopropanol 70%	5,23	0,35

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Izopropanol 99%	0,419	0,009
n-Propanol 40%	4,27	0,22
n-Propanol 70%	4,50	0,08
n-Propanol 99%	0,187	0,041

Tabela 3. Średnie ( $\pm$  SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 60 min, oznaczone metodą DPPH i wyrażone jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	5,84	0,07
Etanol 70%	5,73	0,11
Etanol 96%	0,26	0,02
Metanol 40%	5,58	0,06
Metanol 70%	5,48	0,10
Metanol 99%	0,25	0,04
Izopropanol 40%	5,45	0,29
Izopropanol 70%	5,70	0,13
Izopropanol 99%	0,689	0,034
n-Propanol 40%	4,70	0,19
n-Propanol 70%	5,06	0,42
n-Propanol 99%	0,272	0,026

W tabelach 4–6 zebrano wyniki pomiarów zdolności antyoksydacyjnej alkoholowych wyciągów ze żmijowca zwyczajnego oznaczonych metodą ABTS, które otrzymano w wyniku ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami, prowadzonej w ciągu 15, 30 lub 60 min. Zamieszczone w tabeli 4 wyniki pomiarów potencjału przeciwutleniającego wyciągów z wysuszonego żmijowca zwyczajnego otrzymanych w wyniku 15-minutowej ekstrakcji ocenionej techniką ABTS wahały się pomiędzy  $0,41 \pm 0,12$  a  $2,84 \pm 0,19$  RT.

Tabela 4. Średnie ( $\pm$  SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 15 min, oznaczone metodą ABTS i wyrażone jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	1,17	0,23
Etanol 70%	1,30	0,09
Etanol 96%	0,412	0,122
Metanol 40%	1,40	0,17
Metanol 70%	1,78	0,10
Metanol 99%	1,32	0,20
Izopropanol 40%	1,72	0,09
Izopropanol 70%	1,67	0,21
Izopropanol 99%	2,24	0,02
n-Propanol 40%	2,66	0,14
n-Propanol 70%	2,84	0,19
n-Propanol 99%	1,59	0,14

Tabela 5 przedstawia aktywność wyciągów uzyskanych w trakcie 30-minutowej ekstrakcji. Kształtowały się one w zakresie od  $1,72 \pm 0,07$  do  $6,64 \pm 0,35$  RT. Zebrane w tabeli 6 zdolności antyoksydacyjne alkoholowych wyciągów z surowca ekstrahowanego w czasie 60 min mieściły się w granicach od  $0,139 \pm 0,004$  do  $3,09 \pm 0,04$  RT.

Tabela 5. Średnie ( $\pm$  SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 30 min, oznaczone metodą ABTS i wyrażone jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	5,90	0,08
Etanol 70%	4,72	0,25
Etanol 96%	1,75	0,14
Metanol 40%	5,45	0,50
Metanol 70%	3,05	0,16
Metanol 99%	1,97	0,08
Izopropanol 40%	2,81	0,08
Izopropanol 70%	2,71	0,04
Izopropanol 99%	1,72	0,07
n-Propanol 40%	2,57	0,04
n-Propanol 70%	6,64	0,35
n-Propanol 99%	2,19	0,02

Tabela 6. Średnie ( $\pm$  SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 60 min oznaczone metodą ABTS i wyrażone jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	5,76	1,18
Etanol 70%	3,09	0,04
Etanol 96%	1,90	0,15
Metanol 40%	2,69	0,09
Metanol 70%	2,65	0,01
Metanol 99%	3,43	0,97
Izopropanol 40%	0,140	0,004
Izopropanol 70%	1,65	0,24
Izopropanol 99%	1,61	0,12
n-Propanol 40%	0,979	0,147
n-Propanol 70%	1,60	0,05
n-Propanol 99%	1,69	0,18

W tabelach 7–9 zebrano wyniki pomiarów całkowitej zawartości polifenoli w ekstraktach alkoholowych ze żmijowca zwyczajnego oznaczonych metodą Folin–Ciocalteu. Przedstawione w tabeli 7 wyniki pomiarów zawartości polifenoli ocenionej metodą F-C wyciągów pozyskanych w czasie 15-minutowej ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami wahały się pomiędzy  $0,06 \pm 0,10$  a  $4,90 \pm 0,15$  RT. Tabela 8 przedstawia zawartość polifenoli w wyciągach uzyskanych w trakcie 30-minutowej ekstrakcji. Obejmowały one zakres od  $0,08 \pm 0,06$  do  $5,39 \pm 0,08$  RT. Zamieszczone w tabeli 9 stężenia polifenoli w alkoholowych wyciągach ze żmijowca ekstrahowanego w czasie 60 min mieściły się w granicach od  $0,07 \pm 0,05$  do  $4,30 \pm 0,60$  RT.

Tabela 7. Średnia ( $\pm$  SD) zawartość polifenoli w wyciągach z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 15 min oznaczona metodą F-C, wyrażona jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	3,23	0,02
Etanol 70%	3,55	0,04
Etanol 96%	0,650	0,101
Metanol 40%	3,96	0,37
Metanol 70%	4,57	1,25
Metanol 99%	1,09	0,20
Izopropanol 40%	3,47	0,24
Izopropanol 70%	3,24	0,12
Izopropanol 99%	0,061	0,010
n-Propanol 40%	4,90	0,15
n-Propanol 70%	4,07	0,15
n-Propanol 99%	0,732	0,370

Tabela 8. Średnia ( $\pm$  SD) zawartość polifenoli w wyciągach z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 30 min oznaczona metodą F-C, wyrażona jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

ROZPUSZCZALNIK	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	3,35	0,15
Etanol 70%	3,70	0,18
Etanol 96%	0,080	0,061
Metanol 40%	5,39	0,08
Metanol 70%	3,28	0,24
Metanol 99%	0,900	0,241
Izopropanol 40%	2,52	0,33
Izopropanol 70%	2,58	0,46
Izopropanol 99%	0,124	0,011
n-Propanol 40%	2,44	0,13
n-Propanol 70%	4,13	0,22
n-Propanol 99%	0,983	0,051

Tabela 9. Średnia ( $\pm$  SD) zawartość polifenoli w wyciągach z suszonego ziela żmijowca zwyczajnego sporządzonych w czasie 60 min oznaczona metodą F-C, wyrażona jako równoważnik troloksu (mmol troloksu/l)

Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Etanol 40%	4,05	0,03
Etanol 70%	3,45	0,26
Etanol 96%	0,661	0,171
Metanol 40%	2,63	0,38
Metanol 70%	4,30	0,60
Metanol 99%	1,61	0,16
Izopropanol 40%	2,40	0,17



Rozpuszczalnik	RT [mmol troloksu/l]	SD
Izopropanol 70%	2,89	0,24
Izopropanol 99%	0,072	0,051
n-Propanol 40%	2,48	0,10
n-Propanol 70%	2,55	0,16
n-Propanol 99%	0,121	0,090

## DYSKUSJA

Ze względu na cenne właściwości żmijowiec zwyczajny często wykorzystywany jest w leczeniu, z uwagi m.in. na zawartość alkaloidów, które wykazują działanie uspokajające, kojące i łagodzące, przynosząc ukojenie osobom w depresji czy z załamaniem nerwowym. Jednak coraz częściej postrzegany jest również jako roślina o potencjale kosmetycznym, możliwa do zastosowania m.in. w poprawie elastyczności skóry czy w terapii *anti-aging*.

Z przeglądu literatury wynika, że większość prowadzonych badań dotyczyła właściwości antyoksydacyjnych oraz aktywności farmakologicznej żmijowca zwyczajnego. Potencjał przeciwutleniający rośliny oznaczano głównie metodą DPPH [15–17]. Uzyskane przez innych autorów wyniki wykazały, podobnie jak wyniki naszych badań, znaczący potencjał antyoksydacyjny otrzymanych ekstraktów.

Badania Mińkowskiego i in. [15] dotyczyły wpływu związków fenolowych zawartych w różnych nasionach na stabilność antyoksydacyjną i aktywność antyrodnikową. Materiał stanowiły nasiona lnu, lnianki, konopi czy żmijowca. Wybrane nasiona ekstrahowano 70-procentowym etanolem na gorąco. Otrzymane wyniki wskazują, że dodatek hydrofobowych związków fenolowych wyizolowanych z nasion poprawiał ochronę przed utlenianiem i potencjał antyrodnikowy wytłoczonych z nich olejów. Skuteczność działania tych związków była zróżnicowana, jednak najwyższy potencjał przy najwyższej dawce – 1500 ppm uzyskano przy oleju żmijowca [15].

Nikolova i in. [16] również zbadali właściwości przeciwutleniające kilku roślin z wykorzystaniem metody DPPH. Rośliny użyte w badaniu (w tym żmijowiec zwyczajny) zostały zebrane z naturalnych siedlisk i upraw w Bułgarii. Surowiec roślinny został wysuszony, a następnie ze zmielonego materiału przygotowano wyciągi, uzyskane w wyniku trzykrotnej ekstrakcji 80-procentowym metanolem. Oznaczeń dokonano z wykorzystaniem 0,3-milimolowego metanolowego roztworu DPPH po 30 min inkubacji w temperaturze pokojowej. Z przeprowadzonych badań wynika, że *E. vulgare* charakteryzuje się istotną aktywnością wychwytywania wolnych rodników [16], co również potwierdziły uzyskane przez nas wyniki.

W innym badaniu przeprowadzonym przez Nićforovicia i in. [17] dokonano oceny sześciu roślin z Serbii pod kątem ich właściwości przeciwutleniających. Przeprowadzono sześć testów aktywności przeciwutleniającej, obejmujących określenie całkowitego potencjału antyoksydacyjnego, wychwytywania wolnych rodników DPPH, zdolności redukowania  $Fe^{3+}$ , zdolności chelatowania  $Fe^{2+}$  i aktywności hamującej peroksydację lipidów. Ponadto w każdym z ekstraktów alkoholowych oznaczono całkowitą zawartość flawonoidów i polifenoli. Przeprowadzone badania wykazały, że *E. vulgare* charakteryzuje się najwyższą zawartością flawonoidów w roztworze metanolowym, a także przejawia najwyższą zdolność zmiatania rodników hydroksylowych czy chelatowania jonów żelazawych [17].

Aktywność antyoksydacyjną metanolowych ekstraktów ze żmijowca pochodzącego z Arabii Saudyjskiej zbadali również Alsanie i in. [18], jednocześnie oceniając wpływ zastosowania ekstraktu z liści tej rośliny w soli fizjologicznej na przebieg hiperlipidemii u szczurów. Wyciąg z liści *E. vulgare* otrzymano po ekstrakcji 70-procentowym metanolem z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego przez 24 h w temperaturze 25°C. Uzyskane wyniki dowodzą wysokiej aktywności antyoksydacyjnej otrzymanych ekstraktów, jak

również wysokiej zawartości kwasów fenolowych, spośród których w najwyższym stężeniu stwierdzono kwas galusowy. Zaobserwowano również, że dodatek do diety ekstraktu z *E. vulgare* wpływał pozytywnie na zmniejszenie ryzyka hiperlipidemii u szczurów. W podsumowaniu autorzy rekomendują ekstrakt z *E. vulgare* jako cenny naturalny przeciwutleniacz, który może być korzystny dla zdrowia [18].

W innym badaniu prowadzonym przez Biskovicia i in. [19] zbadano wpływ rozpuszczalnika wykorzystanego do otrzymania wyciągów na aktywność przeciwdrobnoustrojową oraz antyoksydacyjną ekstraktów z *E. vulgare* w kilku rozpuszczalnikach. Wyniki wykazały, że najwyższą aktywnością przeciwdrobnoustrojową przejawiają ekstrakty etanolowy i chloroformowy. Jeżeli chodzi o parametry przeciwutleniające, najlepszymi właściwościami cechował się ekstrakt etanolowy, przy czym najwyższą zawartość polifenoli stwierdzono w ekstrakcie etanolowym, natomiast najwyższą zawartość tanin w ekstrakcie chloroformowym [19].

Wyniki przeprowadzonych przez nas badań oraz zamieszczone dane z piśmiennictwa świadczą o dużych właściwościach przeciwutleniających żmijowca zwyczajnego. Najskuteczniejszymi warunkami ekstrakcji okazało się zastosowanie 40-procentowego metanolu przy procesie trwającym 30 min, co znalazło potwierdzenie w oznaczeniach przeprowadzonych metodą DPPH i Folina–Ciocâlteu. W przypadku metody ABTS 40-procentowy metanol również okazał się skuteczny, jednak 70-procentowy n-propanol był korzystniejszy. Uzyskane wyniki dowodzą zatem możliwości szerszego zastosowania tej rośliny w lecznictwie czy w preparatach kosmetycznych.

## LITERATURA

- [1] Olszowska M. Do natury jeden krok. *Wszechświat* 2017, 118(10-12), 300–303.
- [2] Wang W., Jin J., Xu H., Shi Y., Boersch M., Yin. Y. Comparative analysis of the main medicinal substances and applications of *Echium vulgare* L. and *Echium plantagineum* L.: A review. *J. Ethnopharmacol.* 2022, 285, 114894.
- [3] Czaplicki S., Zadernowski R., Nowak-Polakowska H. Związki fenolowe nasion żmijowca zwyczajnego. *Bromat. Chem. Toksykol.* 2011, 44(3), 815–821.
- [4] Dudka K., Baran M., Karpik E. Roślinne metabolity wtórne i ich zastosowanie w kosmetyce, w: B. Zdunek, M. Olszówka (red.), *Przegląd wybranych prac z zakresu enzymologii*. Fundacja na Rzecz Promocji Nauki i Rozwoju „Tygiel”, 2016, 99–124.
- [5] Zabłocka A., Janusz M. Dwa oblicza wolnych rodników tlenowych. *Postępy Hig. Med. Dośw.* 2008, 62, 118–124.
- [6] Tomala O., Falba P., Skatulska O., Kucharski Ł., Nowak A., Klimowicz A. Ocena aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów alkoholowych z liści oliwki europejskiej, w: Z. Lendzion-Bieluń, D. Moszyński (red.), *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2022*. Wydaw. ZUT w Szczecinie, 164–172.
- [7] Gdula-Argasińska J., Tyszka-Czochara M., Paśko P., Opoka W. Rola wolnych rodników w regulacji procesów fizjologicznych. *Med. Int. Rev.* 2012, 2(99), 41–46.
- [8] Resich-Kozieł L. Rodzaje oraz przyczyny starzenia się skóry. *Kosmet. Estet.* 2020, 9, 17–22.
- [9] Zych I., Krzepińko A. Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH. *Chem. Dydak. Ekol. Metrol.* 2010, 15(1), 51–54.
- [10] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Pol.* 2008, 54, 68–78.
- [11] Muzykiewicz-Szymańska A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A. The antioxidant potential of flesh, albedo and flavedo extracts from different varieties of grapefruits. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.* 2019, 18, 453–462.
- [12] Wira D., Nowak A., Dubiago G., Klimowicz A. Antioxidative activity of extracts from *Rosa rugosa* harvested in 2 years. *Pomeranian J. Life Sci.* 2021, 67(4), 61–66.

- [13] Muzykiewicz-Szymańska A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A. The impact of plant material freezing and extractant acidifying on the antioxidant potential and pigments content in extracts and raw materials of different carrot varieties. *Acta Sci. Pol. Hortorum Cultus* 2021, 20(2), 33–42.
- [14] Zielonka-Brzezicka J., Nowak A., Zielińska M., Klimowicz A. Porównanie właściwości przeciwutleniających wybranych części maliny właściwej (*Rubus idaeus*) i jeżyny europejskiej (*Rubus fruticosus*). *Pomeranian J. Life Sci.* 2016, 62(4), 52–59.
- [15] Mińkowski K., Zawada K., Ptasznik S., Kalinowski A. Wpływ związków fenolowych nasion na stabilność oksydacyjną i aktywność antyrodnikową wyciżonych z nich olejów bogatych w PUFA n3. *Żywn. Nauka Technol. Jakość* 2013, 4(89), 118–132.
- [16] Nikolova M., Evstatieva L., Nguyen Duy T. Screening of plant extracts for antioxidant properties. *Bot. Serbica* 2011, 35(1), 43–48.
- [17] Nićforović N., Mihailović V., Masković P., Solujić S., Stojković A., Pavlović Muratspahić D. Antioxidant activity of selected plant species; potential new sources of natural antioxidants. *Food Chem. Toxicol.* 2010, 48(11), 3125–3130.
- [18] Alsanie W.F., El-Hallou E.I., Dessoky E.S., Ismail A.I., Viper's bugloss (*Echium vulgare* L) extract as a natural antioxidant and its effect on hyperlipidemia. *Int. J. Pharm. Phytopharmacol. Res. (eIJPPR)*, 2018, 8(1), 81–89.
- [19] Bosković I., Dukić D., Masković P., Mandić L. Influence of solvent type on the phenolic content and antimicrobial and antioxidant properties of *Echium vulgare* L. extracts. *Farmacia* 2002, 70(4), 665–670.

# CIECZE JONOWE Z KATIONEM TYPU ALKILOBETAINY I ANIONEM 3,6-DICHLOROPIKOLINIANOWYM – SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA

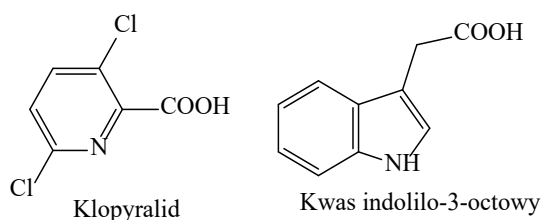
Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Michał NIEMCZAK, Tomasz RZEMIENIECKI

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

## WSTĘP

Ciecze jonowe to związki składające się wyłącznie z jonów, charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Betaina glicynowa (*N,N,N*-trimetyloglicyna) to związek chemiczny będący pochodną najprostszego aminokwasu występującego w środowisku – glicyny. Nazywana jest betainą glicynową, aby odróżnić ją od innych betain, ponieważ nazwa ta odnosi się do całej grupy substancji [1]. Związki te mogą występować w postaci jonów obojnaczych (tzw. zwitterjonów), które zawierają oddzielone od siebie grupy funkcyjne, na których zlokalizowane są równoważące się ładunki dodatnie i ujemne. Atom, na którym zlokalizowany jest ładunek dodatni, nie może być związany z żadnym atomem wodoru, a całkowity ładunek cząsteczki musi być równy 0. Alkilobetainy amoniowe dzięki obecności długiego łańcucha alkilowego wykazują właściwości amfifilowe i zmniejszają napięcie powierzchniowe wody. Dzięki temu znalazły zastosowanie jako detergenty z grupy amfoterycznych środków powierzchniowo czynnych [2, 3]. Przykładowym surfaktantem z tej grupy dostępnym handlowo jest tzw. betaina kokosowa (CAS: 68424-94-2), stosowana w kosmetykach i środkach myjących.

