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

POSTĘPY W TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ 2022

Praca zbiorowa pod redakcją Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego







Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Szczecin 2022

Recenzenci

dr inż. Marcin Bartkowiak, dr inż. Małgorzata Dziecioł, dr hab. inż. Elżbieta Gabruś, prof. dr hab. Marek Gryta, dr hab. inż. Joanna Grzechulska, dr hab. inż. Ewa Janus, dr hab. inż. Marian Kordas, dr hab. inż. Agnieszka Kowalczyk, dr inż. Łukasz Kucharski, dr hab. inż. Ewelina Kusiak-Nejman, prof. dr hab. Urszula Narkiewicz, dr inż. Paula Ossowicz-Rupniewska, dr hab. inż. Rafał Pelka, dr hab. inż. Iwona Pełech, dr hab. inż. Beata Schmid, dr hab. inż. Jacek Soroka, dr hab. inż. Anna Tabero, dr hab. inż. Jolanta Szoplik, dr inż. Aneta Wesołowska, prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska, dr hab. inż. Elwira Wróblewska, dr hab. inż. Magdalena Zdanowicz

Opracowanie redakcyjne Wojciech Markowski

Skład komputerowy Waldemar Jachimczak

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 978-83-7663-352-7

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

SPIS TREŚCI

Badania foulingu membran podczas zatężania słonych ścieków zaolejonych metodą naturalnego odparowania	
Marek GRYTA, Piotr WOŹNIAK	5
Optymalizacja czasu adsorpcji dwustopniowej w adsorberze wsadowym dla układów ciekłych barwnik–drożdże	
Łukasz HERBUT, Elżbieta GABRUŚ	16
Badania rozpoznawcze trójskładnikowego układu tlenków MnO–V2O-–In2O2	
Karolina JAMRÓZ, Monika BOSACKA.	27
Herbicydowe ciecze jonowe z kationem	
1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowym	
Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK, Marta WOJCIESZAK, Zuzanna BARTOSZEWSKA, Michał NIEMCZAK	38
Aktywność antyoksydacyjna liści orzecha włoskiego oraz liści orzecha laskowego	
Zofia KLASZTORNA, Zlata ZIAZIULIA, Łukasz KUCHARSKI, Anna NOWAK, Adam KLIMOWICZ	46
Izolacja olejku eterycznego z rozmarynu (<i>Rosmarinus officinalis</i>) metodą hydrodestylacji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym	
Marek KLEIBER, Małgorzata DZIĘCIOŁ, Magdalena URBALA	56
Zastosowanie fotokatalitycznej aktywacji rodników siarczanowych z wykorzystaniem bromków bizmutylu modyfikowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi do degradacji leków cytostatycznych w środowisku wodnym	
Aneta KOHNKE, Patrycja WILCZEWSKA, Ewa SIEDLECKA, Aleksandra BIELICKA-GIEŁDOŃ	65
Badania kinetyki i równowagi adsorpcji par alkoholu izobutylowego na węglu aktywnym Supersorbon K40	
Krzysztof KOWALSKI, Dorota DOWNAROWICZ, Elżbieta GABRUŚ	77
Fotoutwardzalne powłoki ochronne z polimerów fosforoorganicznych	
Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK	87
Badania weryfikujące równowagi fazowe w stanie stałym w dwuskładnikowym układzie tlenków V₂O₅–Sm₂O₃	
Kamil KWIATKOWSKI, Mateusz PIZ, Elżbieta FILIPEK	98
Synteza i właściwości cieczy jonowych z kationem alkilodimetyloglicyny i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym	
Adriana OLEJNICZAK, Witold STACHOWIAK, Damian Krystian KACZMAREK, Michał NIEMCZAK	111
Porównanie aktywności antyoksydacyjnej alkoholowych ekstraktów z suszonych liści moreli zwyczajnej (<i>Prunus armeniaca</i>) przed i po upływie 18 miesjecy	
Anna PIETRZYK, Daria MAMROCHA, Łukasz KUCHARSKI, Adam KLIMOWICZ	121
Charakterystyka i zastosowanie ekstraktów roślinnych pozyskanych ze skórki pomarańczy Patrycja PRZYBYŁ, Marta WOJCIESZAK, Filip WALKIEWICZ, Damian Krystian KACZMAREK,	
Witold STACHOWIAK, Katarzyna MATERNA.	131

Folie skrobiowe plastyfikowane cieczami głęboko eutektycznymi na bazie kwasu cytrynowego Dorota SKOWROŃSKA, Katarzyna WILPISZEWSKA	140
Estrokwaty amoniowe zbudowane z surowców pochodzenia naturalnego – synteza, analiza spektralna i właściwości	
Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Damian KACZMAREK, Marta WOJCIESZAK, Michał NIEMCZAK	148
Ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych z liści oliwki europejskiej	
Oliwia TOMALA, Patrycja FALBA, Oliwia SKATULSKA, Łukasz KUCHARSKI, Anna NOWAK, Adam KLIMOWICZ	164
Parametry sieci micelarnej wodnych roztworów mieszanin laurylosiarczanu sodu i lauramidopropylohydroksysultainy	
Ewelina WARMBIER, Patrycja WAGNER, Sylwia RÓŻAŃSKA, Jacek RÓŻAŃSKI	173
Fotoreaktywne żywice akrylanowe o niskiej lepkości – otrzymywanie i charakterystyka Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK	182
Badanie zmian potencjału zeta membran ultrafiltracyjnych w procesie oczyszczania ścieków z myjni samochodowej	
Piotr WOŹNIAK	192
Efekty cieplne procesu adsorpcji w kolumnie z nieruchomym złożem	
Kamila ZABIELSKA, Elżbieta GABRUŚ	200

BADANIA FOULINGU MEMBRAN PODCZAS ZATĘŻANIA SŁONYCH ŚCIEKÓW ZAOLEJONYCH METODĄ NATURALNEGO ODPAROWANIA

Marek GRYTA, Piotr WOŹNIAK

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

WSTĘP

Zanieczyszczenia ropopochodne zazwyczaj kojarzą się z katastrofami tankowców, statków i platform wiertniczych powodującymi ogromne rozlewy ropy naftowej niszczącej środowisko morskie. Jednak emisja z tych awarii stanowi tylko 18% zanieczyszczeń olejowych trafiających do środowiska morskiego. Stąd związane z tymi katastrofami przekazy medialne, choć tragiczne w swoim obrazie, nie odzwierciedlają ogromu szkód oraz zagrożeń, jakie wynikają z odprowadzania do środowiska związków ropopochodnych. Większe pod tym względem zagrożenie dla mórz stwarzają odpady eksploatacyjne ze statków (40%) oraz zanieczyszczenia olejowe z gospodarki przemysłowej i komunalnej (42%) [1, 2].

Zanieczyszczenia ropopochodne zawierają wiele związków kancerogennych, stąd dopuszczalne stężenia tych zanieczyszczeń ustalone są na niskim poziomie, rzędu µg/L [3]. Praktycznie należy przyjąć, że ciągła konsumpcja jakichkolwiek ilości takich zanieczyszczeń jest niebezpieczna dla zdrowia. Zagrożenie to potęguje fakt, że produkty ropopochodne (głównie paliwa) są powszechnie stosowane na ogromną skalę, co generuje rozproszoną emisję zanieczyszczeń na całej powierzchni kuli ziemskiej.