Klopyralid (kwas 3,6-dichloropikolinowy) jest pestycydem chloroorganicznym, pochodną pirydyny, działającym selektywnie na chwasty dwuliścienne. Jest to białe, niemające zapachu krystaliczne ciało stałe. Związek został wprowadzony przez Dow Chemical Company w 1975 r. Jest herbicydem z grupy syntetycznych auksyn, podobnie jak np. pikloram, triklopyr czy 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy), ale różni się od nich selektywnością. Niszczy mniejszy zakres chwastów, zwłaszcza rośliny szerokoliste znane z dużej odporności na trudne warunki. Klopyralid działa jak jeden z hormonów roślinnych, kwas indolilo-3-octowy (rys. 1). Stymuluje syntezę RNA i tworzenie białek w niskich stężeniach, natomiast w wysokich stężeniach hamuje fosforylację oksydacyjną [4]. Fosforylacja oksydacyjna prowadzi do uwolnienia energii ze składników odżywczych, dlatego klopyralid powoduje symultaniczne zakłócenie wielu procesów wzrostu rośliny [5]. W handlu dostępne są pestycydy zawierające klopyralid w różnych formach – w postaci kwasu, rozpuszczalnych w wodzie soli z kationem potasowym (np. Bow & Arrow, Turf Culture Pty Ltd, Australia) lub soli nieskomplikowanych strukturalnie amin (m.in. kationem trietyloamoniowym, triizopropylamoniowym lub etanoloamoniowym).



Rys. 1. Struktury auksyny syntetycznej (klopyralid) i naturalnej (kwasu indolilo-3-octowego)

Według najnowszych badań klopyralid nie ulatnia się ani nie ulega znaczącej degradacji pod wpływem światła słonecznego lub hydrolizy [6]. Jest rozkładany głównie przez drobnoustroje glebowe [7]. Może być wypłukiwany z podłoża do cieków wodnych, ponieważ nie jest silnie adsorbowany w glebie [8]. Klopyralid wykazuje także niską toksyczność w stosunku do organizmów wodnych, jednak jego duża hydrofilowość

ułatwia wypłukiwanie do wód gruntowych i powodowanie uszkodzeń ekosystemów. W efekcie nie należy go stosować na polach uprawnych w pobliżu ujęć wody i rowów melioracyjnych. Herbicyd ten jest stosowany jako składnik aktywny w środkach ochrony roślin. Zalecany jest w usuwaniu chwastów takich jak gorczyce (*Brassicaceae*), rośliny strączkowe (*Fabaceae*), słoneczniki (*Asteraceae*), psiankowate (*Solanaceae*), fiołki (*Violaceae*) i rdesty (*Polygonaceae*). Nie jest zalecany do ochrony ziemniaków, pomidorów, grochu, fasoli, sałaty ani innych roślin zaliczonych do wcześniej wymienionych rodzin. Nie wpływa na trawy i inne rośliny jednoliścienne, dlatego może być stosowany na trawnikach. Handlowe środki ochrony roślin zawierające klopypiralid wymagają dodatku środka powierzchniowo czynnego, aby poprawić jego penetrację przez ściany komórkowe zwalczanych chwastów [9]. Utrudnia to badanie wpływu na środowisko tego typu mieszanin, gdyż pozostałe ich składniki nie są traktowane jako substancje aktywne, a jedynie inerty, które nie podlegają tak rygorystycznej kontroli i wymogom rejestracyjnym. Jednakże badania wykazują, że same surfaktanty również mogą mieć toksyczny wpływ na rośliny na porównywalnym poziomie co herbicydy komercyjne [10]. Fakt ten uzasadnia potrzebę prowadzenia badań nad opracowaniem mniej szkodliwych dla środowiska form aktywnych herbicydów znanych obecnie i stosowanych na masową skalę.

Celem niniejszej pracy była synteza nieopisanych dotąd w literaturze cieczy jonowych o właściwościach herbicydowych składających się z amfilowych kationów typu alkilobetainy i anionu klopypiralidu. Otrzymane nowe związki zidentyfikowano metodami spektroskopowymi (FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR), wyznaczono również podstawowe właściwości fizykochemiczne oraz przeanalizowano ich właściwości fizykochemiczne oraz fitotoksyczność za pomocą testów płytkowych z modelową rośliną dwuliścienną – gorczyczą białą w celu sprawdzenia, czy aktywność herbicydowa anionu klopypiralidu została zachowana. Ponadto ze względu na fakt, że kationy *N*-alkilobetainy o dłuższych łańcuchach alkilowych charakteryzują się dobrą aktywnością powierzchniową, ich wprowadzenie do struktury pestycydu powinno docelowo umożliwić zastosowanie klopypiralidu jako substancji aktywnej bez pomocniczego surfaktantu. Podejście takie stanowi krok w kierunku ograniczania ilości różnych substancji chemicznych wprowadzanych do środowiska naturalnego.

## CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

### Użyte reagenty i odczynniki

Źródło anionu: 3,6-dichloropikolinian potasu (sól potasowa klopypiralidu) o czystości 97% został dostarczony przez firmę Pestinova (Jaworzno, Polska). Źródła kationów: chlorowodorek *N*-butylo-*N,N*-dimetyloglicyny, chlorowodorek *N*-heksylo-*N,N*-dimetyloglicyny, chlorowodorek *N*-oktylo-*N,N*-dimetyloglicyny, chlorowodorek *N*-decylo-*N,N*-dimetyloglicyny, chlorowodorek *N*-dodecylo-*N,N*-dimetyloglicyny oraz chlorowodorek *N*-tetradecylo-*N,N*-dimetyloglicyny zostały otrzymane i dostarczone przez dr. inż. Tomasza Rzemienieckiego (Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej) zgodnie z opublikowaną metodyką [11]. Rozpuszczalniki: aceton (>99%), acetonitryl (>99%), chloroform (>99%), dimetylosulfotlenek (DMSO, >99%), heksan (>99%), izopropanol (>99%), metanol (>99%), octan etylu (>99%) i toluen (>99%) zostały dostarczone przez Avantor Performance Materials Poland (Gliwice, Polska). Woda destylowana (przewodnictwo <2  $\mu\text{S}/\text{m}$ ) została dostarczona przez Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

### Metodyka prowadzenia syntez

W pierwszym etapie do kolby płaskodennej o pojemności 50  $\text{cm}^3$  odważono 3 g odpowiedniego chlorowodoru *N*-alkilobetainy i rozpuszczono w 20  $\text{cm}^3$  metanolu. Do przygotowanego roztworu dodano rozpuszczonej uprzednio w 20  $\text{cm}^3$  metanolu soli potasowej klopypiralidu z nadmiarem 2% wobec ilości stechiometrycznej. Następnie powstałą mieszaninę ogrzano do 50°C i intensywnie mieszano przez 15 min, po czym

ochłodzono do temperatury pokojowej i odsączono wytrąconą sól nieorganiczną (chlorek potasu), stosując technikę filtracji próżniowej. Z otrzymanego przesączu usunięto rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej. Kolejnym krokiem było rozpuszczenie produktu w 20 cm<sup>3</sup> acetonu i odsączenie pozostałości soli nieorganicznych techniką sączenia próżniowego. Następnie za pomocą wyparki próżniowej odparowano rozpuszczalnik. Wszystkie surowe produkty suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 40°C przez 48 h pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajności reakcji oraz podstawowe właściwości uzyskanych produktów zestawiono w tabeli 1.

### **Analiza FT-IR**

W celu potwierdzenia obecności grup funkcyjnych charakterystycznych dla badanych związków zmierzono absorpcje w podczerwieni. Badanie zostało wykonane z użyciem spektrometru ReactIR iC15 firmy Mettler Toledo wyposażonego w detektor MCT z sondą 9,5 mm AgX z diamentową soczewką. Pomiar przeprowadzono w zakresie liczby falowej od 650 cm<sup>-1</sup> do 3000 cm<sup>-1</sup> z rozdzielczością 8 cm<sup>-1</sup>. Próbkę nie wymagały wcześniejszego przygotowania – badane związki bezpośrednio przenoszono na sondę aparatu. Wynik generowany był w postaci widm w programie iCIR 4.3. Otrzymane widma przedstawiały absorbancje światła w zależności od liczby falowej.

### **Analiza NMR**

Budowę badanych związków potwierdzono za pomocą analizy techniką spektrometrii magnetycznego rezonansu jądrowego. Analizę wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Badanie przeprowadzono zarówno dla atomów węgla (<sup>13</sup>C NMR), jak i wodoru (<sup>1</sup>H NMR). Pomiar wykonano za pomocą spektrometru Varian model XL o częstotliwości generowania 400 MHz dla widma <sup>1</sup>H NMR oraz 100 MHz dla widma <sup>13</sup>C NMR. Próbkę związków rozpuszczono w deuterowanym dimetylosulfotlenku. Rolę wzorca wewnętrznego pełnił tetrametylosilan.

### **Wyznaczenie właściwości fizykochemicznych**

Temperatury topnienia wyznaczono przy użyciu aparatu kapilarnego Mettler Toledo Melting Point System MP 90. Próbkę badanej substancji umieszczono w aparacie, a następnie ogrzewano. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 5°C min<sup>-1</sup>. Wartość mierzonej temperatury podano z dokładnością ±1°C.

### **Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o różnej polarności**

Rozpuszczalność opisywanych związków zbadano za pomocą metody zaproponowanej przez Arthura I. Vogla [12]. W tym celu wybrane rozpuszczalniki uporządkowano zgodnie z malejącą polarnością. Polarność określono według skali Snydera: woda – 9,0, metanol – 6,6, DMSO – 6,5, acetonitryl – 6,2, aceton – 5,1, octan etylu – 4,3, izopropanol – 4,3, chloroform – 4,1, toluen – 2,3 i heksan – 0,0. Następnie w fiolkach odważono 0,05 g badanej substancji. W kolejnym etapie do każdej fiołki dodano 0,5 cm<sup>3</sup> wybranego rozpuszczalnika i wytrząsano przez 30 s. Jeżeli próbka nie uległa rozpuszczeniu, dodawano 1 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika i ponownie wytrząsano 30 s. W przypadku gdy związek nie uległ rozpuszczeniu w 1,5 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika, próbkę ogrzewano do 50°C i ponownie wytrząsano przez 30 s. Związek, który rozpuścił się w 0,5 cm<sup>3</sup>, uznawano za dobrze rozpuszczalny i oznaczano symbolem „+”. Związek, który rozpuścił się w 1,5 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika, uznawano za trudno rozpuszczalny (symbol „±”). Jeśli należało ogrzać rozpuszczalnik, aby naważka się rozpuściła, do oznaczenia dodawano symbol „Δ”. Związek, który nie rozpuścił się mimo dodania rozpuszczalnika i ogrzania układu, uznawano za nierozpuszczalny i oznaczano jako „-”.

### **Wyznaczenie fitotoksyczności**

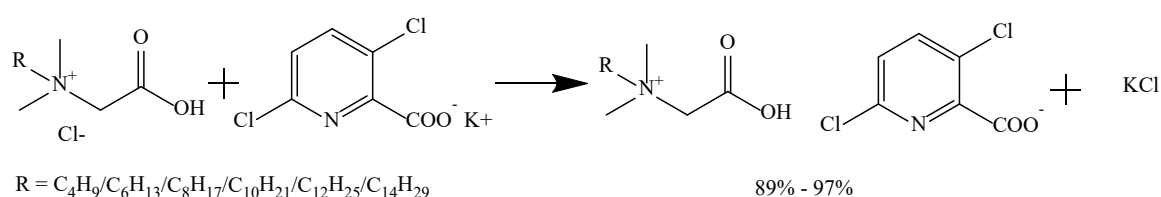
Badania aktywności biologicznej produktów przeprowadzono na modelowej roślinie dwuliściennej, gorczycy białej (*Sinapis alba* L.), używając nasion i wertykalnych naczyń testowych phytotoxkit dostarczonych przez Microbiotest (Belgia) zgodnych z międzynarodowym standardem ISO-11269-2:2003. W tym celu na

płytkę umieszczono 70 g ziemi, do której dodano po 30 cm<sup>3</sup> roztworów badanych substancji bądź wodę destylowaną w przypadku próby kontrolnej. Sporządzono osiem płytek, sześć na produkty, jedną na sól potasową klopyralidu i jedną jako próbę kontrolną. Roztwory badanych substancji przygotowano w stężeniu odpowiadającym 143 g substancji aktywnej na 1 ha, co odpowiada stężeniu 0,715 g na 1 dm<sup>3</sup> wody. Roztwory wprowadzono do gleby, a następnie 10 nasion umieszczono na płytkach na głębokości ok. 1 cm pod separatorem dzielącym płytkę na część dla pędów i część dla korzeni. Naczynia testowe przechowywano w ciemności w temperaturze 25°C. Codziennie przez tydzień sprawdzano liczbę kiełkujących nasion. Na końcu zmierzono długość korzeni i pędów. Wyniki pomiarów stanowiły podstawę do dalszych obliczeń efektów fitotoksycznych wobec korzenia i pędu, które obliczono, dzieląc średnią długość pędu/korzenia traktowanego roztworem testowym przez analogiczną średnią wartość dla kontroli.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### Synteza cieczy jonowych – klopyralidów *N*-alkilobetainy

Jako źródła kationów dla syntezowanych soli wybrano szereg homologiczny chlorowodorków *N*-alkilobetainy, zawierający w podstawniku alkilowym 4–14 atomów węgla. Wybór ten pozwolił na określenie wpływu długości podstawnika alkilowego oraz amfifilowości kationu *N*-alkilobetainy na właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną otrzymanych cieczy jonowych. Syntezę klopyralidów *N*-alkilobetainy przeprowadzono w reakcji podwójnej wymiany, w której anion chlorkowy wymieniono na anion kwasu 3,6-dichloropikolinowego (klopyralidu). Po połączeniu obu reagentów: odpowiedniego chlorowodorku *N*-alkilobetainy i soli potasowej klopyralidu ([K][Klop]) mieszanina reakcyjna uległa zmętnieniu. Było to spowodowane wytrąceniem chlorku potasu, który odseparowano z roztworu poprzez sączenie. Jako rozpuszczalnika użyto metanolu, ponieważ substraty były w nim doskonale rozpuszczalne w przeciwieństwie do nieorganicznego produktu ubocznego. Alternatywny rozpuszczalnik – woda, został odrzucony, by przeciwdziałać potencjalnemu transferowi atomu wodoru z kationu *N*-alkilobetainy do klopyralidu, co spowodowałoby powstanie zwitterjonowej alkilobetainy oraz wytrącenie klopyralidu w formie kwasu. Ponadto część produktów to surfaktanty, zatem użycie wody powodowałoby problemy z jej usunięciem, gdyż w środowisku wodnym powstawałaby piana znacząco utrudniająca odparowanie rozpuszczalnika. Przeprowadzone reakcje zachodziły zgodnie z zaprezentowanym schematem (rys. 2). Wszystkie związki otrzymano z wysokimi wydajnościami wynoszącymi 89–97%, a ich podstawowe parametry (stan skupienia, kolor oraz czystość) zestawiono w tabeli 1.



Rys. 2. Synteza cieczy jonowych – klopyralidów *N*-alkilobetainy

Tabela 1. Zestawienie podstawowych właściwości otrzymanych klopyralidów *N*-alkilobetainy

R	Nazwa związku	Nazwa kodowa	Wydajność [%]	Czystość [%]	Barwa	Stan skupienia w 25°C
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	klopyralid <i>N</i> -butylobetainy	[C <sub>4</sub> Bet] [Klop]	93	98	biała	ciało stałe
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	klopyralid <i>N</i> -heksylobetainy	[C <sub>6</sub> Bet] [Klop]	89	98	biała	ciało stałe

R	Nazwa związku	Nazwa kodowa	Wydajność [%]	Czystość [%]	Barwa	Stan skupienia w 25°C
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	klopyralid <i>N</i> -oktylobetainy	[C <sub>8</sub> Bet] [Klop]	94	98	biała	ciało stałe
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	klopyralid <i>N</i> -decylobetainy	[C <sub>10</sub> Bet] [Klop]	97	98	biała	ciało stałe
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	klopyralid <i>N</i> -dodecylobetainy	[C <sub>12</sub> Bet] [Klop]	92	98	biała	ciało stałe
C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	klopyralid <i>N</i> -tetradecylobetainy	[C <sub>14</sub> Bet] [Klop]	92	98	biała	ciało stałe

Struktury uzyskanych soli potwierdzono za pomocą technik spektralnych, takich jak spektroskopia podczerwieni (FT-IR) oraz protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

### Analiza FT-IR

Analiza wykonanych widm potwierdziła obecność oczekiwanych grup funkcyjnych w zsyntezowanych produktach. Rysunek 3 obrazuje zależność pomiędzy absorpcją promieniowania wynikającą z obecności odpowiednich ugrupowań w uzyskanym produkcie a liczbą falową. Ponadto w tabeli 2 dla klopyralidu *N*-oktylobetainy zestawiono pasma absorpcji występujące w określonym zakresie liczby falowej i przyporządkowano im odpowiednie rodzaje drgań.



Rys. 3. Spektrum absorbcyjne FT-IR dla klopyralidu oktylobetainy

Tabela 2. Oznaczone pasma absorpcji wraz z rodzajami drgań i grupami funkcyjnymi dla klopyralidu *N*-oktylobetainy

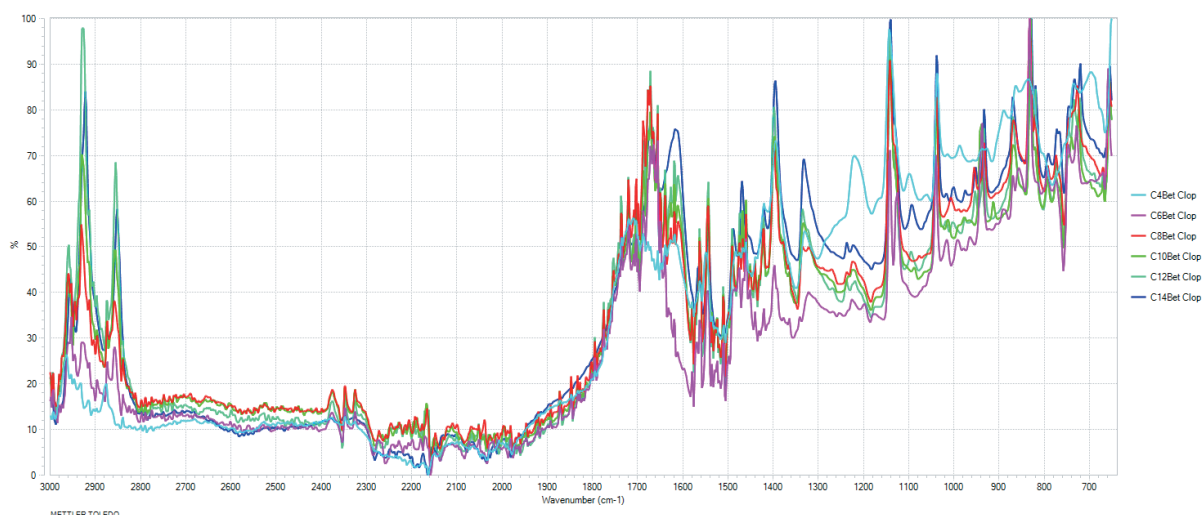
Nr	Liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]	Rodzaj wibracji
1	656	C–Cl $\gamma$
2	728	C–H $\sigma$ (poza płaszczyznę)
3	774	C–Cl $\gamma$
4	832	C–H $\sigma$ (poza płaszczyznę) C–N $\sigma$ (poza płaszczyznę)
5	870	C–H $\sigma$ (poza płaszczyznę)
6	934	C–H $\sigma$ (poza płaszczyznę)
7	1040	C–N $\gamma$ alifatyczne



Nr	Liczba falowa [cm <sup>-1</sup> ]	Rodzaj wibracji
8	1140	C–N $\gamma$ alifatyczne
9	1225	C–N $\gamma$ alifatyczne
10	1320	C–O kwas karboksylowy
11	1399	C=O kwas karboksylowy
12	1460	C–H $\sigma$ alifatyczne dla CH <sub>2</sub>
13	1562	N–H $\sigma$
14	1673	N–H $\sigma$
15	2873	C–H $\gamma$ alifatyczne dla CH <sub>3</sub>
16	2930	C–H $\gamma$ alifatyczne dla for CH <sub>2</sub>
17	2961	C–H $\gamma$ alifatyczne dla CH <sub>3</sub>

$\alpha$  – drgania kotyszające;  $\sigma$  – drgania zginające;  $\gamma$  – drgania rozciągające.

Na rys. 4 porównano zebrane widma FT-IR wszystkich uzyskanych pochodnych klopyralidu i zano-towano wyraźny wzrost intensywności pasma znajdującego się w regionie 2850 cm<sup>-1</sup> do 2950 cm<sup>-1</sup> wraz z wydłużeniem łańcucha alkilowego.



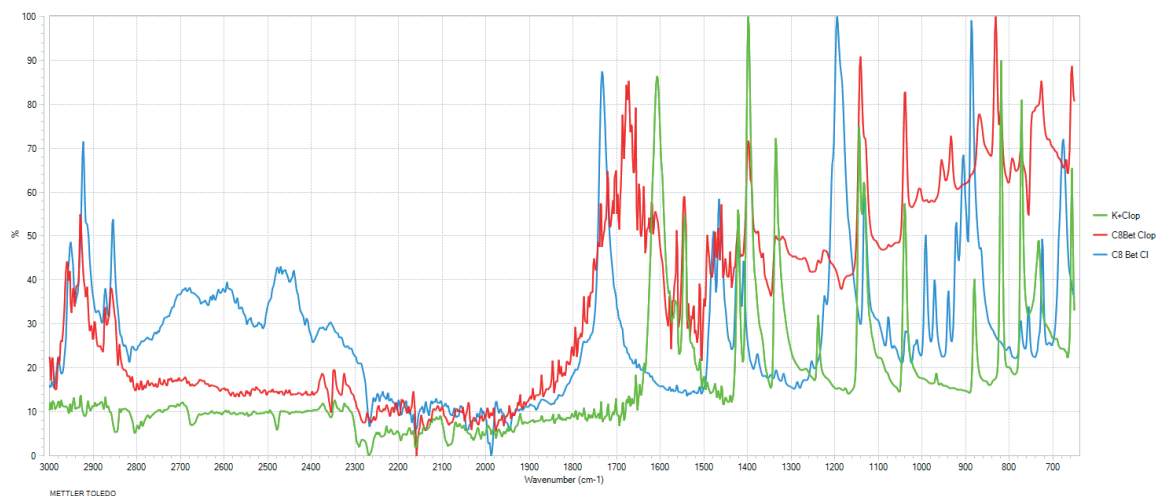
Rys. 4. Porównanie widm FT-IR wszystkich otrzymanych produktów

Na rys. 5 porównano widma zarówno użytych substratów, jak i produktu ich reakcji. Na widmie soli pota-sowej klopyralidu można zauważyć niewielką absorpcję w rejonie 2850–3000 cm<sup>-1</sup>. Tak niska intensywność świadczy o braku długich łańcuchów alkilowych w cząsteczce herbicydu. Wyższa absorpcja w zakresie 2200–2800 cm<sup>-1</sup> w widmie [C<sub>8</sub>Bet][Cl] świadczy o obecności wody zaabsorbowanej z powietrza, gdyż chlorki alkilobetain charakteryzują się wysoką higroskopijnością. Sygnały w zakresie 1750–1650 cm<sup>-1</sup> w widmach obu badanych soli oktylobetainy świadczą o obecności wiązań N–H obecnych w grupie amoniowej. Silne sygnały ok. 1600 cm<sup>-1</sup> i 1400 cm<sup>-1</sup> pochodzą kolejno od pierścienia aromatycznego i grupy karbonylowej obecnych w anionie klopyralidu. Na wszystkich widmach widać również sygnał w okolicy 1050 cm<sup>-1</sup> pochodzący od grupy karbonylowej.

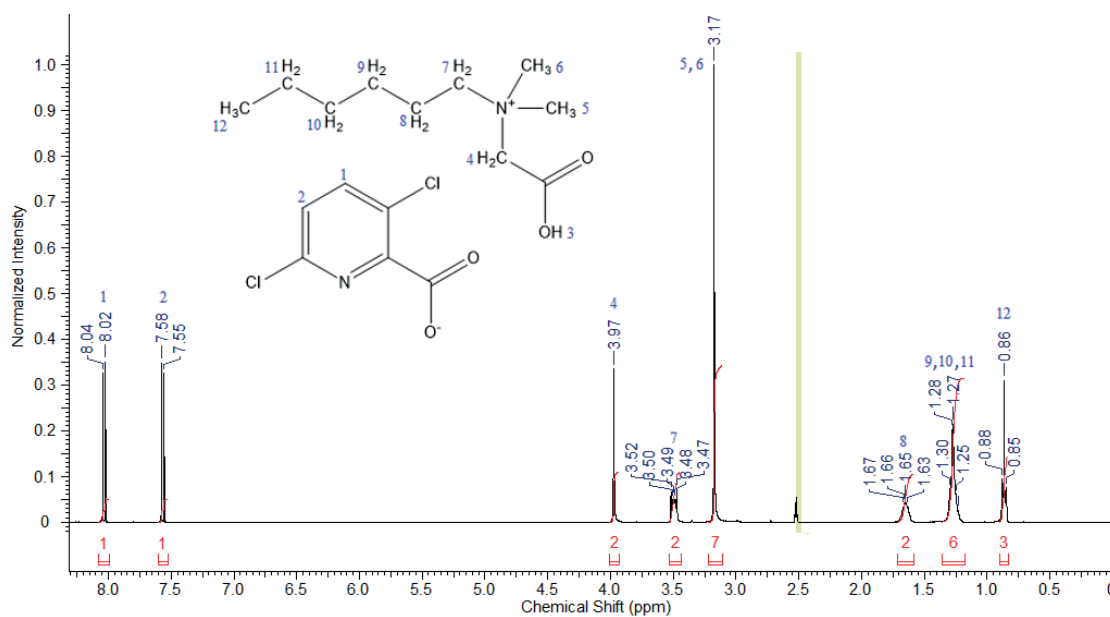
### Analiza NMR

Struktury otrzymanych związków potwierdzono, wykonując widma <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C nuklearnego rezonansu magnetycznego. W niektórych przypadkach zaobserwowano sygnały o intensywności niewiele większej od poziomu linii bazowej, co świadczy o obecności śladowej ilości niezidentyfikowanych zanieczyszczeń organicznych.

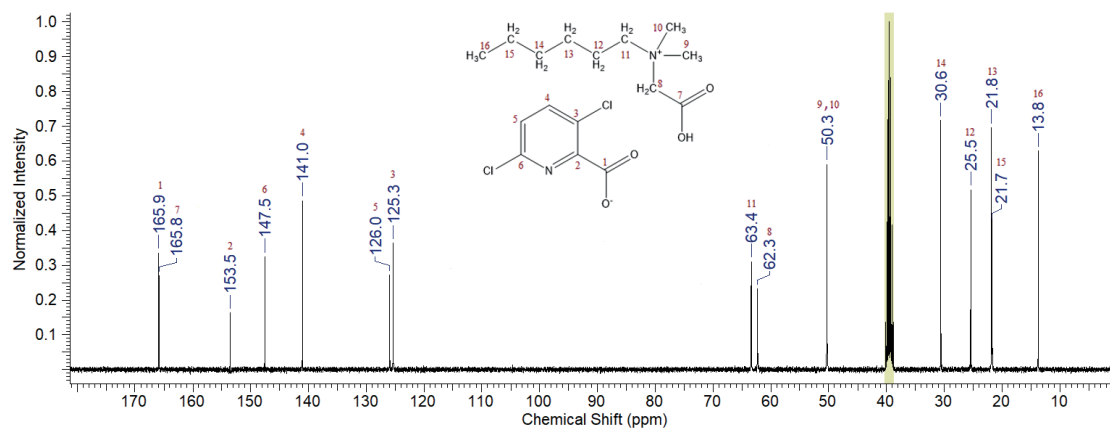
Silny sygnał o przesunięciu 39,5 ppm na widmie węglowym pochodzi od użytego rozpuszczalnika, deuterowanego dimetylosulfotlenku. Na rys. 6 i 7 przedstawiono przykładowe przyporządkowanie sygnałów obecnych na widmach NMR do elementów struktury klopyralidu heksylobetaininy.



Rys. 5. Porównanie widm FT-IR dla chlorowodoru oktylobetainy ([C<sub>8</sub>Bet][Cl]), soli potasowej klopyralidu ([K][Klop]) i produktu ich reakcji – klopyralidu oktylobetainy ([C<sub>8</sub>Bet][Klop])



Rys. 6. Widmo <sup>1</sup>H NMR klopyralidu heksylobetainy



Rys. 7. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR klopyralidu heksylobetainy

### Temperatury topnienia

Wszystkie otrzymane związki charakteryzowały się temperaturami topnienia mieszczącymi się w zakresie 48–76°C (tabela 3). Oznacza to, że spełniają kryteria klasyfikujące je jako ciecze jonowe, gdyż topią się w temperaturze niższej niż 100°C. Nie zaobserwowano jasnej korelacji pomiędzy długością łańcucha alkilowego w kationie a temperaturą topnienia syntezowanych par jonowych. Najwyższą temperaturą topnienia charakteryzował się  $[\text{C}_6\text{Bet}][\text{Klop}]$ , a najniższą  $[\text{C}_{14}\text{Bet}][\text{Klop}]$ .

Tabela 3. Temperatury topnienia otrzymanych produktów

Związek	Temperatura topnienia [°C]
$[\text{C}_4\text{Bet}][\text{Klop}]$	58–62
$[\text{C}_6\text{Bet}][\text{Klop}]$	73–76
$[\text{C}_8\text{Bet}][\text{Klop}]$	52–55
$[\text{C}_{10}\text{Bet}][\text{Klop}]$	55–58
$[\text{C}_{12}\text{Bet}][\text{Klop}]$	51–54
$[\text{C}_{14}\text{Bet}][\text{Klop}]$	48–51

### Rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach

W tabeli 4 zestawiono rozpuszczalność badanych związków w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Otrzymane sole były najlepiej rozpuszczalne w metanolu i DMSO, a najslabiej w niepolarnym heksanie. Wszystkie rozpuszczały się w alkoholu metylowym jeszcze przed rozpoczęciem procedury mieszania (wytrząsając, zgodnie z opisaną uprzednio metodyką). W DMSO rozpuszczały się po chwili od rozpoczęcia mieszania. Zauważono również, że sole o krótkich podstawnikach, takich jak podstawnik butylowy i heksylový, były dobrze rozpuszczalne w acetonitrylu, acetonie i chloroformie. Jednakże wydłużenie łańcucha alkilowego powodowało spadek powinowactwa do wymienionych rozpuszczalników. Wraz ze zmniejszeniem polarności rozpuszczalników spadała rozpuszczalność badanych związków, jednak niektóre sole z dłuższymi łańcuchami alkilowymi okazały się słabo rozpuszczalne w octanie etylu i toluenie, a żadna z nich nie rozpuszczała się w zauważalnym stopniu w najmniej polarnym rozpuszczalniku – heksanie.

Tabela 4. Rozpuszczalność otrzymanych produktów

Związek	Rozpuszczalnik									
	H <sub>2</sub> O	MeOH	DMSO	ACN	aceton	IPA	CHCl <sub>3</sub>	octan etylu	toluen	heksan
	indeks polarności Snydera									
	9,0	6,6	6,5	6,2	5,1	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
$[\text{C}_4\text{Bet}][\text{Klop}]$	Δ±	+	+	+	+	±	+	-	-	-
$[\text{C}_6\text{Bet}][\text{Klop}]$	Δ±	+	+	+	+	±	+	-	-	-
$[\text{C}_8\text{Bet}][\text{Klop}]$	Δ±	+	+	Δ±	Δ±	Δ±	Δ±	Δ±	Δ±	-
$[\text{C}_{10}\text{Bet}][\text{Klop}]$	Δ±	+	+	Δ±	±	±	±	-	Δ±	-
$[\text{C}_{12}\text{Bet}][\text{Klop}]$	Δ±	+	+	Δ±	±	±	-	±	-	-
$[\text{C}_{14}\text{Bet}][\text{Klop}]$	Δ±	+	+	Δ±	Δ±	Δ±	Δ±	Δ±	Δ±	-

„+” – dobrze rozpuszczalny; „±” – słabo rozpuszczalny; „-” – nierozpuszczalny; „Δ” – rozpuszczenie wymaga ogrzewania; ACN – acetonitryl; IPA – izopropanol.

Pod względem powinowactwa do polarnych rozpuszczalników organicznych badane ciecze jonowe były trudno rozpuszczalne w wodzie i wymagały ogrzania, aby ulec pełnemu rozpuszczeniu. Po schłodzeniu roztworów wodnych nie zaobserwowano strącania się badanej substancji. Kłopyralid stosuje się w dawkach ok. 90–120 g/ha, rozpuszczając środek chwastobójczy w 200 dm<sup>3</sup> wody w celu otrzymania roztworu roboczego do zastosowania w zabiegu agrotechnicznym. Podany zakres dawki dotyczy wyłącznie składnika aktywnego (anionu kłopyralidu), który stanowi jedynie część masy rozpuszczanej soli. W przypadku badanych soli kłopyralidu udział masowy aktywnego anionu wynosi od 49% ([C<sub>14</sub>BET][Klop]) do 83% ([K][Klop]) – oznacza to, że rozpuszczalność badanych związków w wodzie musi wynosić ok. 0,5–1 g/l, aby mogły one być zastosowane w optymalnym stężeniu roboczym. Wszystkie badane związki przekroczyły ten próg, dlatego też mogą być aplikowane jako herbicydy w roztworach wodnych.

### Aktywność herbicydowa

W tabeli 5 przedstawiono dane dotyczące liczby wykiełkowanych nasion w zależności od czasu. Najszybciej wykiełkowały nasiona w próbie kontrolnej bez dodatku herbicydu oraz traktowane kłopyralidem *N*-butylobetainy, jednak po kilku dniach prawie wszystkie nasiona w każdej próbie wykiełkowały. Żaden z badanych związków, w tym nawet handlowo dostępny herbicyd, docelowo nie hamował kiełkowania nasion gorczycy białej, a jedynie spowalniał proces.

Tabela 5. Wpływ kłopyralidów *N*-alkilobetainy na kiełkowanie nasion gorczycy białej

Związek herbicydowy	Liczba kiełków						
	dzień 1	dzień 2	dzień 3	dzień 4	dzień 5	dzień 6	dzień 7
Brak	1	10	10	10	10	10	10
[C <sub>4</sub> Bet][Klop]	0	10	10	10	10	10	10
[C <sub>6</sub> Bet][Klop]	0	7	9	9	9	10	10
[C <sub>8</sub> Bet][Klop]	0	9	10	10	10	10	10
[C <sub>10</sub> Bet][Klop]	0	7	8	9	9	9	9
[C <sub>12</sub> Bet][Klop]	0	8	10	10	10	10	10
[C <sub>14</sub> Bet][Klop]	0	8	9	9	9	9	9
[K][Klop]	0	7	8	9	10	10	10

Tabela 6. Fitotoksyczność badanych związków wobec gorczycy białej

Związek	Średnia długość korzenia [cm]	Redukcja długości korzenia w porównaniu z kontrolą [%]	Średnia długość łodygi [cm]	Redukcja długości łodygi w porównaniu do kontroli [%]
[K][Klop]	0,70	67	0,05	99
[C <sub>4</sub> Bet][Klop]	2,07	3	1,02	80
[C <sub>6</sub> Bet][Klop]	1,40	34	0,29	94
[C <sub>8</sub> Bet][Klop]	2,43	-15	0,30	94
[C <sub>10</sub> Bet][Klop]	0,93	56	0,44	91
[C <sub>12</sub> Bet][Klop]	2,03	4	0,33	94
[C <sub>14</sub> Bet][Klop]	2,12	0	0,35	93
Kontrola	2,12	nie dotyczy	5,09	nie dotyczy

Wyniki aktywności herbicydowej badanych soli zaprezentowano w tabeli 6. Największą redukcję długości korzenia (67%) zaobserwowano w przypadku roślin potraktowanych solą potasową kłopyralidu, która

praktycznie całkowicie uniemożliwiła rozwój pędu (99%). Spośród zbadanych soli alkilobetainy jedynie związek z łańcuchem decylovym wykazał działanie na podobnym poziomie (56% i 91% redukcji długości korzenia i pędu, odpowiednio). Co ciekawe, pozostałe związki z wyjątkiem [C<sub>6</sub>Bet][Klop] (34% inhibicji) nie wykazały efektu fitotoksycznego wobec korzeni. Ponadto [C<sub>8</sub>Bet][Klop] spowodował wydłużenie średniej długości korzeni na poziomie 15%. Wszystkie związki wykazały bardzo wysoką fitotoksyczność wobec pędów gorczycy, ujawniając efekt na poziomie powyżej 90% z wyjątkiem związku z podstawnikiem butylovym, który charakteryzował się aktywnością na poziomie 80%.