Pomimo swoich hydrofobowych właściwości oleje szybko rozprzestrzeniają się w środowisku wodnym, stąd już nawet ich niewielkie emisje zanieczyszczają ogromne ilości wody [4]. Z tego względu ważne jest ujmowanie tych zanieczyszczeń w każdym lokalnym, nawet najmniejszym źródle. W przypadku statków odpady olejowe powstają głównie w maszynowni wskutek przecieków w silnikach, np. w miejscach uszczelnienia tłoków. Wszystkie zanieczyszczenia spływają na spód kadłuba statku, gdzie gromadzą się w komorze nazywanej zęzą. W tym miejscu mieszają się z przeciekającą do statku wodą morską, tworząc tak zwaną wodę zęzową. Jest ona okresowo odprowadzana do morza, przez co obecne w niej związki ropopochodne stanowią zagrożenie dla środowiska morskiego. Aby to ograniczyć, woda zęzowa jest wstępnie oczyszczana na statku, a regulacje prawne (konwencja MARPOL) określają, że zawartość olejów nie może przekraczać 15 mg w litrze odprowadzanej wody [5]. Uzyskany w procesie odolejania koncentrat gromadzony jest na statku, a następnie przekazywany do unieszkodliwiania w oczyszczalniach portowych. W pierwszym etapie koncentrat poddaje się rozdziałowi w odstojnikach, co pozwala wydzielić na powierzchni cieczy fazę olejową [6]. Wstępnie odolejony ściek poddaje się dalszemu oczyszczaniu, najczęściej stosując koagulację i flotację [7, 8]. Do końcowego etapu oczyszczania proponuje się wykorzystanie procesów biologicznych [9].

Utrudnieniem dla zastosowania bioprocesów oprócz toksyczności zanieczyszczeń ropopochodnych jest również obecność soli. W takim przypadku doczyszczenie wody można uzyskać, stosując separację membranową [10, 11]. Rozbudowane układy membranowe pozwalają oczyścić także ścieki toksyczne, jak powstające w ogromnych ilościach zaolejone wody z procesu wydobycia ropy i gazu naturalnego [11–13]. Efektem realizacji separacji membranowej jest uzyskanie czystej wody i koncentratu zanieczyszczeń, w tym przypadku toksycznego. Powstaje więc kolejny problem, jak go unieszkodliwić. Większość proponowanych rozwiązań wymaga maksymalnego zatężenia takich koncentratów, co jest energochłonne, gdyż ich głównym składnikiem jest woda. Ze względu na szkodliwość koncentratów w procesach membranowych rozwijana jest obecnie idea całkowitej eliminacji odprowadzania ciekłych pozostałości do środowiska (ang. *zero liquid discharge*, ZLD) [14]. Połączenie separatorów membranowych z krystalizatorem umożliwia w takim przypadku oczyszczanie wody z wytwarzaniem soli [15]. Ze względu na wysokie stężenie soli nie wszystkie procesy, jak odwrócona osmoza, mogą być stosowane w tym rozwiązaniu.

Do separacji stężonych solanek można wykorzystać proces destylacji membranowej (MD), który zazwyczaj jest stosowany do odsalania wody [14–17]. Wykazano, że proces MD można zastosować do separacji wód zęzowych wstępnie oczyszczonych w procesie ultrafiltracji oraz do zatężania emulsji olejowych [18]. Zalety procesu MD sprawiają, że jest on także proponowany do oczyszczania zaolejonej wody powstającej podczas wydobywania gazu i ropy [13, 19].

W procesie MD przez pory niezwilżonej membrany odparowuje woda, stąd do realizacji przemiany fazowej niezbędne jest dostarczanie dużych ilości energii. Powstała więc realizowana w tej pracy koncepcja modyfikacji procesu MD, w której użyto modułów membranowych z membranami kapilarnymi bez obudowy zewnętrznej. W tym przypadku woda odparowuje z powierzchni membran, a energia niezbędna do odparowania wody pobierana jest z otaczającego membrany powietrza, które ogrzewa słońce. Jest więc to wariant zbliżony do występującego w przyrodzie odparowania naturalnego. W poprzedniej pracy wykazano, że takie rozwiązanie z użyciem przedmuchu powietrza przez komory, w których rozwieszono wiązki membran kapilarnych, pozwala uzyskać relatywnie wysoką wydajność przy niewielkim zużyciu energii [20].

Do realizacji procesu odparowania membranowego konieczne jest zastosowanie porowatych hydrofobowych membran. Takie membrany najczęściej wytwarzane są z silnie hydrofobowych polimerów, jak polipropylen (PP), politetrafluoroetylen (PTFE) oraz polifluorek winylidenu (PVDF) [17–22]. Obecne w wodach zęzowych i innych ściekach oleje oraz związki powierzchniowo czynne mogą powodować zwilżanie membran hydrofobowych. Jednakże w ostatnich latach publikowano prace prezentujące zmodyfikowane membrany do procesu MD odporne na zwilżanie przez takie substancje [23]. Dobrą odporność na taki skład ścieków wykazują także membrany wykonane z polipropylenu [18], co wynika z faktu, że na ich powierzchni powstają liczne grupy hydrofilowe [24]. Ponadto oprócz adsorpcji olejów hydrofobowość membran sprzyja zanieczyszczaniu ich powierzchni (fouling) także przez wiele innych związków obecnych w nadawie, co zmniejsza wydajność procesu. Dla określenia intensywności zjawiska zanieczyszczania membran w procesie odparowania naturalnego przeprowadzono długoterminowe badania zatężania ścieków zaolejonych.

METODYKA BADAŃ

Badania odparowania membranowego prowadzono w instalacji schematycznie przedstawionej na rysunku 1.

Nie tylko rodzaj polimeru, ale także morfologia powierzchni membran (jak porowatość powierzchniowa) może wpływać na intensywność foulingu. Z tego względu, dla porównania, do badań użyto dwóch rodzajów kapilarnych membran polipropylenowych: Accurel PP S6/2 (Membrana GmbH, Niemcy) oraz K1800 produkcji krajowej (PolyMem, Warszawa). Obydwie membrany miały średnicę wewnętrzną 1,8 mm, ściankę o grubości 0,4 mm, porowatość ok. 70% i średni rozmiar porów 0,2 µm. Moduły membranowe uzyskano, wklejając końce trzech membran w rurki szklane o średnicy 5 mm. Czynna długość membran wynosiła 120 cm, co pozwoliło uzyskać ok. 200 cm² wewnętrznej powierzchni roboczej. Moduły pracowały w pozycji pionowej. Nadawa była tłoczona pompą perystaltyczną (200 ± 5 mL/min) od dołu do góry modułu, skąd powracała do zbiornika nadawy. Badania prowadzono



Rys. 1. Instalacja doświadczalna: 1 – moduł membranowy, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – zbiornik nadawy, 4 – termostat, T – termometr

bez ogrzewania nadawy i wówczas temperatura cieczy w zbiorniku wynikała z temperatury oraz wilgotności powietrza otaczającego membrany. Dodatkowo przeprowadzono także badania, ogrzewając nadawę do temperatury 30, 40 i 50°C.