Sole z kationami będącymi pochodną betainy nie redukowały długości korzenia z wyjątkiem związków z podstawnikiem heksylovym i decylovym. Jednym z możliwych wyjaśnień takiego stanu rzeczy jest zjawisko hormezy, czyli stymulacji wzrostu spowodowanej małą dawką substancji toksycznej lub niepoznany mechanizm działania surfaktantów wykazujących pewien stopień podobieństwa strukturalnego do aminokwasów występujących naturalnie.

Podobne zjawisko zaobserwowano podczas analizy wpływu bromków betainianów alkilowych wobec gorczycy białej, które redukowały masę roślin, ale znacząco zwiększały długość ich łodyg [10].

## PODSUMOWANIE

W toku przeprowadzonych badań otrzymano szereg homologiczny związków z kationem podobnym strukturalnie do aminokwasów i anionem o aktywności herbicydowej. Związki otrzymano w wyniku reakcji wymiany pomiędzy 3,6-dichloropikolinianem potasu (solą potasową klopyralidu) i odpowiednim chlorkiem *N*-alkilobetainy. Produkty otrzymano z bardzo wysokimi wydajnościami. Ich struktury potwierdzono za pomocą metod spektralnych. Analiza wykonanych widm FT-IR potwierdziła obecność łańcucha alkilowego oraz grup amoniowej i karboksylowej pochodzących zarówno od *N*-alkilobetainy, jak i pierścienia aromatycznego, atomów chloru oraz grupy karbonylowej pochodzących od anionu klopyralidu. Ponadto analiza widm magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdziła struktury otrzymanych związków.

Następnie określono podstawowe parametry fizykochemiczne zsyntezowanych soli, takie jak temperatura topnienia i rozpuszczalność w 10 rozpuszczalnikach o różnej polarności. Wszystkie produkty były białymi ciałami stałymi w temperaturze pokojowej. Wyniki pomiaru temperatur topnienia pozwalają zaklasyfikować otrzymane sole jako ciecze jonowe, gdyż wszystkie charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Analiza ich rozpuszczalności prowadzi do wniosku, że rozpuszczają się najlepiej w metanolu i dimetylosulfotlenku, a najgorzej w heksanie. Są to typowe obserwacje dla wielu cieczy jonowych. Nie zauważono korelacji pomiędzy długością łańcucha alkilowego a rozpuszczalnością w danym rozpuszczalniku.

Mimo ograniczonej rozpuszczalności badanych związków w wodzie powinowactwo do tego rozpuszczalnika było wystarczające do przygotowania roztworów aplikacyjnych do zastosowania w rolnictwie. Finalnie przeprowadzono ocenę fitotoksyczności związków wobec nasion gorczycy białej (*Sinapis alba* L.), będącej modelową rośliną w badaniach tego typu. Najbardziej aktywnym związkiem okazał się klopyralid decylobetainy. Niemniej jednak dostępna handlowo sól potasowa klopyralidu wykazała większą fitotoksyczność, co oznacza, że wymiana kationu potasu na kation będący *N*-alkilową pochodną betainy prowadzi do redukcji aktywności herbicydowej.

## FINANSOWANIE

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

## LITERATURA

- [1] Mäkelä P. Agro-industrial uses of glycinebetaine. *Sugar Tech.* 2004, 6, 207–212.
- [2] Broze G. Handbook of detergents. Part A: Properties. CRC Press, 1999.
- [3] Friedli F. Detergency of specialty surfactants. CRC Press, 2001.
- [4] Cremlyn R.J. Agrochemicals: Preparation and mode of action. Wiley & Sons, 1991.
- [5] Schmidt-Rohr K. Oxygen is the high-energy molecule powering complex multicellular life: Fundamental corrections to traditional bioenergetics. *ACS Omega* 2020, 5, 2221–2233.
- [6] Helling C.S., Kearney P.C., Alexander M. Behavior of pesticides in soil. *Adv. Agron.* 1971, 23, 147–240.
- [7] Pik A.J., Peake E., Strosher M.T., Hodgson G.W. Fate of 3,6-dichloropicolinic acid soils. *J. Agric. Food Chem.* 1977, 25, 1054–1061.
- [8] WSSA. Herbicide handbook. Weed Science Society of America, 1994.
- [9] Alligare CLOPYRALID 3 Specimen Label, [https://alligare.com/wp-content/uploads/2018/03/clopyralid\\_3\\_label.pdf](https://alligare.com/wp-content/uploads/2018/03/clopyralid_3_label.pdf) (dostęp: 10.04.2023).
- [10] Stachowiak W., Smolibowski M., Kaczmarek D.K., Rzemieniecki T., Niemczak M. Toward revealing the role of the cation in the phytotoxicity of the betaine-based esterquats comprising dicamba herbicide. *Sci. Total Environ.* 2022, 845, 157181.
- [11] Olejniczak A., Stachowiak W., Rzemieniecki T., Niemczak M. Adjustment of the structure of the simplest amino acid present in nature – glycine, toward more environmentally friendly ionic forms of phenoxypropionate-based herbicides. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(2), 1360.
- [12] Vogel A.I. Preparatyka organiczna. Wydaw. Nauk. PWN, 2006.

# OTRZYMYWANIE SAMOSIECIUJĄCYCH FILMÓW KLEJOWYCH Z TERMINALNYMI GRUPAMI SILANOWYMI NA DRODZE FOTOINDUKOWANEJ TELOMERYZACJI

Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK, Beata SCHMIDT

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

## WSTĘP

Kleje samoprzylepne (ang. *pressure sensitive adhesives*, PSA) stanowią szeroką gamę materiałów lepkospężyстых zdolnych do przylegania do różnych podłoży pod nieznacznym naciskiem [1]. Ze względu na formę występowania PSA można podzielić na rozpuszczalnikowe oraz bezrozpuszczalnikowe. Powszechnie znane są bezrozpuszczalnikowe kleje samoprzylepne występujące w postaci mieszanin kauczuków z żywicami węglowodorowymi (termotopliwe kleje samoprzylepne zwane jako hot-melt PSA). Nowsze rozwiązania obejmują stosowanie tzw. syropów polimerowych, w których (ko)polimer rozpuszczony jest w mieszaninie nieprzereagowanych monomerów [2, 3]. Najbardziej rozpowszechnione są kleje poliakrylanowe ze względu ich na stosunkowo niską cenę, dużą kleistość, wysoką odporność na promieniowanie UV, niską toksyczność i możliwość dopasowania ich właściwości do konkretnego zastosowania dzięki szerokiej gamie monomerów bazowych. Jednakże mają one również wady, takie jak ograniczona odporność termiczna i na rozpuszczalniki, stosunkowo wysoki koszt produkcji oraz niezadowalająca adhezja do powierzchni o niskiej energii powierzchniowej. Z tych względów kleje akrylanowe modyfikuje się m.in. żywicami silikonowymi. Ma to na celu polepszenie własności typowych dla klejów silikonowych, tj. wysokiej odporności termicznej i adhezji do powierzchni o niskiej energii powierzchniowej [4].

Polimery akrylanowo-silanowe otrzymuje się np. poprzez reakcję hydrosililacji pomiędzy polidimetylosiloksanem lub polidifenylsiloksanem i estrami kwasu (met)akrylowego. Jednakże otrzymanie homogenicznych układów jest problematyczne [5, 6]. Trwają także prace nad zastosowaniem fotoindukowanej polimeryzacji z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha do otrzymywania polidimetylosiloksanu funkcjonalizowanego grupami metakrylanowymi [7]. Innym podejściem jest stosowanie makroinicjatorów silanowych do syntezy poli(met)akrylanów, dzięki czemu uzyskuje się terminalne grupy silanowe. W celu podwyższenia zawartości grup silanowych w układzie do tak uzyskanych polimerów dodaje się silikalizowane uretano(met)akrylany. Jednakże ten proces prowadzi się w rozpuszczalniku organicznym, co skutkuje wysoką emisją lotnych związków organicznych i wysoką polidispersją [8, 9]. Kolejnym sposobem jest wprowadzenie grup (met)akrylanowych do łańcucha żywicy silikonowej np. poprzez działanie 3(akryloksy)propylo-trimetoksyilanu na żywicę silikonową [10].

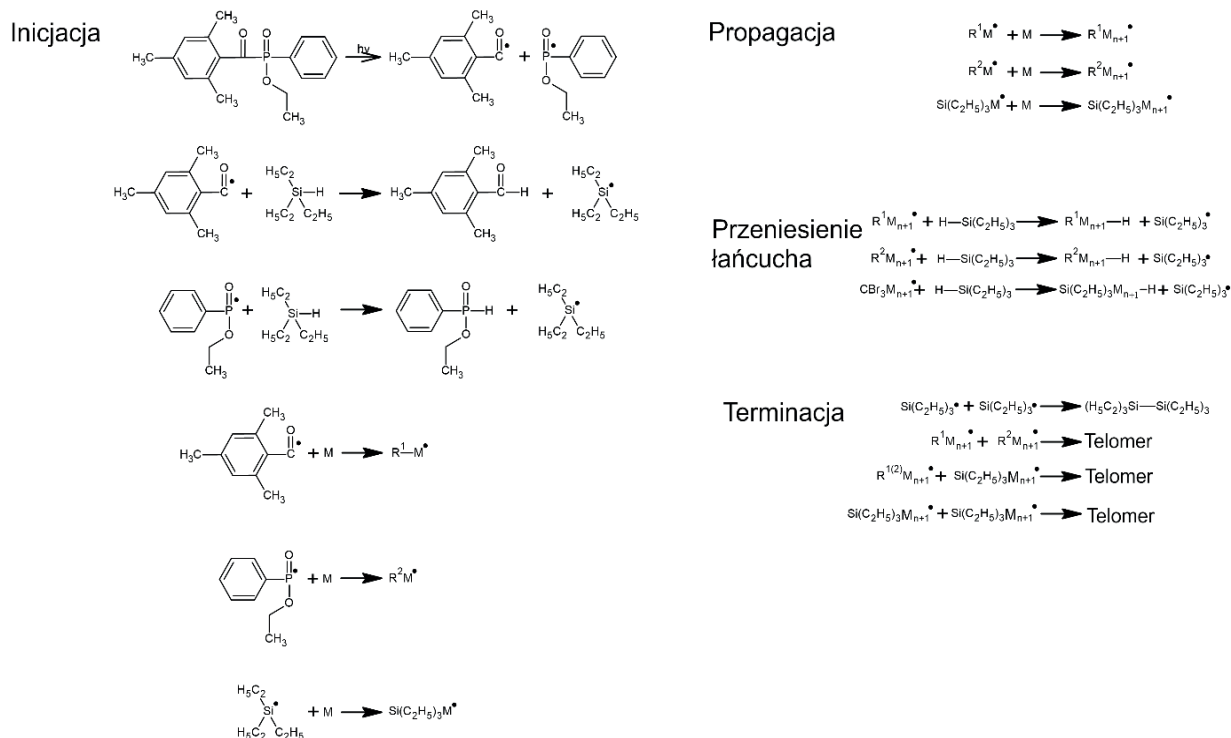
Podstawowymi parametrami, którymi cechują się kleje samoprzylepne, są adhezja, kohezja oraz kleistość (ang. tack). Adhezja jest to siła, z jaką warstwa klejowa przylega do podłoża. Kleistość to adhezja początkowa bez działania siły zewnętrznej. Natomiast kohezja jest miarą spójności wewnętrznej kleju, czyli siły oddziaływań cząsteczek spoiwa polimerowego ze sobą. Kluczowe jest uzyskanie balansu pomiędzy tymi wartościami, gdyż zazwyczaj wraz ze wzrostem kohezji kleju maleją jego adhezja oraz kleistość [11]. W celu poprawy kohezji PSA najczęściej stosuje się modyfikację fizyczną napełniaczami np. nanokrzemionką [12] czy wprowadzanie ugrupowań mogących tworzyć wiązania wodorowe jak np. grupy hydroksylowe, uretanowe oraz aminowe [13, 14]. Najważniejszym sposobem jest jednak sieciowanie spoiwa polimerowego (matrycy polimerowej), które może przebiegać w różny sposób, w zależności od jego rodzaju oraz budowy chemicznej. Najpopularniejszą metodą jest sieciowanie termicznie w podwyższonej temperaturze z udziałem inicjatorów/katalizatorów i grup reaktywnych z matrycy polimerowej (np. karboksylowych, epoksydowych, aminowych) [15, 16]. Dobrze poznaną metodą jest także sieciowanie przy użyciu promieniowania UV, szczególnie przy

zastosowaniu kopolimeryzujących fotoinicjatorów, które można wbudowywać w łańcuch polimeru. W ten sposób przy użyciu małej ilości energii w porównaniu z sieciowaniem termicznym oraz bezodpadowo można uzyskać produkt o bardzo dobrych właściwościach samoprzylepnych [17].

Nową metodą otrzymywania poliakrylanowo-silikonowych klejów samoprzylepnych, która mogłaby rozwiązać problemy i niedogodności tych wcześniej opisanych, a także umożliwiałaby dogodny sposób sieciowania (zapewniający dużą kohezję PSA), jest fototelomeryzacja wolnorodnikowa z użyciem telogenów silanowych [18].

Telomeryzacja jest specyficznym rodzajem reakcji łańcuchowej, w której otrzymywane są oligomery (telomery) bądź rzadziej telecheliczne polimery z monomerów (taksogenów) i przenośników łańcucha (telogenów), użytych we względnie dużej ilości. Zastosowanie telogenów oprócz kontrolowania długości łańcucha umożliwia także wprowadzenie specyficznych grup terminalnych, zmieniających właściwości otrzymanego produktu [19].

Telogeny można podzielić na trzy grupy. Pierwszą stanowią halogenki (są to najefektywniejsze telogeny). Drugą – związki mające atom węgla jako centrum aktywne telomeryzacji, np. alkohole, kwasy karboksylowe, węglowodory. Są to zazwyczaj słabe przenośniki łańcucha. Do trzeciej grupy należą związki, których centrum aktywnym telomeryzacji nie jest atom węgla. W skład tej grupy wchodzi tiole, silany oraz związki fosforoorganiczne. Szczególnie związki pochodzące z tej grupy, wbudowujące się na końcach telomeru, mogą znacząco zmienić właściwości otrzymanego materiału [20]. Jak już wspomniano, jest to spowodowane zdecydowanie większym udziałem masowym przenośnika łańcucha (w telomeryzacji zazwyczaj 3–50% wag.) niż w reakcjach polimeryzacji kontrolowanej (np. ATRP lub RAFT, zazwyczaj poniżej 1% wag.), co właśnie przekłada się na realną zmianę właściwości produktu [21, 22]. Reakcja telomeryzacji może być inicjowana na wiele sposobów, np. poprzez rozkład termiczny inicjatorów rodnikowych, promieniowanie UV, promieniowanie  $\gamma$  powstałe z rozpadu beta  $^{60}\text{Co}$  oraz reakcje redoks [23]. Przykładowy schemat procesu fotoindukowanej telomeryzacji przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat procesu fotoindukowanej telomeryzacji



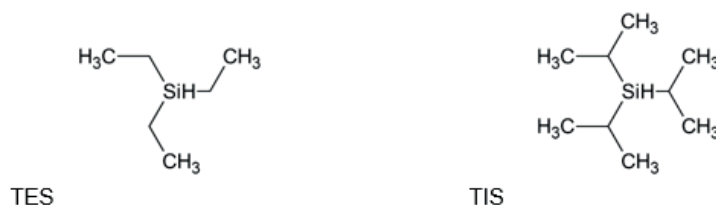
## CEL PRACY

Celem pracy było wytworzenie na drodze fotoindukowanej telomeryzacji samosieciujących taśm samo-  
przyklepnych pod wpływem promieniowania UV, a także określenie wpływu budowy telogenu na właści-  
wości zarówno syropów telomerowych, jak i klejów samoprzyklepnych.

## MATERIAŁY I METODY

### Materiały

Do otrzymania telomerów akrylanowo-silikonowych jako monomery/taksogeny wykorzystano: kwas akrylowy (AA), akrylan n-butylu (BA), metakrylan metylu (MMA, BASF, Niemcy) oraz 4-akryloilooksy-benzofenon (ABP, Chemitec, Włochy), pełniący także rolę nienasyconego kopolimeryzującego fotoini-  
cjatora II rodzaju. Reakcje inicjowano przy użyciu (2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinianu etylu (APO, Omnirad TPO-I, IGM Resins, Niderlandy). Jako telogeny wykorzystano trietylosilan (TES) oraz triizopropylosilan (TIS, Merck, Polska). Struktury telogenów przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Wzory strukturalne telogenów: trietylosilanu (TES) oraz triizopropylosilanu (TIS)

### Synteza oraz charakterystyka syropów telomerowych

W celu otrzymania syropów telomerowych mieszaninę reakcyjną złożoną z taksogenów (AA, BA, MMA i MMA), fotoinicjatora (APO) oraz telogenu (TES lub TIS) naświetlano przy użyciu średniociśnieniowej lampy UV emitującej promieniowanie UV-A (UVAHAND 250, Dr. Hönle AG UV Technology, Niemcy) o irradiancji 10 mW/cm<sup>2</sup> w reaktorze szklanym o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne, dopływ argonu oraz termoparę. Układ reakcyjny przed naświetlaniem przepłukiwano gazem obojętnym. Proces prowadzono przez 30 min w temperaturze 17°C. Próbkę odniesienia otrzymano w analogiczny sposób bez udziału telogenu (proces fotoindukowanej polimeryzacji w masie). Skład mieszanin reakcyjnych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład mieszanin reakcyjnych użytych w procesie fotoindukowanej telomeryzacji

Symbol	Taksogen (% wag.)				TES		TIS		APO (cz. wag*)
	BA	AA	MMA	ABP	mmol*	cz. wag.*	mmol*	cz. wag.*	
R					–	–	–	–	
TES-18					18	3,50	–	–	0,075
TES-36					36	7,00	–	–	
TES-52					52	10,00	–	–	
TIS-18/5	86,5	7,5	5	1	–	–	18	4,75	0,05
TIS-36/5					–	–	36	9,50	
TIS-52/5					–	–	52	13,73	
TIS-18/7,5					–	–	18	4,75	
TIS-36/7,5					–	–	36	9,50	
TIS-52/7,5					–	–	52	13,73	

\* Na 100 g mieszaniny taksogenów.

Zawartość ciała stałego (ang. *solid content*, SC) została wyznaczona metodą termogravimetryczną przy użyciu termowagi (MA 50/1.X2.IC.A, Radwag, Polska) przez ogrzewanie próbki o masie ok. 2 g w temperaturze 105°C przez 4 h. SC wyznaczono z równania:

$$SC = \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \times 100 (\% \text{ wag.}) \quad (1)$$

gdzie:  $m_1$  – masa próbki przed ogrzewaniem;  $m_2$  – masa próbki po ogrzewaniu.

Lepkość dynamiczną syropów telomerowych określono przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego DV-II Pro Extra (Brookfield, USA), wykorzystując wrzeciono numer 6 lub 7 przy prędkości 50 obr./min w zależności od lepkości uzyskanego syropu. Ciężary cząsteczkowe ( $M_w$ ,  $M_n$ ) suchych telomerów wyznaczono metodą chromatografii żelowej (GPC), wykorzystując układ składający się z detektora współczynnika załamania światła (Merck Lachrom RI L-7490, UK), pompy (Merck Hitachi Liquid Chromatography L-7100, UK), interfejsu (Merck Hitachi Liquid Chromatography D-7000, UK) oraz kolumny Shodex Ohpak SB-806 MQ wraz z prekolumną Shodex Ohpak SB-G. W badaniu wykorzystano standardy polistyrenowe (Fluka and Polymer Standards Service GmbH, Niemcy), a fazą nośną był tetrahydrofuran. Do badania syropy były suszone przez 1 h w temperaturze 60°C w niskiej próżni, a następnie rozpuszczane w tetrahydrofuranie do uzyskania 1-procentowych roztworów. Temperaturę zeszczenia uzyskanych suchych telomerów oznaczono przy użyciu skaningowego kalorymetru różnicowego DSC (Q100, TA Instruments, USA). Próbki o masie ok. 10 mg umieszczano w hermetycznych tyglach aluminiowych, a pomiary prowadzono w zakresie temperatur –80–200°C (z szybkością ogrzewania 10°C/min).

### **Przygotowanie oraz charakterystyka klejów samoprzylepnych**

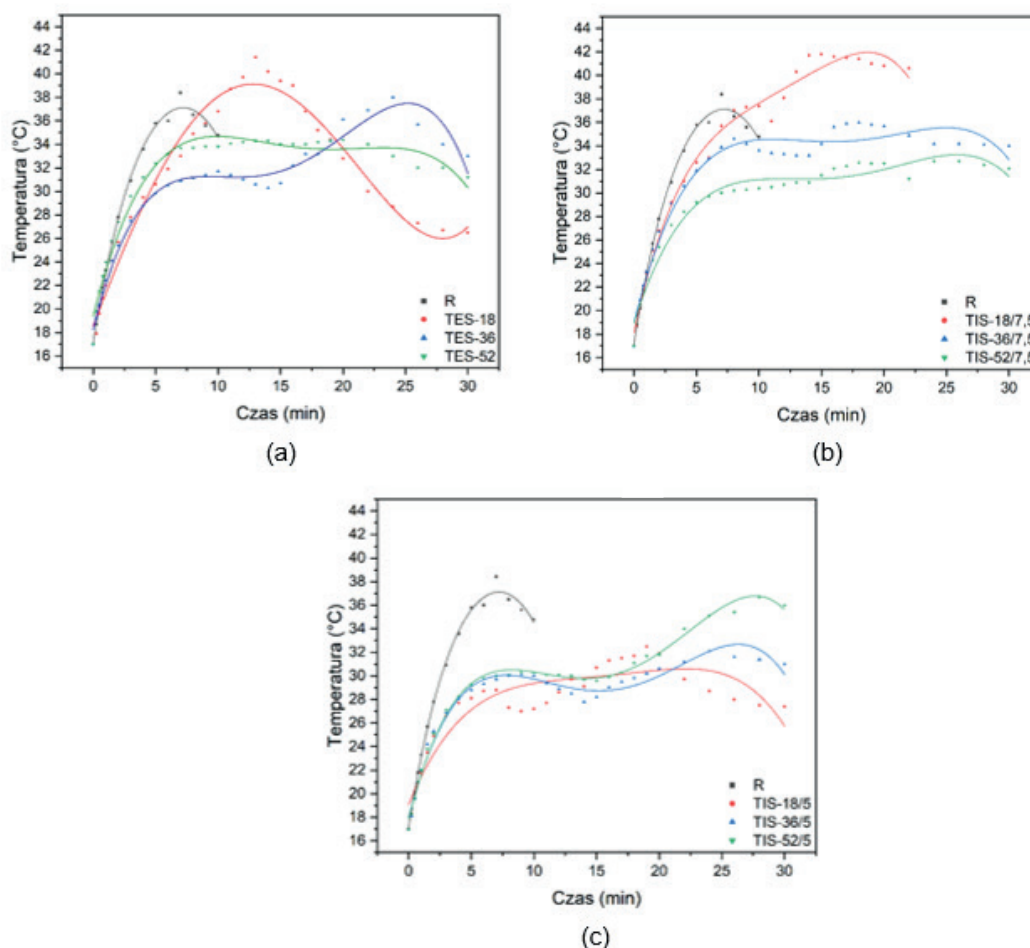
Syropami telomerowymi wraz z syropem odniesienia powlekano folię poliesterową o grubości 50 µm z wykorzystaniem aplikatora ręcznego firmy Byk, a następnie naświetlono przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej emitującej promieniowanie UV-ABC (Hönle UV-Technology, Germany) dawką 1, 2, 3 lub 4 J/cm<sup>2</sup>. W ten sposób uzyskano jednostronne taśmy samoprzylepne o gramaturze warstwy klejowej 60 g/m<sup>2</sup>.

Usieciowane kleje samoprzylepne scharakteryzowano ze względu na ich adhezję do stali, kleistość, kohezję (w 20°C oraz 70°C). Adhezję pod kątem 180° zbadano zgodnie z normą AFERA 5001, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell, Niemcy). W tym celu paski filmu klejowego o wymiarach 175 mm × 25 mm aplikowano na odtłuszczone podłoże metalowe i dociskano przy użyciu dwukilogramowego gumowego wałka. Po upływie 20 min wykonywano pomiar z szybkością 300 mm/min. Kleistość oznaczano metodą pętlową (tzw. *loop tack*) zgodnie z normą AFERA 5015, wykorzystując maszynę wytrzymałościową Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell, Niemcy). W tym celu pasek filmu klejowego o wymiarach 195 mm × 25 mm umieszczano w górnych szczękach maszyny wytrzymałościowej warstwą klejową na zewnątrz i opuszczano z szybkością 100 mm/min na odtłuszczonej płytce stalowej tak, aby powierzchnia kontaktu wynosiła 6,25 cm<sup>2</sup>, a następnie podnoszono z tą samą szybkością. Wartością kleistości w tym badaniu była siła potrzebna do oderwania filmu klejowego. Kohezję oznaczano zgodnie z normą AFERA 5012 przy użyciu rejestratora czasu konstrukcji Międzynarodowego Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych ZUT, który pozwala na ustalenie czasu potrzebnego do zerwania spoiny klejowej o wymiarach 25 mm × 25 mm obciążonej odważnikiem o masie 1 kg pod kątem 180°. Pomiar przeprowadzano w temperaturze 20°C i 70°C. Wartość kohezji określano jako czas potrzebny do zerwania utworzonej spoiny klejowej.

## **WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE**

### **Wpływ telogenu krzemowego na proces fotoindukowanej telomeryzacji**

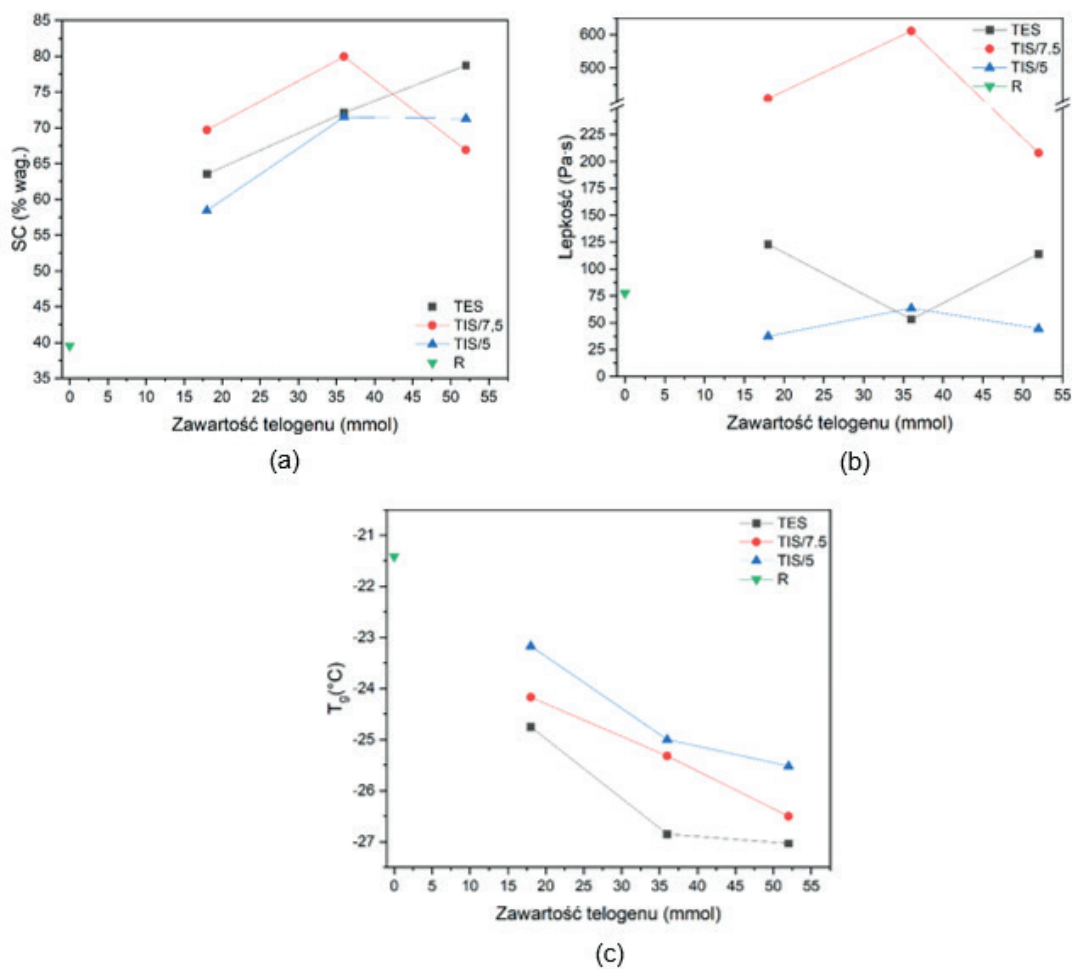
Na rys. 3 przedstawiono zmianę temperatury w reaktorze podczas naświetlania mieszaniny reakcyjnej w procesie fotoindukowanej telomeryzacji.



Rys. 3. Temperatura układu reakcyjnego w funkcji czasu trwania procesu fototelomeryzacji dla układów: a) z TES, b) z TIS/ 0,075 cz. wag. APO, c) z TIS/0,05 cz. wag. APO

Powyższe termogramy ukazują, że w procesie fotopolimeryzacji w masie zadanej mieszaniny monomerów (próbka R) już po 11 min naświetlania dochodzi do znaczącego wzrostu lepkości produktu reakcji (skutkującego nawijaniem się na mieszadło). Natomiast proces fototelomeryzacji w obecności telogenów krzemowych można prowadzić dłużej (do założonych 30 min), nie dotyczy to jednak próbki TIS-18/7,5, w przypadku której proces zakończono po 22 min ze względu na duży wzrost lepkości. Z tego względu zdecydowano się na obniżenie zawartości fotoinicjatora APO w układach zawierających TIS (do 0,05 cz. wag.). Zasadniczo dla układów reakcyjnych zawierających 0,075 cz. wag. APO i 36 lub 52 mmol telogenu odnotowano niższe szczyty temperaturowe niż dla próbki odniesienia (39°C), reakcje te są wolniejsze, zachodzą łagodniej i są bezpieczniejsze w kontrolowaniu. Tylko w przypadku małej ilości telogenu (18 mmol zarówno TES, jak i TIS) odnotowano wysokie szczyty temperaturowe (odpowiednio 42°C i 43°C). W przypadku kompozycji zawierających mniej fotoinicjatora (0,05 cz. wag. APO) szczyty temperaturowe były niższe niż 38°C. Ponadto obniżenie zawartości APO spowalnia zachodzenie reakcji. Zależności te były raportowane wcześniej w artykułach zespołu. Zasadniczo wzrost zawartości telogenu w układzie obniża szczyt temperaturowy reakcji (spowalnia szybkość reakcji). Co ciekawe, we wszystkich przebiegach można zauważyć wieloetapowość procesu (kilka maksimum lokalnych temperatur), która może być spowodowana ilością wygenerowanych rodników inicjujących i propagujących, co powoduje burzliwy przebieg reakcji.

Na rys. 4 przedstawiono wartości z pomiarów zawartości ciała stałego (SC) oraz lepkości dynamicznej otrzymanych syropów telomerowych i syropu odniesienia (R) oraz temperatury zeszklenia  $T_g$  suchych telomerów lub kopolimeru odniesienia.



Rys. 4. Właściwości otrzymanych syropów telomerowych oraz syropu polimerowego, tj. zawartość ciała stałego (a), lepkość (b) oraz temperatura zeszklenia suchych telomerów (c)

Zawartość ciała stałego (pośrednio określająca konwersję monomerów) w układach z trietylosilanem (TES/7,5) i triizopropylsilanem (TIS/5) rośnie wraz z zawartością telogenu i jest zdecydowanie większa w syropach telomerowych (58–80% wag.) niż w syropie odniesienia (39% wag.). Spowodowane jest to różnicą w czasie reakcji, gdyż proces fotopolimeryzacji (próbka R) zakończono już po upływie 11 min, co w sposób znaczący wpływa na konwersję monomerów. W przypadku układów z TIS i większą ilością fotoinicjatora (TIS/7,5) można zauważyć obniżenie SC wraz ze wzrostem TIS. Taki spadek konwersji monomerów może być spowodowany nadmierną ilością czułych na światło cząsteczek, co powoduje generowanie w układzie dużej ilości rodników, które mogą się wygaszać wskutek zderzeń podczas mieszania, a to w konsekwencji obniża ilość rodników propagujących. Porównując układy z trietylosilanem i triizopropylsilanem (TIS/5), wyraźnie widać, że te z TES cechują się wyższą konwersją monomerów, co może być spowodowane większą ruchliwością mniejszych strukturalnie rodników powstałych w fotolizie TES. Wyniki zawartości ciała stałego korespondują z wartościami lepkości dynamicznej syropów telomerowych. Mianowicie najmniejszą lepkością charakteryzowały się te z triizopropylsilanem (TIS/5), tj. 37–64 Pa·s, następnie układy z TES (53–123 Pa·s), a największe lepkości odnotowano dla syropów z TIS/7,5 (>225 Pa·s). Powlekanie syropami telomerowymi/polimerowymi w temperaturze pokojowej jest możliwe, gdy ich lepkość jest <100 Pa·s (najlepiej w zakresie 10–30 Pa·s). Z tego względu syropy z serii TIS/7,5 zostały wykluczone z dalszych badań.

Temperatury zeszklenia (rys. 4c) samych telomerów akrylanowo-silikonowych są zdecydowanie niższe (–27÷–23°C) niż kopolimeru (–21,5°C). Potencjalnie umożliwia to stosowanie wytworzonych produktów samoprzylepnych w niższych temperaturach. Ujawniono także, że  $T_g$  maleje wraz ze wzrostem zawartości

telogenu w układzie, co jest oczekiwanym i pożądanym zjawiskiem. Telomery zawierające TES cechowały się niższą temperaturą zeszklenia niż te z TIS. W przypadku zmniejszenia zawartości APO w syropach z TIS zauważono negatywny tego wpływ na wartość temperatury zeszklenia.

W tabeli 2 przedstawiono ciężary cząsteczkowe uzyskanych telomerów akrylanowo-silikonowych oraz syropu odniesienia.