Dla wyznaczenia maksymalnej wydajności procesu jako nadawę zastosowano wodę destylowaną. Do badań foulingu użyto roztworu wzorcowego o zasoleniu wody bałtyckiej (6 g/L) zawierającego 50 mg/L zdyspergowanego oleju maszynowego (pobranego z zęzy statku) oraz rzeczywistego ścieku pobranego z oczyszczalni portowej. Ściek miał zabarwienie brunatne i dość szybko opadająca zawiesinę, którą odfiltrowano na sączku bibułowym. Uzyskany roztwór zwierał 28 mg/L oleju i miał przewodnictwo 11,9 mS/cm, wynikające głównie z obecności NaCl, co podobnie jak w poprzednich badaniach [25] wykazały analizy metodą chromatografii jonowej.

Do pomiarów stężenia oleju zastosowano analizator zawartości oleju OCMA 500 (Horiba, Japonia). Aparat po automatycznej ekstrakcji oleju z próbki wodnej rozpuszczalnikiem S316 (Horiba) wykonuje analizę metodą podczerwieni.

Do pomiarów parametrów powietrza, jak temperatura (*Tp*) oraz wilgotność względna (*RH*), zastosowano elektroniczny higrometr AZ8829 (AZ-Instruments, Polska) współpracujący z oprogramowaniem TRLOG v.3.4.

Instalacja badawcza pracowała w sposób ciągły, a pomiary wydajności wykonywano jeden raz dziennie. Każdy moduł posiadał swój oddzielny obieg cieczy, co pozwalało obliczyć jego wydajność na podstawie ubytku masy nadawy. W przypadku badań z dodatkowym ogrzewaniem nadawy ogrzewanie zbiorników wyłączano na weekend.

Do badania morfologii membran oraz składu osadów powstających na ich powierzchni zastosowano mikroskopię skaningową (SEM) połączoną z mikroanalizą rentgenowską (SEM-EDS).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wpływ parametrów procesu na wydajność odparowania

Siłą napędową transportu masy przez membranę w odparowaniu membranowym jest różnica prężności pary wyznaczana pomiędzy powierzchnią odparowania a powietrzem otaczającym membrany [20]. Pierwsza wartość prężności zależy od temperatury i składu roztworu przy powierzchni membrany, natomiast druga głównie od warunków pogodowych. Prezentowane badania prowadzono przez kilka

miesięcy, co pozwoliło zauważyć wpływ zmian pogody, jak opady deszczu czy upalne i suche okresy, na uzyskiwane wyniki.

Na rysunku 2 przedstawiono, jak temperatura nadawy wpływa na wielkość strumienia parującej wody, przy w miarę stałych parametrach powietrza (Tp, RH). Dla temperatury 22°C wydajność procesu wynosiła ok. 0,5 L/m²h. Podwyższenie temperatury nadawy do 30°C dało niewielki wzrost strumienia permeatu, którego znacznie większe przyrosty odnotowano dla wyższych temperatur. Dla temperatury 50°C uzyskano wartość 1,85 L/m²h. Taki przebieg zmian wynika z faktu, że liniowy wzrost temperatury powoduje wykładniczy wzrost prężności pary [26]. Ten rodzaj zależności daje niewielki przyrost wydajności dla niższych temperatur nadawy. W efekcie, pomimo nastania upalnych dni, wzrost temperatury ry nadawy do 27°C, przy podobnej wartości RH, nie spowodował znacznego zwiększenia strumienia permeatu.

Przedstawione na rysunku 2 dwie pierwsze wartości temperatury nadawy uzyskano bez jej ogrzewania, czyli całe ciepło pobierane z powietrza było zużywane na odparowanie wody [20]. W rezultacie temperatura nadawy wzdłuż całej długości modułu nie ulega zmianie. Jest to istotna zaleta wynikająca z ogrzewania membran otaczającym powietrzem (także podgrzewanym). Natomiast dla temperatury 30–50°C nadawę dogrzewano termostatem, co zmieniło warunki wymiany ciepła w instalacji. W tym przypadku temperatura nadawy była wyższa od temperatury powietrza, co powoduje, że część ciepła z nadawy jest tracona wskutek przewodzenia przez membranę do otoczenia [27]. Straty ciepła wzrastają wraz ze wzrostem temperatury nadawy. Ponieważ energia na odparowanie jest pobierana z nadawy, jej temperatura, podobnie jak i lokalny strumień permeatu, maleje wzdłuż modułu. Można to ograniczyć, zwiększając prędkość przepływu nadawy [20].

Zdecydowanie większy wpływ na wydajność procesu miały zmiany wilgotności względnej powietrza. Wyniki przedstawione na rysunku 3 uzyskano, realizując proces bez dodatkowego ogrzewania nadawy. W tym przypadku zarówno temperatura równowagowa nadawy, jak i maksymalna ilość pary, jaką może przyjąć powietrze, zależy od jego temperatury. Ponieważ jak wykazano niskie wartości temperatury nadawy miały niewielki wpływ na wydajność procesu (rys. 2), obserwowane zmiany wydajności można przypisać zmianom prężności pary w powietrzu, które w tych warunkach decydują o wielkości siły napędowej transportu masy.



Rys. 2. Wpływ temperatury nadawy na wielkość uzyskiwanego strumienia permeatu. Nadawa: woda destylowana. Parametry powietrza: temperatura 23 ± 1°C, wilgotność względna 33 ± 1%. Membrany Accurel PP S6/2 (oznaczenie S6) oraz membrany K1800 (oznaczenie K18)



Rys. 3. Wpływ wilgotności względnej (RH) powietrza na wielkość uzyskiwanego strumienia w procesie odparowania naturalnego. Membrany Accurel PP S6/2 (oznaczenie S6) oraz K1800 (oznaczenie K18)



Rys. 4. Obrazy SEM membrany Accurel PP S6/2: A) przekrój ścianki, B) powierzchnia ścianki oraz membrany K1800, C) przekrój ścianki, D) powierzchnia ścianki. Powiększenie 5000x

Przedstawione na rysunku 3 wyniki uzyskano podczas badań w okresie letnim, przy temperaturze powietrza 23–24°C. W okresach suchych uzyskiwano strumień permeatu na poziomie 1,2 L/m²h. Opady deszczu powodowały wzrost wilgotności powietrza i w efekcie dwukrotny spadek wydajności procesu. Największy spadek strumienia permeatu odnotowano przy wzroście RH z 30% do 40%. Dalszy wzrost wartości RH nie spowodował już tak znacznego spadku wydajności, chociaż teoretycznie wpływ ten powinien być zbliżony do liniowego. Najprawdopodobniej wynika to ze stabilizacji stężenia pary w fazie gazowej wypełniającej pory membran oraz warstwę przymembranową (polaryzacja stężeniowa). Przedstawione badania realizowano bez wymuszonego przepływu powietrza, co zwiększa wpływ polaryzacji stężeniowej na szybkość odparowania. Jak wykazano w poprzedniej pracy, wymuszenie przepływu powietrza przez zastosowanie wentylatorów pozwala ograniczyć i znacznie zwiększyć wydajność procesu odparowania wody z powierzchni membran [20].

W każdym z badanych przypadków nieznacznie mniejszą wydajność uzyskano dla membran K1800. Przyczynę tego wyjaśniły badania SEM struktury użytych membran. Obydwa rodzaje membran charakteryzowały się strukturą gąbczastą, ale pory wewnątrz ścianki membrany Accurel PP S6/2 miały większe rozmiary (rys. 4 A) od porów obserwowanych w ściance membrany K1800 (rys. 4C). Podobną zależność stwierdzono dla porów na powierzchni tych membran (rys. 4B i D).