Tabela 2. Ciężary cząsteczkowe oraz polidispersyjność uzyskanych telomerów akrylanowo-silikonowych oraz polimeru (met)akrylowego

Symbol	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI
R	153 500	1 226 500	8,0
TES-18	67 100	207 800	3,1
TES-36	31 700	104 000	3,3
TES-52	16 100	60 700	3,8
TIS-18/5	75 900	247 500	3,3
TIS-36/5	40 600	113 500	2,8
TIS-52/5	27 800	75 700	2,7
TIS-18/7,5	59 500	203 200	3,4
TIS-36/7,5	32 100	96 400	3,0
TIS-52/7,5	19 200	46 150	2,4

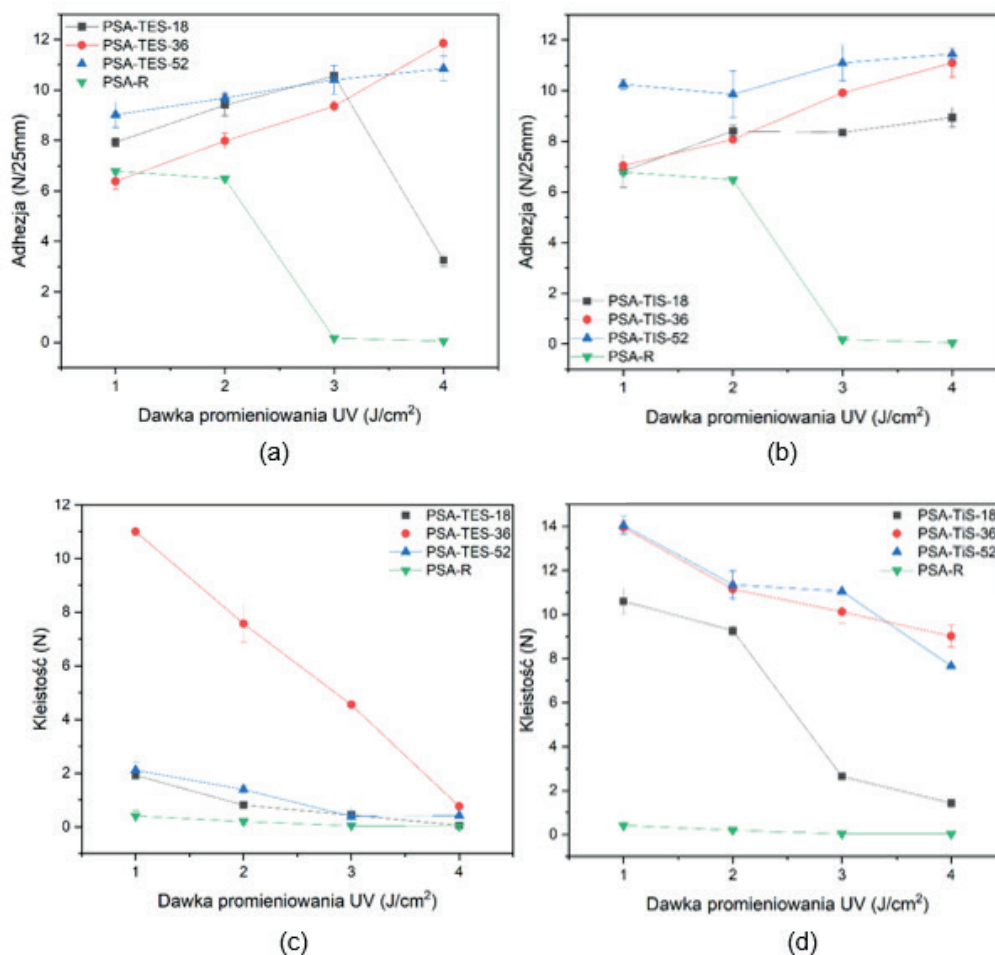
Zgodnie z przypuszczeniami polimer odniesienia cechował się zdecydowanie większymi ciężarami cząsteczkowymi niż otrzymane telomery, jak również ponad dwukrotnie wyższą polidispersyjnością, która wskazuje na niską unimodalność otrzymanego polimeru, a także niekontrolowany charakter procesu fotopolimeryzacji w masie. W przypadku fotoindukowanej telomeryzacji wzrost zawartości telogenu powoduje obniżenie ciężarów cząsteczkowych. Spowodowane jest to wzrostem stężenia przENOŚNIKA łańCUCHA (telogenu), który powoduje wytworzenie krótszych łańCuchów telomerowych. Zaskakująco w przypadku telomerów bazujących na trietylosilanie ciężary cząsteczkowe były nieco wyższe niż te z triizopropylsilanem, ale PDI rośnie wraz ze wzrostem stężenia TES. Odwrotnie jest w przypadku telomerów z triizopropylsilanem. Spowodowane może być to tym, że TES jest słabszym telogenem niż TIS.

Jak już wcześniej wspomniano, do dalszych badań wykorzystano jedynie syropy z serii TES, TIS/5 oraz syrop odniesienia.

### Charakterystyka wytworzonych filmów klejowych

Adhezję pod kątem 180° do podłoża stalowego oraz kleistość wytworzonych PSA na bazie syropów akrylanowo-silikonowych i polimerowego syropu odniesienia przedstawiono na rys. 5.

Adhezja do stali filmów klejowych niezawierających terminalnych grup silanowych jest zasadniczo niska i maleje wraz ze wzrostem dawki promieniowania UV. Natomiast adhezja PSA otrzymanych z syropów telomerowych rosła wraz ze wzrostem dawki promieniowania UV, osiągając maksimum ok. 12 N/25 mm dla PSA-TES-36 sieciowanego przy użyciu 4 J/cm<sup>2</sup>. Zasadniczo adhezja PSA rosła wraz ze wzrostem zawartości telogenu w układzie ze względu na niższą lepkość wyjściowego syropu telomerowego i mniejsze ciężary cząsteczkowe samych telomerów (potwierdza to PSA-TES-36), co poprawia zwilżalność podłoża przez warstwę klejową. Wartości adhezji PSA pozostawały na podobnym poziomie bez względu na zastosowany telogen (6–12 N/25 mm).



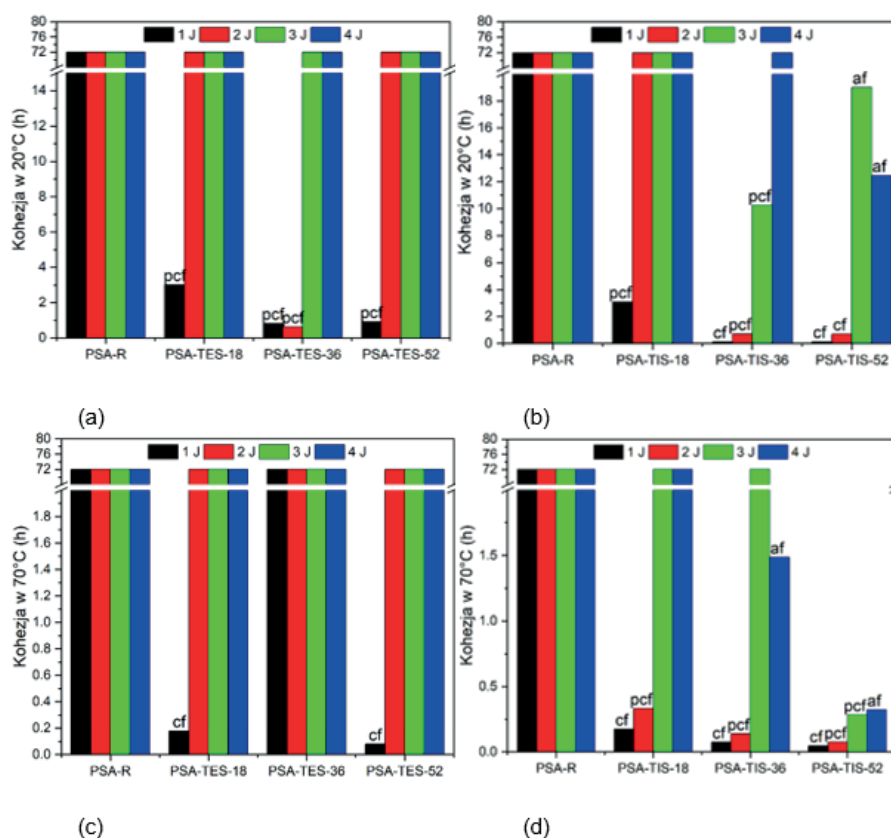
Rys. 5. Wpływ promieniowania UV na adhezję oraz kleistość filmów samoprzylepnych uzyskanych z syropów akrylanowo-silikonowych oraz syropu polimerowego odniesienia

W przypadku kleistości, jak już wcześniej odnotowano w artykułach zespołu, wartości maleją wraz ze wzrostem dawki UV. Spowodowane jest to wzrostem gęstości usieciowania układu, a co za tym idzie – podwyższeniem sztywności filmu klejowego oraz trudniejszym zwilżaniem podłoża przy krótkim czasie kontaktu. Jednakże PSA zawierające atomy krzemu miały zdecydowanie większą kleistość niż próbki odniesienia. Zdecydowanie korzystniejsze wyniki kleistości wykazywały próbki z serii PSA-TIS-36 i PSA-TIS-52 (8–14 N) uzyskane z syropów o większej zawartości ciała stałego (powyżej 70% wag.).

Wartości kohezji zarówno dla PSA z syropów telomerowych, jak i syropu polimerowego w zależności od dawki promieniowania UV przedstawiono na rys. 6.

Badania kohezji zarówno w 20°C, jak i 70°C wykazały, że w projektowaniu materiałów adhezyjnych kluczowy jest dobór spoiwa polimerowego o odpowiednim ciężarze cząsteczkowym. Z tego powodu filmy referencyjne (PSA-R) o znacznie większych ciężarach cechowały się lepszymi wynikami, tj. powyżej 72 h. W przypadku taśm wytworzonych z syropów telomerowych udało się jednak osiągnąć wartość graniczną, ustaloną wg normy na 72 h dla większości filmów. Z tym że lepsze pod tym względem okazały się PSA z TES (o większych SC i lepkości wyjściowych syropów). Wartości kohezji rosły wraz z dawką UV, co jest znaną zależnością, aż do osiągnięcia zbyt gęsto usieciowanego filmu (występowanie pęknięcia adhezyjnego), jak to można zauważyć w pomiarze kohezji w 70°C dla PSA-TIS-36. Ze względu na potrzebę obniżenia dawki APO w przypadku syropów zawierających TIS korzystniej jest wykorzystać TES, gdyż większe ciężary cząsteczkowe uzyskane przy wyższej dawce APO z zachowaniem powlekalnej lepkości pozwalają otrzymać satysfakcjonujący rezultat. Niższe ciężary cząsteczkowe telomerów zawierających TIS powodują wyraźnie słabszą kohezję w 70°C. Lepsze wyniki kohezji w 70°C niż w 20°C dla filmów zawie-

rających TES mogą być spowodowane lepszą zwilżalnością warstwy klejowej w podwyższonej temperaturze, co poprawia adhezję do klejonego podłoża.



Rys. 6. Wartości kohezji w 20°C i 70°C dla PSA wytworzonych z syropów telomerowych oraz syropu polimerowego w zależności od dawki promieniowania UV

## WNIOSKI

Na drodze fotoindukowanej telomeryzacji możliwe jest otrzymanie syropów akrylanowo-silikonowych zdolnych do samosieciowania pod wpływem promieniowania UV z wykorzystaniem trietylosilanu lub triizopropylsilanu jako telogenów. Sam proces otrzymywania lepiscza klejowego jest relatywnie szybki (do 30 min), bezrozpuszczalnikowy i bezodpadowy. Produkty reakcji w całości i bez konieczności modyfikacji fizycznej czy chemicznej można zastosować jako samodzielne kompozycje klejowe i powlekać nimi nośniki (także dehezyjne warstwy zabezpieczające) w temperaturze pokojowej (a część po podgrzaniu do temperatury ok. 40°C) w celu uzyskania klejów samoprzylepnych. Filmy samoprzylepne uzyskane w ten sposób cechują się bardzo wysoką adhezją, akceptowalną kleistością (wysoką w przypadku triizopropylsilanu) oraz bardzo wysoką kohezją. Parametry te są wyższe niż próbek referencyjnych. Szczególnie korzystne jest stosować 7 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny taksogenów trietylosilanu, a uzyskany syrop sieciować dawką 3–4 J/cm<sup>2</sup>.

## LITERATURA

- [1] Satas D. Handbook of pressure sensitive adhesive technology. Springer, 1989.
- [2] Xue J., Wang J., Huang H., Wang M., Zhang Y., Zhang L. Feasibility of processing hot-melt pressure-sensitive adhesive (HMPSA) with solvent in the lab. Processes 2021, 9, 1608.

- [3] Zhu M., Cao Z., Zhou H., Xie Y., Li G., Wang N., Liu Y., He L., Qu X. Preparation of environmentally friendly acrylic pressure-sensitive adhesives by bulk photopolymerization and their performance. *RSC Adv.* 2020, 10, 10277–10284.
- [4] Mapari S., Mestry S., Mhaske S.T. Developments in pressure-sensitive adhesives: A review. *Polym. Bull.* 2021, 78, 4075–4108.
- [5] Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 1440–1459.
- [6] Cheng J., Li M., Cao Y., Gao Y., Liu J., Sun F. Synthesis and properties of photopolymerizable bifunctional polyether-modified polysiloxane polyurethane acrylate prepolymer. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2015, 30, 2–12.
- [7] Zhuang L., Huo Z., Shi G., He Y., Cui Z., Fu P., Liu M., Qiao X., Fan W., Pang X. Continuous preparation of homogeneous crosslinked PDMS microgel particles through photoinduced reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022, 4, 4347–4354.
- [8] Park H.W., Park J.W., Lee J.H., Kim H.J., Shin S. Property modification of a silicone acrylic pressure-sensitive adhesive with oligomeric silicone urethane methacrylate. *Eur. Polym. J.* 2019, 112, 320–327.
- [9] Seok W.C., Park J.H., Song H.J. Effect of silane acrylate on the surface properties, adhesive performance, and rheological behavior of acrylic pressure sensitive adhesives for flexible displays. *J. Ind. Eng. Chem.* 2022, 111, 98–110.
- [10] Yuan Y., Shi W. Preparation and properties of UV-Cured acrylated silane intercalated polymer/LDH nanocomposite. *Mater. Res. Bull.* 2011, 46, 124–129.
- [11] Czech Z. Synthesis and cross-linking of acrylic PSA systems. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2012, 21, 625–635.
- [12] Kim S., Lee S.H., Choi S., Ahn S., Kyun Jang G.D., Park J.S., Seong D.G. Overcoming the trade-off relationship between mechanical and adhesive properties of acrylic pressure sensitive adhesive thin-film by reinforcing polydopamine-coated silica nanoparticles. *Polymer* 2021, 228, 123937.
- [13] Moon H., Jeong K., Kwak M.J., Choi S.Q., Im S.G. Solvent-free deposition of ultrathin copolymer films with tunable viscoelasticity for application to pressure-sensitive adhesives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 32668–32677.
- [14] Lei Y.F., Wang X.L., Liu B.W., Ding X.M., Chen L., Wang Y.Z. Fully bio-based pressure-sensitive adhesives with high adhesivity derived from epoxidized soybean oil and rosin acid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 13261–13270.
- [15] Lee J.H., Shim G.S., Kim H.J., Kim Y. Adhesion performance and recovery of acrylic PSA with acrylic elastomer (AE) blends via thermal crosslinking for application in flexible displays. *Polymers* 2019, 11, 1959.
- [16] Weisbrodt M., Kowalczyk A., Kowalczyk K. Structural adhesives tapes based on a solid epoxy resin and multifunctional acrylic telomers. *Polymers* 2021, 13, 3561.
- [17] Benedek I., Feldstein M.M. *Technology pressure-sensitive adhesives and products.* CRC Press, 2019.
- [18] Weisbrodt M., Kowalczyk A. Self-crosslinkable pressure-sensitive adhesives from silicone-(meth)acrylate telomer syrups. *Materials* 2022, 5, 8924.
- [19] Kichigina G.A., Kushch P.P., Kiryukhin D.P. Tetrafluoroethylene telomers with reactive end groups: Radiation-initiated synthesis, properties, and prospects for applications. *Russ. Chem. Bull.* 2021, 70, 1640–1650.
- [20] Starks C.M. *Free radical telomerization.* Academic Press, 1974.
- [21] Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. *Macromolecules* 2012, 45, 4015–4039.
- [22] Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379–410.
- [23] Boutevin B. From telomerization to living radical polymerization. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2000, 38, 3235–3243.



# IDENTYFIKACJA RODZAJU BAKTERII ROZWIJAJĄCYCH SIĘ W ŚCIEKACH Z MYCIA SAMOCHODÓW

Piotr WOŹNIAK, Marek GRYTA

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

## WSTĘP

W wyniku eksploatacji na powierzchni samochodów osiadają różne zanieczyszczenia, które oprócz materiałów eksploatacyjnych zawierają składniki środowiska, w którym porusza się pojazd. Mikroorganizmy są wszechobecne oraz mogą egzystować w różnych warunkach [1, 2], dlatego znajdują się także w zanieczyszczeniach powstałych na samochodach.

Narastanie ilości zanieczyszczeń wymusza okresowe mycie samochodów. Profesjonalne myjnie samochodowe to stosunkowo szybki i łatwy sposób usuwania zanieczyszczeń z pojazdów mechanicznych. Sam proces wymaga jednak użycia dużych ilości wody oraz zastosowania związków chemicznych, które generują niebezpieczne ścieki [3]. Głównymi składnikami powstających ścieków są substancje organiczne jak olej, tłuszcz i asfalt, a także środki powierzchniowo czynne, fosforany, kwasy ( $H_2SO_4$ , HCl) i roztwory alkaliczne (NaOH, KOH) stosowane w rozworach myjących, metale ciężkie (Pb, Cu, Zn) oraz bakterie [4–6]. Takie ścieki mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla środowiska wodnego [7]. Znajdujące się w nich tłuszcze i oleje zawierają fenole, węglowodory alifatyczne i poliaromatyczne, które hamują wzrost roślin i zwierząt oraz działają mutagennie i rakotwórczo na człowieka [8]. Zawartość metali często przekracza dopuszczalne stężenia, stąd także ich obecność stanowi istotne zagrożenie [9].

Ze względu na niebezpieczny skład zgodnie z istniejącymi przepisami ścieki oraz zanieczyszczenia pochodzące z myjni samochodowych muszą być oczyszczane. W większości myjni w celu wstępnego oczyszczenia ścieki najpierw przepływają przez odstojnik i separator oleju, a w kolejnym etapie zostają odprowadzone do miejskiej oczyszczalni ścieków [4]. W innych rozwiązaniach ścieki są wieloetapowo oczyszczane, a odzyskana woda jest zwracana do mycia [10–12]. W ściekach z myjni stwierdzono obecność wielu chorobotwórczych mikroorganizmów, stąd taka instalacja musi zawierać także urządzenia do ich usuwania. Uzyskanie skutecznej separacji jest trudne i w recykulowanej wodzie niejednokrotnie wykryto różne mikroorganizmy, takie jak pierwotniaki *Cryptosporidium parvum* oraz *Giardia lamblia* [13–15]. W związku z tym w myjniach stosujących recykling wody ważna jest kontrola stanu mikrobiologicznego [16].

Podczas mycia samochodów roztwór myjący wypływa z dyszy pod wysokim ciśnieniem, co sprzyja rozpylaniu wody i roztworów myjących. W składzie takich aerozoli znajdują się splotowane z karoserii samochodu drobnoustroje chorobotwórcze, co stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi myjących samochody oraz dla pracowników myjni [17–19]. Z tego względu wskazany jest monitoring stężenia mikroorganizmów chorobotwórczych w powietrzu na myjniach [20].

Stopień narażenia obsługi na skażenie mikroorganizmami zależy od wykorzystywanej technologii mycia samochodu. Najczęściej w myjniach samochodowych stosuje się mycie ręczne, bramowe lub tunelowe [21]. W myjniach ręcznych i bramowych użytkownicy mają bezpośredni kontakt z mytym samochodem, co sprzyja wdychaniu bioaerozolu [21]. W myjniach automatycznych (tunelowych) kontakt z rozpyloną wodą jest mniejszy, ale w tych systemach z reguły stosuje się zamknięty obieg wody, stąd może ona zawierać więcej mikroorganizmów.

Ze względu na niewielką liczbę opracowań naukowych, które poruszają problematykę zagrożeń mikrobiologicznych na myjniach samochodowych, w niniejszej pracy zbadano rodzaj bakterii bytujących w ściekach

powstających podczas mycia samochodów. Do badań pobrano ścieki z dwóch myjni bezdotykowych i jednej automatycznej.

## MATERIAŁY I METODY

### Rodzaje ścieków

W myjni ścieki z mycia samochodów spływają do osadnika, z którego pobrano próbki do badań. Próbki ścieków pobrano z dwóch myjni bezdotykowych (B1 i B2) oraz z myjni automatycznej (A1). Ścieki B1 i A1 pochodziły z myjni zlokalizowanych w dużym mieście, natomiast ściek B2 z myjni znajdującej się w regionie rolniczym. Myjnie bezdotykowe zasilane były wodą wodociągową, natomiast w myjni automatycznej stosowano częściowy recykling wody (odstojnik, odolejanie, filtracja piaskowa i napowietrzanie wody). Próbki ścieków do badań mikrobiologicznych rozcieńczano 10-krotnie sterylną wodą destylowaną.

### Oznaczanie rodzaju bakterii metodą MALDI-TOF MS

Identyfikację gatunków bakterii przeprowadzono metodą spektrometrii masowej przy użyciu aparatu MALDI Biotyper® (MBT) firmy Bruker (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Niemcy). Gatunek został określony na podstawie porównania widma masowego badanego mikroorganizmu z biblioteką referencyjną widm masowych MBT IVD, zawierającą widma referencyjne 4194 gatunków bakterii. Wykonanie tego pomiaru wymaga wydzielenia ze ścieku czystych kultur bakteryjnych. W tym celu próbki ścieków nanoszono w trzykrotnym powtórzeniu na podłoża mikrobiologiczne o różnym składzie. Wzrost bakterii prowadzono w temperaturze 37°C przez 24 h.

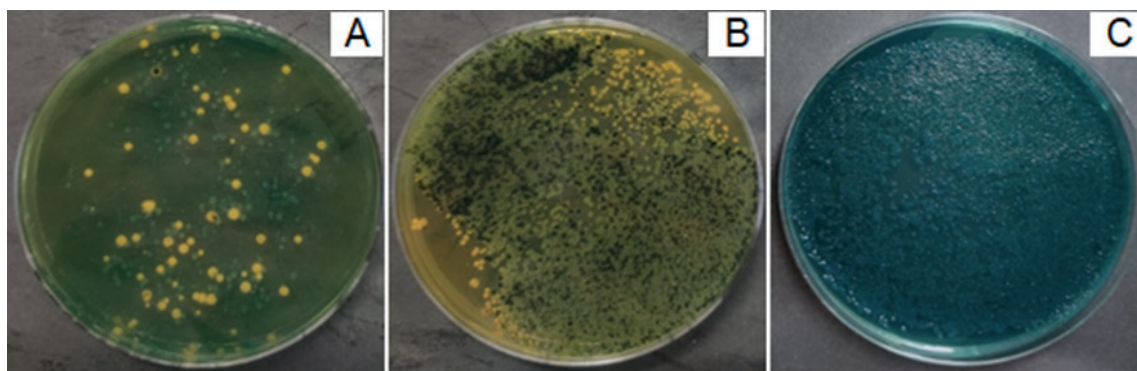
W pierwszym etapie badań ścieków wykonano posiew bakterii na pożywki wybiórczo selektywne (Areomonas LAB-Agar™ BASE, TTC Tergitol-7 LAB-AGAR™, Brain Heart Infusion LAB-AGAR, Manitol salt LAB-AGAR oraz nieselektywne (R2A LAB-AGAR™, Plate Count Agar). Na przygotowane w szalkach Petriego pożywki wylano po 0,3 mL badanego ścieku z myjni samochodowej i rozprowadzono głaszczką po pożywce. W kolejnym etapie z pożywek nieselektywnych oraz wybiórczo selektywnych przepasażowano czyste kolonie bakteryjne na pożywkę nieselektywną Columbia LAB-AGAR™ Base i wykonano posiew redukcyjny. Wyhodowane czyste kultury bakterii zostały rozprowadzone sterylnym patyczkiem na metalowej płytce celowniczej (MALDI-TOF/MS sample plate), po czym na rozprowadzone bakterie nałożono matrycę i pozostawiono ją do wyschnięcia. Tak przygotowaną płytkę wprowadzono do aparatu MALDI Biotyper, który zidentyfikował gatunek danej bakterii.

### Charakterystyka taksonomiczna wyizolowanych bakterii

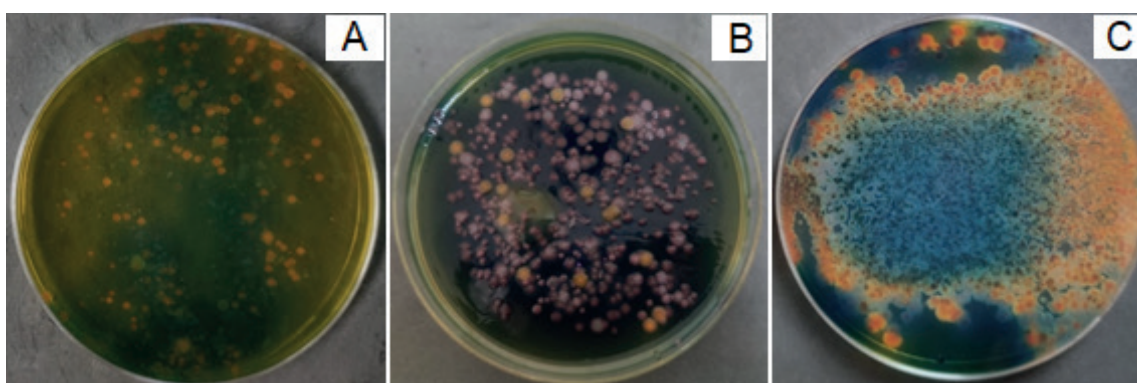
Do konstrukcji drzewa filogenetycznego bakterii zidentyfikowanych w ściekach wykorzystano sekwencję genu 16S rRNA z baz danych sekwencji nukleotydów NCBI/EZtaxon/Ribosomal Database Project (RPD) przy użyciu programu BLAST (blastn) (<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST/>). Sekwencja genu rRNA wykorzystywana jest do klasyfikacji bakterii także przez innych autorów [22]. Wszystkie sekwencje dopasowano przy użyciu programu Clustal W. Uzyskane drzewo filogenetyczne skonstruowano metodą największej wiarygodności (ang. *maximum likelihood*, ML) przy użyciu pakietu oprogramowania MEGA w wersji 11.

## WYNIKI

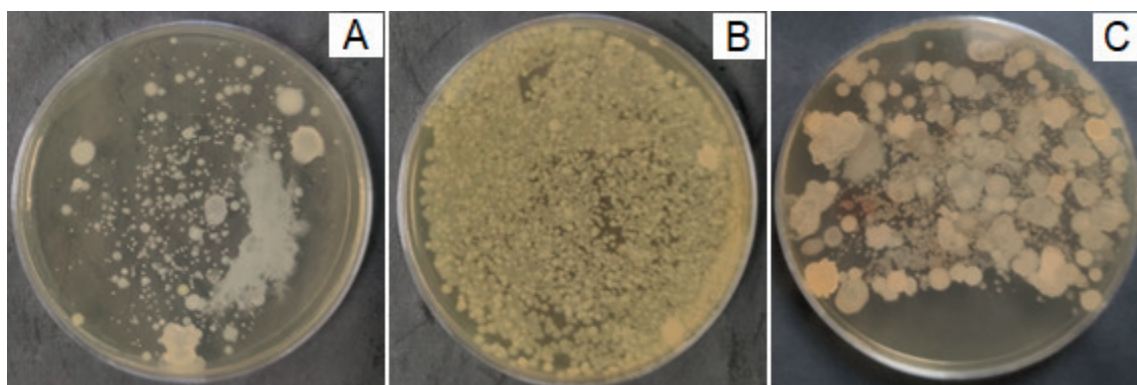
W rezultacie wykonanych posiewów uzyskano liczne i różnorodne kolonie bakterii. Wskazuje to, że w badanych ściekach występuje ogromna różnorodność ich gatunków. Wyniki otrzymane dla poszczególnych myjni różniły się, co może wynikać z wpływu lokalnego środowiska, w którym poruszały się myte pojazdy. Obrazy uzyskane dla danego rodzaju użytej pożywki przedstawiono na rys. 1–6.



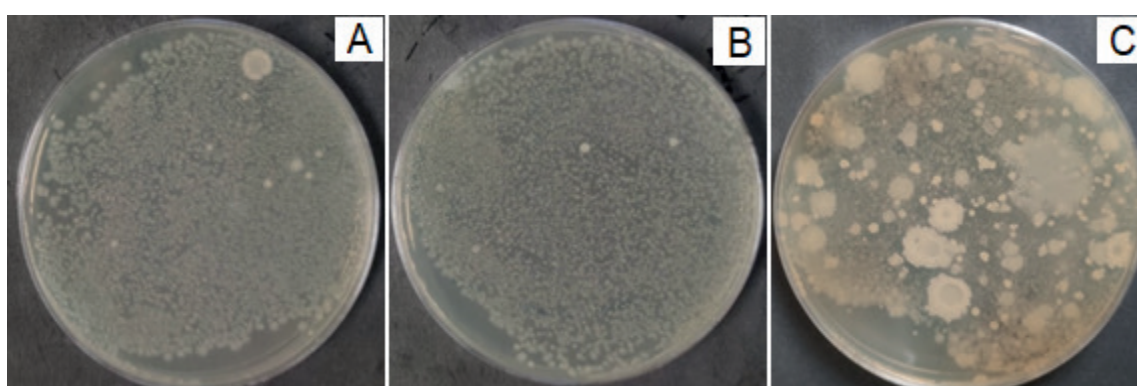
Rys. 1. Kolonie bakterii na pożywce Areomonas LAB-Agar™ BASE: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe B1 i B2



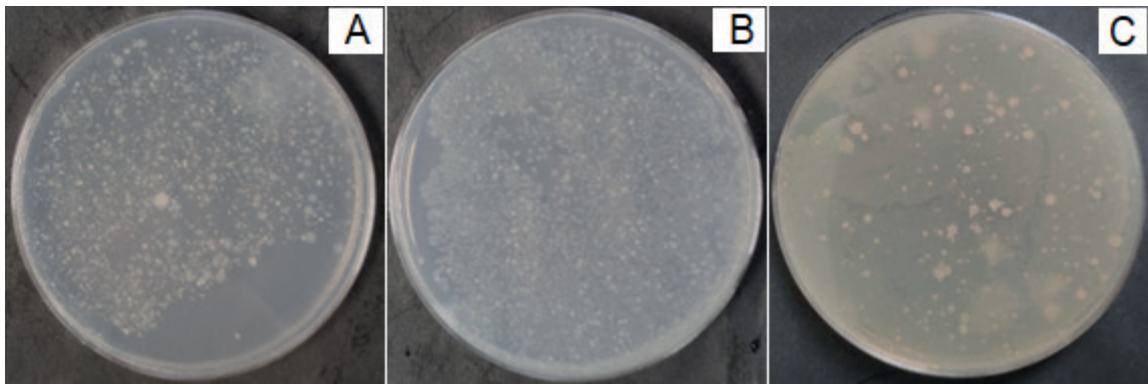
Rys. 2. Kolonie bakterii na pożywce TTC Tergitol-7 LAB-AGAR™: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe B1 i B2



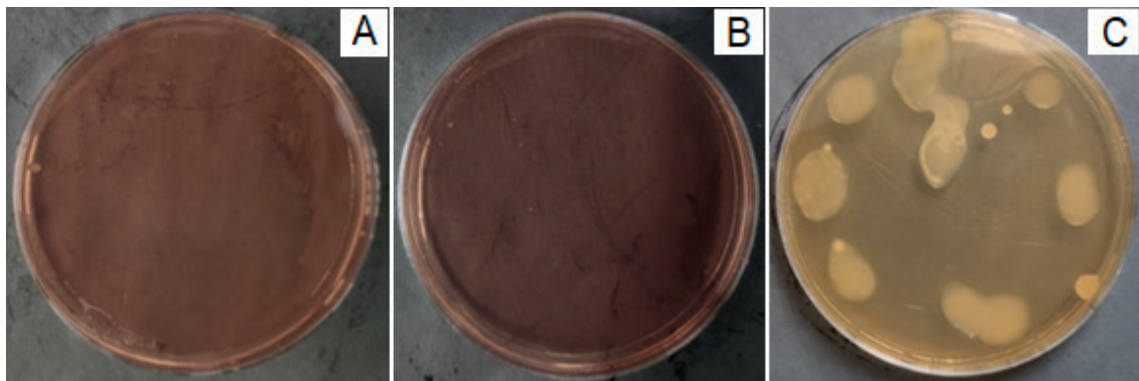
Rys. 3. Kolonie bakterii na pożywce Brain Heart Infusion LAB-AGAR: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe B1 i B2



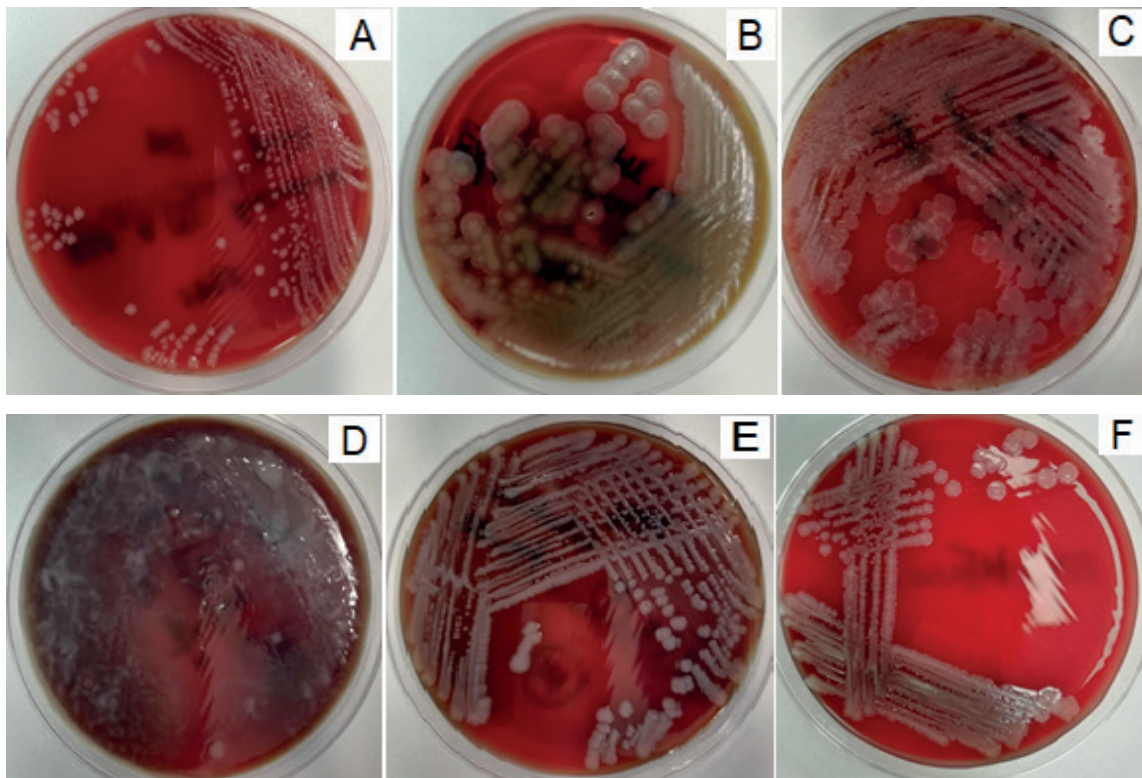
Rys. 4. Kolonie bakterii na pożywce Plate Count Agar: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe B1 i B2



Rys. 5. Kolonie bakterii na pożywce R2A LAB-AGAR™: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe B1 i B2



Rys. 6. Kolonie bakterii na pożywce Manitol salt LAB-AGAR: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe B1 i B2



Rys. 7. Wygląd kolonii bakterii na pożywce Columbia LAB-AGAR™ Base: A – *Citrobacter freundii*, B – *Bacillus cereus*, C – *Pseudomonas fragi*, D – *Pseudomonas caricapapayae*, E – *Morganella morganii*, F – *Aeromonas caviae*

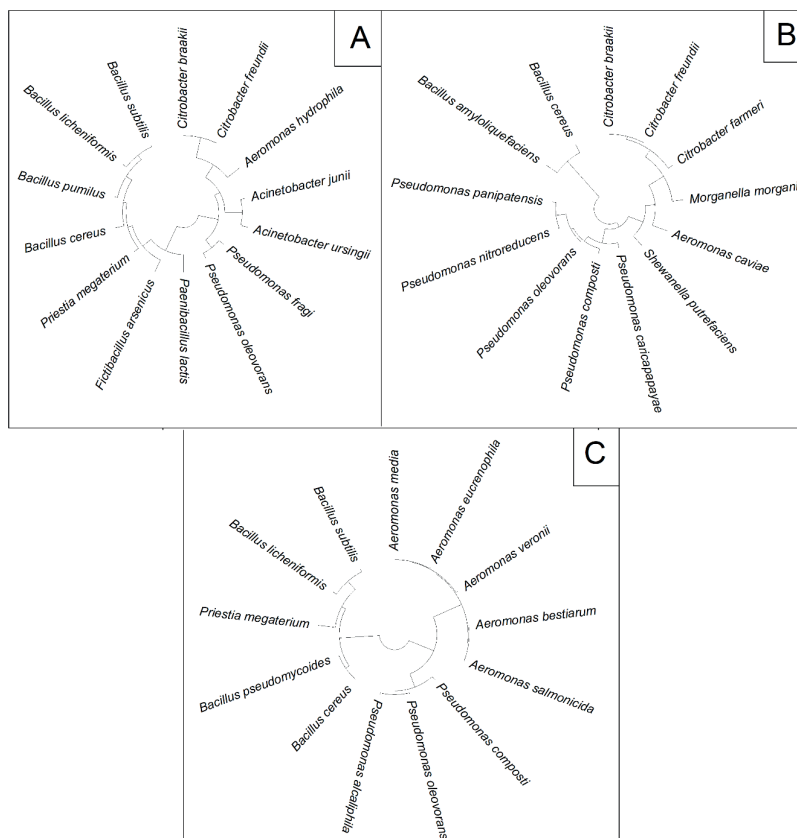
W kolejnym etapie badań możliwe do odróżnienia czyste kolonie bakterii przeniesiono z przedstawionych powyżej płytek na płytki z nioselektywną pożywką Columbia LAB-AGAR™ Base i wykonano posiew redukcyjny. Przykładowe obrazy dla różnych gatunków bakterii pokazano na rys. 7. Czyste kolonie wyrosnięte na płytkach przeniesiono do metalowej płytki celowniczej, którą po odpowiednim przygotowaniu umieszczono w aparacie MALDI Biotyper. Przeprowadzone analizy pozwoliły zidentyfikować w badanych ściekach ponad 30 gatunków bakterii, które przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wykryte w badanych ściekach rodzaje bakterii wyhodowane na danym rodzaju pożywki