Badane membrany są produkowane dla procesu mikrofiltracji (MF), stąd deklarowana przez producentów wielkość porów (0,2 μm) oznacza wielkość najmniejszych cząstek zatrzymywanych w procesie MF. W przypadku membran gąbczastych są to rozmiary otworów łączących sąsiadujące pory. W przypadku separacji w fazie gazowej o oporach transportu decyduje wielkość drogi swobodnej dyfundujących przez membranę cząsteczek. Z tego względu zwiększenie rozmiarów porów ułatwia przepływ pary i w efekcie wzrasta wydajność odparowania przez membranę [27].

Zatężanie emulsji olejowej

Adsorpcja kropel oleju na powierzchni membran blokuje dostęp do powierzchni odparowania, stąd efektem tego zjawiska jest postępujący spadek strumienia permeatu [23–25]. Intensywność tego zjawiska w procesie odparowania membranowego zbadano, zatężając roztwór NaCl zanieczyszczony emulsją oleju maszynowego. Podczas badań systematycznie analizowano stężenie oleju i jego ubytki uzupełniano, dozując do nadawy koncentrat emulsji. Otrzymane wyniki badań odparowania przedstawiono na rysunku 5.

Zatężanie zaolejonego roztworu NaCl prowadzono w okresie letnim, przy relatywnie wysokiej wartości wilgotności powietrza (RH 45–60%). Przez pierwsze 200 h pomiarów (rys. 5) przy wilgotności 50% strumień ustalił się na poziomie zbliżonym do uzyskiwanego w podobnych warunkach dla wody destylowanej (rys. 3). Taki wynik wskazuje, że obecność niewielkiej ilości oleju w nadawie nie ograniczała w istotny sposób szybkości odparowania wody. Po 400 h procesu wydajność była nieznacznie mniejsza, co wskazywało na niewielki fouling, zwłaszcza membrany K1800. Jak wykazały badania SEM (rys. 4), struktura powierzchni tej membrany była bardziej zwarta, co mogło sprzyjać jej blokowaniu przez osiadające krople oleju.

Wraz ze wzrostem strumienia permeatu wzrasta stężenie substancji zatrzymywanych w warstwie przymembranowej (polaryzacja stężeniowa), co może zwiększyć intensywność powstawania osadów na powierzchni membran [28]. Z tego względu w drugim etapie badań zwiększono temperaturę nadawy do 40°C, co spowodowało wzrost strumienia permeatu do 1,1 L/m²h (rys. 6). Ze względów bezpieczeństwa ogrzewanie wyłączano na weekend, co spowodowało zmniejszenie wydajności i średni strumień w tym okresie wynosił ok. 0,3 L/m²h. Jest to wartość niższa od poprzedniej (rys. 5 – 0,45 L/m²h) co potwierdza, że fouling wzrasta wraz ze wzrostem strumienia. Po 800 h badań wydajność procesu była mniejsza o ok. 15–20% w stosunku do wartości uzyskiwanych na początku testu. Obserwowany



Rys. 5. Zmiany strumienia permeatu w zależności od wartości temperatury powietrza (Tp) i jego wilgotności względnej (RH) podczas zatężania nadawy zawierającej emulsję oleju w wodzie (50 ± 5 mg/L) oraz NaCl (6 g/L). Nadawa bez dodatkowego ogrzewania – odparowanie naturalne



Rys. 6. Zmiany strumienia permeatu w zależności od temperatury powietrza i jego wilgotności względnej (RH) podczas zatężania nadawy zawierającej emulsję oleju w wodzie (50 ± 5 mg/L) oraz NaCl (6 g/L). Nadawa dodatkowo ogrzewana do temperatury 40°C (górne wyniki na poziomie 1 L/m²h)

spadek wartości strumienia permeatu ustabilizował się już po ok. 500 h badań. Wynika z tego, że dla określonego składu nadawy w danych warunkach przepływu (lepkość, siły ścinania) ilość zanieczyszczeń na powierzchni membran także się stabilizuje.

Zatężanie ścieków zaolejonych

Woda morska oprócz NaCl zawiera także inne składniki, jak wodorowęglany i siarczany, stąd będą one obecne w wodzie zęzowej. Ich obecność podczas destylacji membranowej spowodowała powstanie na powierzchni membran licznych osadów, zawierających głównie węglan i siarczan wapnia [25].



Rys. 7. Wpływ temperatury nadawy i parametrów powietrza na wydajność odparowania ze ścieków (woda zęzowa). Początkowa zawartość oleju 28 ± 1 mg/L. Nadawa ogrzewana: przez pierwsze 200 h do 40°C, następnie do 30°C

Z tego względu, aby określić rzeczywiste zagrożenie foulingiem, w ostatnim etapie badań procesu odparowania membranowego jako nadawy użyto rzeczywistych ścieków pobranych z oczyszczalni portowej. Proces realizowano dla dwóch temperatur nadawy, 40 i 30°C, a uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 7.

Zatężanie wody zęzowej (6 L) rozpoczęto od temperatury 40°C, uzyskując znaczną różnicę wydajności pomiędzy badanymi membranami. Dla membrany Accurel PP S6/2 uzyskano początkowy strumień 1,4 L/m²h, który w ciągu 100 h procesu zmniejszył się do 1,2 L/m²h (rys. 7). Wydajność dla membrany K1800 była poniżej 1,2 L/m²h, ale prawie się nie zmieniła w tym okresie. W trakcie kolejnych godzin zatężania wydajność obu membran znacznie się zmniejszyła, zwłaszcza po 100 h procesu, gdy nadawę zatężono o ponad 50%. W trakcie prowadzonego procesu (40°C) objętość nadawy zredukowano prawie 5 razy, uzyskując końcową wartości strumienia permeatu ok. 0,9 L/m²h.

Obserwowany znaczny spadek wydajności procesu wskazywał, że na powierzchni membran powstały osady, co potwierdziły późniejsze badania SEM (rys. 8). Z badań procesu MD wynika, że wytrącanie osadów mineralnych można ograniczyć, zmniejszając temperaturę nadawy [29]. W związku z tym w następnym etapie temperaturę nadawy zmniejszono do 30°C i badania kontynuowano dla nowej porcji ścieków (rys. 7, od 200 h). W rezultacie obserwowano mniejsze spadki wydajności, a zmiany strumienia permeatu były bardziej zależne od zmian wilgotności powietrza. Taki wynik potwierdza, że zmniejszenie temperatury nadawy do 30°C ograniczyło intensywność powstawania osadów. W rezultacie fouling nie powodował tak znacznego narastania oporów transportu masy, jak to miało miejsce dla 40°C, stąd na wydajność procesu w większym stopniu wpływ miały warunki jego realizacji, głównie wilgotność powietrza.