Nazwa pożywki	Zalecana do hodowli według norm PN-EN ISO	Oznaczone bakterie
Plate Count Agar	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Geobacillus stearothermophilus</i>	<i>Pseudomonas caricapapayae</i> <i>Pseudomonas oleovorans</i> <i>Pseudomonas nitroreducens</i> <i>Pseudomonas panipatensis</i> <i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Bacillus pseudomycooides</i> <i>Citrobacter freundii</i>
TTC Tergitol-7 LAB-AGAR	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Salmonella typhimurium</i>	<i>Pseudomonas oleovorans</i> <i>Pseudomonas fragi</i> <i>Acinetobacter ursingii</i> <i>Citrobacter freundii</i> <i>Citrobacter farmeri</i> <i>Morganella morganii</i>
R2A LAB-AGAR	<i>Escherichia coli</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Citrobacter freundii</i> <i>Acinetobacter junii</i> <i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Fictibacillus arsenicus</i> <i>Citrobacter braakii</i> <i>Aeromonas caviae</i> <i>Aeromonas veronii</i> <i>Shewanella putrefaciens</i> <i>Pseudomonas oleovorans</i>
Aeromonas LAB-AGAR™ BASE	<i>Aeromonas hydrophila</i> <i>Escherichia coli</i> <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas composti</i> <i>Pseudomonas fragi</i> <i>Pseudomonas oleovorans</i> <i>Citrobacter freundii</i> <i>Shewanella purefaciens</i> <i>Aeromonas hydrophila</i> <i>Aeromonas bestiarum</i> <i>Aeromonas media</i> <i>Aeromonas eucrenophila</i>
Manitol salt LAB-AGAR (Chapman)	<i>Staphylococcus aureus</i> <i>Staphylococcus epidermidis</i> <i>Escherichia coli</i>	<i>Citrobacter braakii</i> <i>Bacillus licheniformis</i>
Brain Heart Infusion LAB-AGAR	<i>Staphylococcus pneumoniae</i> <i>Staphylococcus pyogenes</i> <i>Listeria monocytogenes</i> <i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Citrobacter farmeri</i> <i>Citrobacter freundii</i> <i>Morganella morganii</i> <i>Bacillus cereus</i> <i>Bacillus amyloliquefaciens</i> <i>Bacillus licheniformis</i> <i>Bacillus pumilus</i> <i>Bacillus subtilis</i> <i>Paenibacillus lactis</i> <i>Pseudomonas oleovorans</i> <i>Pseudomonas fragi</i> <i>Pseudomonas alcaliphila</i>

Część wykrytych gatunków bakterii występowała w każdym z badanych ścieków, ale próbki zawierały także bakterie specyficzne tylko dla danej myjni samochodowej. Dokładny skład gatunkowy dla poszczególnych ścieków przedstawiają drzewa filogenetyczne zamieszczone na rys. 8.

Skład chemiczny podłoża oraz warunki środowiskowe mają istotny wpływ na rodzaj gatunków rozwijających się w nim mikroorganizmów [23–25]. Należy się spodziewać, że parametry ścieków z poszczególnych myjni będą wykazywały pewne różnice, co może także różnicować gatunki zasiedlających je bakterii.



Rys. 8. Drzewa filogenetyczne bakterii zidentyfikowanych w ściekach z myjni: A – myjnia automatyczna, B i C – myjnie bezdotykowe R1 i R2

Bakterie z rodzaju *Aeromonas* sp. należą do rodziny *Aeromonadaceae* i obejmują 19 gatunków Gram-ujemnych, ruchliwych, niefermentujących laktozy, nietworzących przetrwalników, fakultatywnie beztlenowych oraz oksydazododatnich organizmów [26, 27]. *Aeromonas hydrophila* jest najbardziej zjadliwym z tych gatunków. Powoduje zapalenie żołądka i jelit przenoszone przez żywność u ludzi oraz infekcje pozajelitowe, takie jak bakteriemia, infekcje tkanek miękkich, zapalenie opon mózgowych, zapalenie wsierdza i zapalenie kości i szpiku [26].

*Pseudomonas* sp. to ruchliwe, nietworzące przetrwalników pałeczki Gram-ujemne należące do *Gammaproteobacteria*. Gatunki *Pseudomonas* sp. są w stanie kolonizować i rozwijać się w wielu niszach ekologicznych (np. w glebie, wodzie i roślinach) [28]. Oprócz dobrze znanego ludzkiego patogenu *P. aeruginosa* różne gatunki z rodzaju *Pseudomonas* sp. wywołują choroby u roślin, ryb, owadów i innych zwierząt [29]. *Pseudomonas* sp. są wszechobecnymi bakteriami, często identyfikowanymi jako podstawowe składniki społeczności bakteryjnych, a zatem pełnią istotne funkcje ekologiczne w środowisku [30].

*Bacillus* sp. to Gram-dodatnie, tworzące przetrwalniki i fakultatywnie beztlenowe pałeczki, które są wszechobecne w kurzu, ziemi, na powierzchniach roślin lub w ryzosferze [31]. Zdolność do tworzenia przetrwalników sprawia, że bakteria ta jest wysoce odporna na wpływy środowiska, takie jak susza, upał czy promieniowanie, a także niskie wartości pH czy konserwanty chemiczne [32]. Ponadto zdolność bak-

terii do tworzenia biofilmów utrudnia czyszczenie oraz dezynfekcję powierzchni, zwłaszcza rurociągów w przedsiębiorstwach produkujących żywność [31, 33].

Zanieczyszczenia mikrobiologiczne z myjni samochodowych, potwierdzone w niniejszej pracy, wskazują, że zarówno w myjniach bezdotykowych, jak i automatycznych istnieje w znacznym stopniu ryzyko narażenia na patogenne drobnoustroje. Obecnie wiele komercyjnych myjni samochodowych zachęca do aktywnego mycia samochodów. Jednak wśród użytkowników istnieje głęboka nieświadomość potencjalnych zagrożeń ze strony patogennych mikroorganizmów uwalnianych podczas mycia samochodu, niebezpiecznych zwłaszcza dla osób starszych [34].

Dokonana analiza filogenetyczna potwierdziła w badanych ściekach obecność groźnych dla zdrowia bakterii. To sugeruje, że inhalacja bioaerozoli powstających podczas mycia pojazdów mechanicznych może doprowadzić do wystąpienia groźnych zakażeń, które w niektórych wypadkach mogą prowadzić nawet do powstania sepsy.

Doniesienia literaturowe wskazują, że wśród wykrytych bakterii znajduje się wiele gatunków wykazujących coraz większą oporność na antybiotyki. Przykładowo, *M. morgani* jest naturalnie oporna na szeroki zakres antybiotyków [35]. Równie problematyczne wydają się Gram-ujemne bakterie z rodzaju *Acinetobacter* sp. Te chorobotwórcze patogeny są odpowiedzialne za zagrażające życiu zakażenia szpitalne, powodujące zapalenie płuc, posocznicę i zapalenie opon mózgowych, zwłaszcza u pacjentów z obniżoną odpornością. W ciągu ostatnich kilku dekad bakterie z rodzaju *Acinetobacter* sp. znacznie zwiększyły swoją oporność na działanie antybiotyków, stąd konieczne staje się unikanie możliwości zakażenia nimi [36].

W badanych ściekach wykryto także liczne bakterie z rodziny *Enterobacteriaceae*, w której obserwuje się wzrastającą liczbę gatunków opornych na karbapenemy (CRE). To stanowi coraz większe zagrożenie dla bezpieczeństwa pacjentów i systemów opieki zdrowotnej na całym świecie. Należą do nich bakterie z rodzaju *Citrobacter* sp., które w coraz większym stopniu stają się patogenem wielolekoopornym [37]. Zwłaszcza *Citrobacter freundii* jest częstą przyczyną zakażeń szpitalnych, pochodzących od pacjentów z dolegliwościami o podłożu biegunkowym i infekcjami związanymi z zatruciem przez żywność [38].

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że w ściekach powstających podczas mycia samochodów bytują liczne gatunki bakterii. Przeprowadzona analiza taksonomiczna wyizolowanych bakterii pozwoliła je zaliczyć do trzech rzędów: *Firmicutes*, *Proteobacteria* i *Enterobacteria*. Najliczniej występowały bakterie z rodzaju *Pseudomonas* sp., *Aeromonas* sp., *Bacillus* sp. oraz *Citrobacter* sp.

Pomimo stosowania do mycia samochodów wielu środków chemicznych można stwierdzić, że w powstałych ściekach bakterie usuwane z powierzchni samochodów znajdują dobre warunki do rozwoju i tym samym wzrasta liczebności danego gatunku w odstoju.

Dane literaturowe wskazują, że wiele z oznaczonych bakterii jest niebezpiecznych dla zdrowia ludzi. Zagrożenie zwiększa fakt, że część z tych bakterii wykazuje oporność na działanie komercyjnych antybiotyków, co znacząco utrudnia leczenie ewentualnych zakażeń.

## FINANSOWANIE

Publikacja dofinansowana ze środków budżetu państwa w ramach programu Ministra Edukacji i Nauki pod nazwą „Nauka dla Społeczeństwa” nr projektu NdS/538617/2021/2022, kwota dofinansowania 352 135 zł, całkowita wartość projektu 352 135 zł.



NAUKA DLA  
SPOŁECZEŃSTWA

## LITERATURA

- [1] Azzam E.M., Zaki M.F. Surface and antibacterial activity of synthesized nonionic surfactant assembled on metal nanoparticles. *Egypt. J. Pet.* 2016, 25, 153–159.
- [2] Azua-Bustos A., González-Silva C. Biotechnological applications derived from microorganisms of the Atacama Desert. *Biomed. Res. Int.* 2014, 909312.
- [3] Kuan W.H., Hu C.Y., Ke L.W., Wu J.M. A review of on-site carwash wastewater treatment. *Sustainability* 2022, 14, 5764.
- [4] Singh P., Berawala N., Patil Y. Automobile service station waste assessment and promising biological treatment alternatives: A review. *Environ. Monit. Assess.* 2022, 194, 753.
- [5] Lau W.J., Ismail A.F., Firdaus S. Car wash industry in Malaysia: Treatment of car wash effluent using ultrafiltration and nanofiltration membranes. *Sep. Purif. Technol.* 2013, 104, 26–31.
- [6] Mohamed R.M., Kutty N.M., Kassim A.H. Efficiency of using commercial and natural coagulants in treating car wash wastewater. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 2014, 8, 227–234.
- [7] Vinodhini R., Narayanan M. The impact of toxic heavy metals on the hematological parameters in common Carp (*Cyprinus carpio* L.). *J. Environ. Health Sci.* 2009, 6, 23–28.
- [8] Tekere M., Sibanda T., Maphangwa K.W. An assessment of the physicochemical properties and toxicity potential of carwash effluents from professional carwash outlets in Gauteng Province, South Africa. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016, 23, 11876–11884.
- [9] Mishra S., Bharagava R.N., More N., Yadav A., Zainith S., Mani S., Chowdhary P. Heavy metal contamination: An alarming threat to environment and human health, in: R. Sobti, N. Arora, R. Kothari (eds), *Environmental biotechnology: For sustainable future*. Springer, 2019, 103–125.
- [10] Evans R.G., Sadler E.J. Methods and technologies to improve efficiency of water use. *Water Resour. Res.* 2008, 44, 15–15.
- [11] Sarmadi M., Yaghmaeian K., Nabizadeh R., Naddafi K., Saedi R., Yousefzadeh S. Investigation of natural ventilation potential in different hospital wards affiliated to Tehran university of medical sciences in 2014. *Iran. Occup. Health J.* 2017, 14, 150–158.
- [12] Sarmadi M., Mortezaeifar S., Kermani M., Gholami M. Performance evaluation of Semnan Industry Park's Advanced Wastewater Treatment Plant system (MBR) in industrial effluent recovery. *Iran Occup. Health J.* 2017, 14, 165–175.
- [13] Ryu H., Alum A., Abbaszadegan M. Microbial characterization and population changes in nonpotable reclaimed water distribution systems. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 8600–8605.
- [14] Fu C.Y., Xie X., Huang J.J., Zhang T., Wu Q.Y., Chen J.N., Hu H.Y. Monitoring and evaluation of removal of pathogens at municipal wastewater treatment plants. *Water Sci. Technol.* 2010, 61, 1589–1599.
- [15] Huang J.J., Hu H.Y., Lu S.Q., Li Y., Tang F., Lu Y., Wei B. Monitoring and evaluation of antibiotic-resistant bacteria at a municipal wastewater treatment plant in China. *Environ. Int.* 2012, 42, 31–36.
- [16] Xiao S., Hu S., Zhang Y., Zhao X., Pan W. Influence of sewage treatment plant effluent discharge into multipurpose river on its water quality: A quantitative health risk assessment of *Cryptosporidium* and *Giardia*. *Environ. Pollut.* 2018, 233, 797–805.
- [17] Bauer H., Fuerhacker M., Zibuschka F., Schmid H., Puxbaum H. Bacteria and fungi in aerosols generated by two different types of wastewater treatment plants. *Water Res.* 2002, 36, 3965–3970.
- [18] Pascual L., Pérez-Luz S., Yáñez M.A., Santamaría A., Gibert K., Salgot M., Apraiz D., Catalán V. Bioaerosol emission from wastewater treatment plants. *Aerobiologia* 2003, 19, 261–270.
- [19] Karra S., Katsivela E. Microorganisms in bioaerosol emissions from wastewater treatment plants during summer at a Mediterranean site. *Water Res.* 2007, 41, 1355–1365.
- [20] Sarmadi M., Foroughi M., Najafi-Saleh H., Sanaei D., Zarei A.A., Ghahrchi M., Bazrafshan E. Efficient technologies for carwash wastewater treatment: A systematic review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020, 27, 34823–34839.



- [21] Wu Q., Li Y., Hu H., Zhao X., Zuo K. Exposure dose of reclaimed water for car wash. *Acta Sci. Circumstantiae* 2013, 33, 844–849.
- [22] Wang Q., Garrity G.M., Tiedje J.M., Cole J.R. Native Bayesian classifier for rapid assignment of rRNA sequences into the new bacterial taxonomy. *Appl. Environ. Microb.* 2007, 73, 5261–5267.
- [23] Yu K., Zhang T. Metagenomic and metatranscriptomic analysis of microbial community structure and gene expression of activated sludge. *PloS one* 2012, 7, e38183.
- [24] Zhang T., Shao M.F., Ye L. 454 pyrosequencing reveals bacterial diversity of activated sludge from 14 sewage treatment plants. *ISME J.* 2012, 6, 1137–1147.
- [25] Gao P., Xu W., Sontag P., Li X., Xue G., Liu T., Sun W. Correlating microbial community compositions with environmental factors in activated sludge from four full-scale municipal wastewater treatment plants in Shanghai, China. *Appl. Microbiol. Biotech.* 2016, 100, 4663–4673.
- [26] Elbehiry A., Marzouk E., Abdeen E., Al-Dubaib M., Alsayeqh A., Ibrahim M., Hamada M., Alenzi A., Moussa I., Hemeg H.A. Proteomic characterization and discrimination of *Aeromonas* species recovered from meat and water samples with a spotlight on the antimicrobial resistance of *Aeromonas hydrophila*. *Microbiologyopen* 2019, 8, e782.
- [27] Stratev D., Odeyemi O.A. Antimicrobial resistance of *Aeromonas hydrophila* isolated from different food sources: A mini-review. *J. Infect. Public Health.* 2016, 9, 535–544.
- [28] Hesse C., Schulz F., Bull C.T., Shaffer B.T., Yan Q., Shapiro N., Hassan K.A., Varghese N., Elbourne L.D., Paulsen I.T. Genome-based evolutionary history of *Pseudomonas* spp. *Environ. Microbiol.* 2018, 20, 2142–2159.
- [29] Wiklund T. *Pseudomonas anguilliseptica* infection as a threat to wild and farmed fish in the Baltic Sea. *Microbiol. Australia* 2016, 37, 135.
- [30] Girard L., Lood C., Höfte M., Vandamme P., Rokni-Zadeh H., van Noort V., Lavigne R., De Mot R. The ever-expanding *Pseudomonas* genus: Description of 43 new species and partition of the *Pseudomonas putida* group. *Microorganisms* 2021, 9, 1766.
- [31] Jessberger N., Dietrich R., Granum P.E., Märtlbauer E. The *Bacillus cereus* food infection as multifactorial process. *Toxins* 2020, 12, 701.
- [32] Setlow P. Spores of *Bacillus subtilis*: Their resistance to and killing by radiation, heat and chemicals. *J. Appl. Microbiol.* 2006, 101, 514–525.
- [33] Majed R., Faille C., Kallassy M., Gohar M. *Bacillus cereus* biofilms-same, only different. *Front. Microbiol.* 2016, 7, 1054.
- [34] Euser S.M., de Jong S., Bruin J.P., Klapwijk H.P., Brandsema P.S., Reijnen L., Den Boer J.W. Legionnaires' disease associated with a car wash installation. *Lancet* 2013, 382, 2114.
- [35] Liu H., Zhu J., Hu Q., Rao X. *Morganella morganii*, a non-negligent opportunistic pathogen. *Int. J. Infect. Dis.* 2016, 50, 10–17.
- [36] Magda M., Bettoni S., Laabei M., Fairley D., Russo T.A., Riesbeck K., Blom A.M. Clinical isolates of *Acinetobacter* spp. are highly serum resistant despite efficient recognition by the complement system. *Front. Immunol.* 2022, 13, 814193.
- [37] Yao Y., Falgenhauer L., Falgenhauer J., Hauri A.M., Heinmüller P., Domann E., Chakraborty T., Imirzalioglu C. Carbapenem-resistant *Citrobacter* spp. as an emerging concern in the hospital-setting: Results from a genome-based regional surveillance study. *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2021, 11, 744431.
- [38] Liu L., Lan R., Liu L., Wang Y., Zhang Y., Wang Y., Xu J. Antimicrobial resistance and cytotoxicity of *Citrobacter* spp. in Maanshan Anhui Province, China. *Front. Microbiol.* 2017, 8, 1357.