Obserwacje SEM pokazały, że powierzchnie obu rodzajów membran pokrywała duża ilość osadów (rys. 8). Badania SEM-EDS wykazały, że oprócz węgla w osadzie dominował Ca oraz O. Taki wynik wskazuje, że utworzone osady zawierały głównie węglan wapnia. Struktura osadu była porowata, co umożliwiało dostęp nadawy do powierzchni membrany. W rezultacie spadki wydajności nie były aż tak znaczne, mimo że osad zwiększa opory transportu masy. Ponadto osad powstały na powierzchni membran K1800 był zdecydowanie drobniejszy od wytrąconego na powierzchni membran Accurel PP S6/2. Naj-



Rys. 8. Obraz SEM membran pokrytych osadem powstałym podczas odparowywania wody zęzowej. A) membrana Accurel PP S6/2, B) membrana K1800. Powiększenie 5000x

prawdopodobniej wpływ na to miała większa wydajność membran S6, co powodując większą polaryzację stężeniową, sprzyjało także powstawaniu większej ilości osadu. Powstawanie wykrytych osadów wymusza konieczność okresowego czyszczenia instalacji. Zanurzenie membran w 3-procentowym roztworze HCl spowodowało wydzielenie znacznych ilości gazu. W poprzednich badaniach procesu MD wielokrotnie wykazano, że użycie rozcieńczonego kwasu pozwala skutecznie usunąć osady węglanów z powierzchni membran [25].

WNIOSKI

Przeprowadzone badania długoterminowe odparowania membranowego potwierdziły, że kapilarne membrany polipropylenowe można z powodzeniem wykorzystywać do zatężania słonych roztworów zanieczyszczonych olejami.

Zanieczyszczenia olejowe na poziomie zbliżonym do ich zawartości w wodach zęzowych (50 mg/L) nie spowodowały znacznego foulingu membran i w efekcie spadek wydajności podczas zatężania roztworów NaCl był niewielki. Wskazuje to, że związki ropopochodne nie powinny istotnie ograniczać zastosowania odparowania membranowego do zatężania roztworów dobrze rozpuszczalnych soli.

Podczas zatężania rzeczywistych ścieków zaolejonych (wody zęzowe) stwierdzono powstawanie na powierzchni membran znacznych ilości osadów węglanu wapnia, zwłaszcza dla stopnia zatężenia powyżej 50%. Ilość powstających osadów znacznie zmniejszono, obniżając temperaturę nadawy z 40 do 30°C. Uzyskany wynik wskazuje, że uzyskiwanie stężonych koncentratów wymagać będzie stosowania cyklicznego mycia membran.

PODZIĘKOWANIE

Praca wykonana w ramach projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki nr 2018/29/B/ST8/00942

LITERATURA

- [1] Fabisiak J. Zagrożenia ekologiczne Bałtyku związane z zanieczyszczeniami chemicznymi węglowodory. Zesz. Nauk. Akad. Mar. Wojennej 2008,49(3), 7–28.
- [2] Magnusson K., Jalkanen J.P., Johansson L., Smailys V., Telemo P., Winnes H. Risk assessment of bilge water discharges in two Baltic shipping lanes. Mar. Pollut. Bull. 2017, 126, 575–584.
- [3] Włodarczyk-Makuła M. Zagrożenie zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami ropopochodnymi. LAB Środowisko 2021, 1, 12–16.
- [4] Leahy J.G., Colwell R.R. Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. Microbiol. Rev. 1990, 54, 305–315.
- [5] Gutteter-Grudziński J.M. Nowe sposoby oczyszczania wód odpadowych zęzowych na statkach i platformach wydobywczych. Górnictwo i Geoinżynieria 2011, 35, 145–154.
- [6] Blacho M., Krefft J. Zarządzanie gospodarką wód zęzowych na współczesnych statkach towarowych z napędem spalinowym. Zesz. Nauk. Akad. Mor. Szczec. 2009, 17, 9–13.
- [7] Bilgili M.S., Ince M., Tari G.T., Adar E., Balahorli V., Yildiz S. Batch and continuous treatability of oily wastewaters from port waste reception facilities: A pilot scale study. J. Electroanal. Chem. 2016, 760, 119–126.
- [8] Jamaly S., Giwa A., Hasan S.W. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. J. Environ. Sci. 2015, 37, 15–30.
- [9] Sun Ch., Leiknes T.O., Weitzenbck J., Thorstensen B. The effect of bilge water on a Biofilm–MBR process in an integrated shipboard wastewater treatment system. Desalination 2009, 236, 56–64.
- [10] Salahi A., Mohammadi T. Experimental investigation of oily wastewater treatment using combined membrane systems. Water Sci. Technol. 2010, 62, 245–255.
- [11] Ikhsan S.N.W., Yusof N., Aziz F., Misdan N. A review of oilfield wastewater treatment using membrane filtration over conventional technology. Malaysian J. Anal. Sci. 2017, 21, 643–658.
- [12] Piemonte V., Prisciandaro M., Mascis L., Di Paola L., Barba D. Reverse osmosis membranes for treatment of produced water: a process analysis. Des. Water Treat. 2015, 55, 565–574.
- [13] Tavakkoli S., Lokare O.R., Vidic R.D., Khanna V. A techno-economic assessment of membrane distillation for treatment of Marcellus shale produced water. Desalination 2017, 416, 24–34.
- [14] Boukhriss M., Khemili S., Hamida M.B., Bacha H.B. Simulation and experimental study of an AGMD membrane distillation pilot for the desalination of seawater or brackish water with zero liquid discharged. Heat Mass Transfer 2018, 54, 3521–3531.
- [15] Pramanik B.K., Thangavadivel K., Shu L., Jegatheesan V. A critical review of membrane crystallization for the purification of water and recovery of minerals. Rev Environ. Sci. Biotechnol. 2016, 15, 411–439.
- [16] Camacho L.M., Dumée L., Zhang J., Li J., Duke M., Gomez J., Gray S. Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications. Water 2013, 5, 94–196.
- [17] Thomas N., Mavukkandy M.O., Loutatidou S., Arafat H.A. Membrane distillation research & implementation: lessons from the past five decades. Sep. Purif. Technol. 2017, 189, 108–127.
- [18] Gryta M., Karakulski K., Morawski A.W. Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD. Wat. Res. 2001, 35, 3665–3669.
- [19] Macedonio F., Ali A., Poerio T., El-Sayed E., Drioli E. Abdel-Jawad M. Direct contact membrane distillation for treatment of oilfield produced water. Sep. Purif. Technol. 2014, 126, 69–81.
- [20] Gryta M. The application of open capillary modules for sweeping gas membrane distillation. Energies 2022, 15, 1454.
- [21] Wang P., Chung T.S. Recent advances in membrane distillation processes: membrane development, configuration design and application exploring. J. Membr. Sci. 2015, 474, 39–56.
- [22] Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N. Membrane distillation: a comprehensive review. Desalination 2012, 287, 2–18.
- [23] An X., Liu Z., Hu Y. Amphiphobic surface modification of electrospun nanofibrous membranes for anti-wetting performance in membrane distillation. Desalination, 2018, 432, 23–31.
- [24] Gryta M. Resistance of polypropylene membrane to oil fouling during membrane distillation. Membranes 2021, 11, 552.

- [25] Gryta M. Bilge water separation by membrane distillation. Sep. Purif. Technol. 2020, 237, 116332.
- [26] Luo A., Lior N. Study of advancement to higher temperature membrane distillation. Desalination 2017, 419, 88–100.
- [27] Deshmukh A., Elimelech M. Understanding the impact of membrane properties and transport phenomena on the energetic performance of membrane distillation desalination. J. Membr. Sci. 2017, 539, 458–474.
- [28] Zhang B., Yu S., Zhu Y., Shen Y., Gao X., Shi W., Tay J.H. Adsorption mechanisms of crude oil onto polytetrafluoroethylene membrane: Kinetics and isotherm, and strategies for adsorption fouling control. Sep. Purif. Technol. 2020, 235, 116212.
- [29] Duong H.C., Gray S., Duke M., Cath T.Y. Nghiem L.D. Scaling control during membrane distillation of coal seam gas reverse osmosis brine. J. Membr. Sci. 2015, 493, 673–682.

OPTYMALIZACJA CZASU ADSORPCJI DWUSTOPNIOWEJ W ADSORBERZE WSADOWYM DLA UKŁADÓW CIEKŁYCH BARWNIK-DROŻDŻE

Łukasz HERBUT, Elżbieta GABRUŚ

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

WSTĘP

Wraz ze wzrostem świadomości społecznej i zaostrzaniem standardów dotyczących jakości wody rośnie zapotrzebowanie na wydajne i selektywne metody jej oczyszczania. Zanieczyszczenia wody pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych, jak i cywilizacyjnych, a ich właściwości wpływają na możliwość wyboru i zastosowania odpowiednich metod oczyszczania. Wśród zanieczyszczeń wody ważną grupą są barwniki, których obecność stanowi problem dla organizmów żyjących w środowisku wodnym. Obecnie znanych jest co najmniej 10 tys. barwników i pigmentów stosowanych zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwach domowych. Roczna produkcja związków barwnych jest szacowana na ok. 700 tys. ton, z czego ok. 10–15% trafia jako ścieki do zbiorników wodnych i rzek [1]. Znaczna część barwników i pigmentów jest łatwo rozpuszczalna w wodzie, a ich część jest toksyczna dla organizmów żywych. Ponadto zabarwienie wód ogranicza natężenie promieni słonecznych docierających na odpowiednie głębokości, a sama obecność dodatkowych zanieczyszczeń zaburza gospodarkę tlenową hydrosfery.

Sposoby oczyszczania wody z zanieczyszczeń barwnych dzielą się na techniki degradacji związków chemicznych i metody separacyjne [2]. Metody degradacyjne prowadzą do uzyskania innych związków chemicznych w wyniku reakcji chemicznej. Zalicza się do nich m.in. zaawansowany proces utleniania, degradację mikrobiologiczną i enzymatyczną, degradację katalityczną oraz techniki elektrochemiczne [3]. W skali przemysłowej preferuje się metody separacyjne, ponieważ cechują się one relatywnie niższymi kosztami oraz nie prowadzą do generowania zanieczyszczeń wtórnych.

Separacyjne metody oczyszczania polegają na oddzieleniu zanieczyszczenia za pomocą technik fizycznych i umożliwiają efektywną dekoloryzację wody. Zalicza się do nich m.in. adsorpcję, nanofiltrację oraz koagulację [4]. Nanofiltracja jest fizycznym procesem separacji, w którym możliwe jest zatrzymywanie za pomocą membrany cząstek o wymiarach nawet jednego nanometra oraz większych, a siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany [5]. Koagulacja polega na łączeniu się drobno rozproszonych cząstek w większe agregaty. Następnie prowadzi się oddzielanie czystej wody od zanieczyszczeń za pomocą sedymentacji lub procesów filtracyjnych [6]. Adsorpcja jest procesem, w którym rozdział polega na akumulacji substancji rozpuszczonej w wodzie (adsorptyw) na powierzchni i w porach ciała stałego (adsorbent) [7]. Substancja w fazie zaadsorbowanej nazywana jest adsorbatem i może być usunięta z adsorbentu podczas desorpcji, która jest procesem odwrotnym. Efektywność metody adsorpcyjnej zależy przede wszystkim od doboru odpowiedniego adsorbentu do usuwania danego adsorptywu, a także od sposobu prowadzenia procesu (adsorber wsadowy lub przepływowy) oraz warunków operacyjnych takich jak temperatura, stężenie czy natężenie przepływu strumienia [8].

Badania wstępne adsorpcji zazwyczaj prowadzi się w aparatach wsadowych, gdzie wyznacza się równowagę i kinetykę procesu [9]. Wyniki doświadczeń dostarczają kluczowych informacji o pojemności adsorpcyjnej wybranego adsorbentu oraz o szybkości procesu, co jest istotne za względu na określenie niezbędnego czasu kontaktu zanieczyszczonej wody z adsorbentem. Adsorbery wsadowe są to aparaty zbiornikowe, w których proces adsorpcji przebiega okresowo. Są stosowane, gdy ilość zanieczyszczonego roztworu jest zbyt mała lub wytwarzana nieregularnie, aby zastosować aparat przepływowy kolumnowy. Zbiorniki są napełniane danym roztworem oraz adsorbentem i żadne inne substancje nie są odprowadzane ani dodawane podczas trwania procesu. W okresowym trybie pracy adsorbent musi być wymieniany według zoptymalizowanych odstępów czasowych. Opis matematyczny procesu adsorpcji zachodzącego w adsorberach wsadowych należy rozpocząć od przeprowadzenia badań eksperymentalnych i uzyskania danych równowagowych i kinetycznych adsorpcji. Pierwszym krokiem w projektowaniu i optymalizacji takiego procesu jest wyznaczenie najlepszego modelu kine-tycznego oraz izotermy adsorpcji [9].

Celem niniejszej pracy jest opracowanie metodyki projektowania adsorbera wsadowego dla ciekłych układów adsorpcyjnych barwnik–drożdże w oparciu na doświadczalnych i modelowych danych równowagowych i kinetycznych. Pofermentacyjna biomasa drożdży z rodzaju Saccharomyces to jeden z głównych produktów ubocznych zakładów branży piwowarskiej. Obecne odpadowe drożdże pofermentacyjne wykorzystywane są tylko jako dodatek do pasz dla zwierząt hodowlanych, mogą jednak potencjalnie stanowić adsorbent do usuwania ze ścieków zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie oraz substancje barwne [10].

BADANIA DOŚWIADCZALNE

Przedmiotem badań było adsorpcyjne usuwanie barwników: Azorubiny Red (C.I. 14720) w zakresie stężeń 51–504 mg/L oraz Remazolu Brilliant Blue R (C.I. 61200) w zakresie stężeń 128–913 mg/L z roztworów wodnych za pomocą drożdży Saccharomyces cerevisiae (producent Sigma). Naważki barwników w zakresie od 0,025 do 0,185 g odmierzono z dokładnością 0,001 g i rozpuszczono w zdemineralizowanej wodzie w kolbach miarowych o pojemności 200 ml, uzyskując roztwory o zróżnicowanym stężeniu początkowym. Kolby zostały szczelnie zamknięte i umieszczone na platformie w wytrząsarce z łaźnią wodna (water bath shaker type 357, Elpin+) w temperaturze 21°C bez zmiany pH roztworu przy ustawieniach urządzenia (amplituda 4, częstotliwość 200 RPM). Modelowe roztwory przygotowywano na bazie suchych, sproszkowanych drożdży w celu uzyskania powtarzalnych wyników badań. Adsorbent w ilości 3 g wsypano do roztworów i od tego momentu odmierzono ustalone odstępy czasowe, w których pobierano próbki zawiesiny z kolb stożkowych za pomocą pipety automatycznej. Pobierane próbki zawiesiny o objętości 4,6 ml poddano procesowi rozdzielania w wirówce (Hettich EBA 220) w celu otrzymania klarownego roztworu wodnego barwnika (liczba obrotów 5000 RPM). Po odwirowaniu drożdży pobrano pipetą automatyczną próbki po 2,5 ml cieczy klarownej znad osadu znajdującego się na dnie probówek. Próbki cieczy klarownych otrzymanych w kolejnych punktach czasowych poddano analizie spektrofotometrycznej (spektrofotometr Shimadzu UV mini 1240), a wartości stężeń określono przez pomiar absorbancji i odczyt z wcześniej opracowanej krzywej kalibracyjnej przy długości fali 512 nm dla azorubiny oraz 592 nm dla remazolu.

Badania adsorpcji były prowadzone do momentu braku zmian stężenia w kolejnych punktach czasowych, co świadczyło o osiągnięciu stanu równowagi. Wynikami badań były uzyskane dane równowagowe i kinetyczne badanego procesu adsorpcji otrzymane dla każdego układu adsorpcyjnego (kolby pomiarowej).

W badaniach nad procesem adsorpcji operuje się pojęciami stężeń w fazie ciekłej *C* i stałej *q*. Stężenie *C* = m/V oznacza, jaka masa barwnika *m* znajduje się w objętości roztworu V. Wielkość adsorpcji *q* oznacza ilość zaadsorbowanego barwnika w masie adsorbentu *M* i określano ją dla każdego pomiaru w czasie *t* z bilansu masy $q_t = (C_0 - C_t)V/M$, gdzie: C_0 i C_t oznaczały odpowiednio stężenia początkowe i bieżące, a *V* jest objętością roztworu.

RÓWNOWAGA ADSORPCJI

Doświadczalne wyniki równowagowe opisano za pomocą równań wybranych izoterm adsorpcji: Freundlicha [11], Langmuira [11] oraz Totha [12]. Parametry równań izoterm obliczono metodą estymacji nieliniowej z zastosowaniem programu Statistica, a jakość dopasowania oceniono za pomocą średniego błędu względnego δ odniesionego do danych eksperymentalnych:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{q_{exp_i} - q_{calc_i}}{q_{exp_i}} \right| \cdot 100$$
 (1)

Równania izoterm oraz wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Izoterma	Parametr	Azorubina Red	Remazol Brilliant Blue R
Freundlich	<i>K</i> _F [L/mg]	2,8359	6,59231
$a = K_F C_o^{\frac{1}{n_F}}$	n _F [–]	0,4262	3,8105
-1 $-r$ $-\epsilon$	δ, %	19,26	9,29
Langmuir	<i>q_m</i> [mg/g]	27,10756	30,4365
$a = \frac{q_m b C_e}{1 - \frac{1}{2}}$	<i>b</i> [L/mg]	0,03152	0,04998
q 1 + bC _e	δ, %	3,43	8,67
Toth	q_{τ} [mg/g]	19,2370	41,2955
$q = \frac{q_T \cdot C_e}{1}$	K₀[(mg/L)⁵]	26,2353	2,4723
$(K_0 + C_e^{S})^{\frac{1}{S}}$	s [—]	1,0658	0,4644
	δ, %	4,11	12,49

Tabela 1. Zestawienie parametrów izoterm adsorpcji barwników na drożdżach

Najmniejszy błąd dopasowania (8,67% dla remazolu oraz 3,43% dla azorubiny) do danych eksperymentalnych otrzymano dla modelu izotermy Langmuira. Izotermy doświadczalne i modelowe dla obu układów adsorpcyjnych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Izotermy adsorpcji Azorubiny Red i Remazolu Brilliant Blue R z wody na drożdżach w temperaturze 21°C

WSPÓŁCZYNNIK SEPARACJI

Na podstawie danych równowagowych wyznaczono eksperymentalne współczynniki separacji barwników (rys. 2), które posłużyły do oceny efektywności procesu adsorpcji. Efektywność procesu adsorpcji w odniesieniu do stopnia oczyszczenia roztworu oceniono na podstawie analizy stopnia separacji *R*, który jest definiowany zgodnie z równaniem:



Rys. 2. Zależność współczynnika separacji *R* od stężenia początkowego barwników

Obliczone współczynniki separacji *R* zostały wyznaczone dla wszystkich stężeń początkowych roztworu z zakresu od 51 do 503 mg/L. Współczynnik separacji osiąga największe wartości dla małych stężeń początkowych fazy ciekłej, natomiast dla wysokich stężeń początkowych fazy ciekłej stopniowo maleje. Najwyższy współczynnik separacji otrzymano dla stężenia początkowego 51 mg/L – wyniósł 92,5%. Wyznaczono współczynniki separacji Remazolu Brilliant Blue R dla badanych stężeń w zakresie od 126 do 913 mg/L. Wysokie współczynniki separacji (>90%) uzyskano dla stężeń początkowych z zakresu od 128 do 306 mg/L. Dla wyższych stężeń współczynnik separacji znacznie spada, co ukazuje malejącą efektywność procesu adsorpcji. Najwyższy współczynnik separacji równy 95% otrzymano dla stężenia początkowego 128 mg/L.

KINETYKA ADSORPCJI

Żeby opisać proces wymiany masy z roztworu do adsorbentu, ważne jest poznanie charakterystyki oporów transportu masy, które determinują czas wymagany na osiągnięcie stanu równowagi. Charakterystyka postępu adsorpcji w czasie określana jest jako kinetyka adsorpcji. Podczas analizy kinetyki adsorpcji badanych barwników posłużono się modelami kinetyki pseudopierwszorzędowej (PFO) oraz pseudodrugorzędowej (PSO). Dopasowanie modeli do danych eksperymentalnych ma na celu znalezienie współczynników kinetycznych niezbędnych do optymalizacji czasu adsorpcji.

Model pseudopierwszorzędowy [13] opisuje równanie:

$$ln(q_{e1} - q_t) = ln(q_{e1}) - k_1 t$$
(3)

gdzie: k_1 – stała opisującą szybkość przebiegu procesu adsorpcji, q_{e1} – wielkość równowagowa adsorpcji. Model pseudodrugorzędowy [13] opisuje równanie:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{t}{q_{e2}} \tag{4}$$

gdzie: k_2 – stała charakteryzacja szybkość przebiegu procesu adsorpcji, q_{e2} – wielkość równowagowa adsorpcji.

Wyniki pomiaru stężenia barwników w roztworach podczas procesu adsorpcji przedstawiono w postaci krzywych kinetycznych na rysunku 3. Na wykresie (rys. 3a) kinetyki adsorpcji azorubiny widać, że proces zachodzi najszybciej podczas pierwszych 15 min. Stan równowagi adsorpcji tego barwnika ustalił się po 75 min od początku procesu. W następnych punktach pomiarowych stężenie fazy stałej jest niezmienne. Przebieg procesu adsorpcji remazolu przedstawiono na wykresie krzywych kinetycznych (rys. 3b). Podobnie jak w przypadku azorubiny adsorpcja zachodzi najszybciej na początku prowadzenia procesu (15 min), a następnie spowalnia z czasem. Równowaga adsorpcji remazolu ustaliła się po 120 min od początku prowadzenia procesu.



Rys. 3. Krzywe kinetyczne adsorpcji: a) azorubiny oraz b) remazolu na drożdżach

Następnie przeprowadzono analizę dopasowania modeli reakcyjnych pseudopierwszorzędowego oraz pseudodrugorzędowego do danych kinetycznych adsorpcji azorubiny. Model pseudopierwszo-rzędowy nie dał dopasowania do danych eksperymentalnych. Z kolei model pseudodrugorzędowy dał dobre dopasowanie do danych eksperymentalnych. Zestawienie stałych kinetycznych k_2 oraz wielkości adsorpcji zgodnych z wyprowadzonymi równaniami modelu pseudodrugorzędowego przedstawiono w tabeli 2. Widać, że najwyższe wartości stałej kinetycznej k_2 otrzymano dla układów o najmniejszych stężeniach początkowych fazy ciekłej.

Nr pomiaru	<i>C</i> ₀ [mg/L]	<i>q</i> _e [mg/g]	k₂ [g/mg·min]
1	51,6812	2,9976	1,0647
2	100,8544	05,8858	0,6220
3	204,2168	11,6279	0,2700
4	251,9868	14,3287	0,0384
5	301,3093	16,3132	0,0339
6	400,0738	19,3050	0,0456
7	504,2124	22,7790	0,0864

Tabela 2. Zestawienie parametrów równania PSO dla kinetyki adsorpcji Azorubiny Red

Model pseudopierwszorzędowy nie dał dopasowania do danych adsorpcji Remazolu Brilliant Blue R. Z kolei model pseudodrugorzędowy dał dobre dopasowanie, a wyznaczone parametry równania kinetycznego przedstawiono w tabeli 3. Stała kinetyczna k_2 przyjmuje najwyższe wartości dla pomiarów o najmniejszych stężeniach początkowych, co wskazuje, że proces adsorpcji zachodzi tym szybciej, im mniejsze jest początkowe stężenie fazy ciekłej.

Tabela 3. Zestawienie parametrów równania pseudodrugorzędowego dla kinetyk adsorpcji Remazolu Brilliant Blue R

Nr pomiaru	C₀[mg/L]	$q_{\scriptscriptstyle e2}$ [mg/g]	k₂ [g/mg·min]
1	127,5315	7,2828	0,3640
2	178,6325	10,4773	0,1134
3	204,0629	12,0409	0,1540
4	229,2818	13,9662	0,0955
5	280,2262	15,9840	0,0168
6	306,4555	18,3830	0,0234
7	382,9139	21,0835	0,0072
8	474,0026	24,5608	0,0074
9	565,5891	28,4146	0,0037
10	650,9892	27,1013	0,0033
11	734,6116	31,7460	0,0030
12	823,0693	31,6480	0,0055
13	912,9492	32,5733	0,0042

OPTYMALIZACJA CZASU ADSORPCJI DWUSTOPNIOWEJ

Projektowanie procesu adsorpcji dwustopniowej przeprowadza się na podstawie danych eksperymentalnych oraz dopasowanego modelu kinetycznego [14]. Adsorpcję dwustopniową przedstawia poglądowy schemat (rys. 4).

W adsorpcji dwustopniowej w adsorberach wsadowych początkowa objętość roztworu V o stężeniu C_0 dostarczana jest do pierwszego adsorbera, gdzie część barwnika jest adsorbowana na czystym adsorbencie o masie M_1 do stężenia C_1 . Częściowo oczyszczony roztwór jest następnie kierowany na drugi



Rys. 4. Schemat adsorpcji dwustopniowej

adsorber, gdzie analogicznie jest oczyszczany nową porcją czystego adsorbentu do końcowego stężenia *C*₂.

Wyprowadzenie równania na współczynnik separacji w zależności od czasu adsorpcji

Ogólny bilans masy dla procesu wielostopniowego adsorpcji można opisać jako:

$$V(C_{n-1} - C_n) = M(q_{t,n} - q_0)$$
(5)

Przekształcając równanie (5) oraz zakładając model kinetyczny pseudodrugorzędowy, można wyznaczyć zależność na całkowitą ilość usuniętego barwnika z fazy ciekłej po *m* stopniach adsorpcji:

$$\sum_{n=1}^{m} C_{n-1} - C_n = \sum_{n=1}^{m} \frac{Mk_2 q_{e,n}^2 t_n}{V(1 + k_2 q_{e,n} t_n)}$$
(6)

Korzystając z definicji stopnia separacji *R* (2) oraz równania (6), można wyznaczyć zależność na całkowity stopień separacji dla *m*-stopniowej adsorpcji:

$$\sum_{n=1}^{m} R_n = \frac{100M}{VC_0} \sum_{n=1}^{m} \frac{k_2 q_{e,n}^2 t_n}{1 + k_2 q_{e,n} t_n}$$
(7)

Stała kinetyczna k_2 oraz wielkość adsorpcji q_e są zależne od stężenia początkowego roztworu. Taką zależność można wyznaczyć, dopasowując następujące równania wykładnicze do danego badanego procesu:

$$k = X_k C_0^{Y_k} \tag{8}$$

$$q_e = X_a C_0^{Y_q} \tag{9}$$

Wstawiając równanie (8) oraz (9) do równania na całkowity stopnień separacji (7), uzyskano równanie (10):

$$\sum_{n=1}^{m} R_n = \frac{100M}{VC_0} \sum_{n=1}^{m} \frac{(X_k C^{Y_k} n - 1)(X_q C^{Y_q} n - 1)^2 t_n}{(1 + (X_k C^{Y_k} n - 1)(X_q C^{Y_q} n - 1)t_n)}$$
(10)

W przypadku badanej adsorpcji dwustopniowej (*m* = 2) występują dwie zmienne – czasy kontaktu na pierwszym i na drugim stopniu adsorpcji. Minimum tej funkcji jest poszukiwanym najmniejszym optymalnym czasem adsorpcji.

Zależności parametrów równania kinetycznego od stężenia początkowego

Dla obydwu barwników kinetykę adsorpcji opisuje model kinetyki pseudodrugorzędowej. Za pomocą równań (8) oraz (9) możliwe jest wyznaczenie zależności między stężeniem początkowym barwnika w roztworze C_0 a wartościami parametrów w równaniu kinetycznym PSO, tj. q_e oraz k_2 w postaci funkcji wykładniczych odpowiednio dla azorubiny oraz remazolu (tabela 4).

Równanie	Parametr	Azorubina Red	Remazol Brilliant Blue R
	X _k	455,63	43055
$k = X_k C_0^{Y_k}$	Y_k	-1,520	-2,4820
	R^2	0,9287	0,9601
V	X _q	0,0896	0,2304
$q_e = X_q C_0^{T_q}$	Y _q	0,9042	0,7450
	R^2	0,9845	0,9565

Tabela 4. Parametry równań opisujących zależności parametrów kinetycznych modelu PSO od stężenia początkowego barwnika

Wyznaczenie minimum czasu całkowitego adsorpcji dwustopniowej

Optymalizację czasu adsorpcji przeprowadzono na podstawie równania (10) uzupełnionego o zależności wykładnicze parametrów kinetycznych od stężenia początkowego. Obliczenia optymalizacyjne przeprowadzono z założeniem maksymalnego współczynnika separacji *R* równego 92,5%. W obu przypadkach stężenie zawiesiny zostało założone na poziomie 15 g/L, a początkowe stężenie roztworu C_0 na poziomie 500 mg/L. Podczas obliczeń wyznaczone zostały cząstkowe czasy na każdym stopniu adsorpcji t_1 oraz t_2 , jak i całkowity czas adsorpcji będący ich sumą $t_1 + t_2$. Optymalizację przeprowadzono, zakładając czas t_1 oraz wyznaczając czas t_2 z równania (10). Następnie wyznaczono minimalny czas



Rys. 5. Optymalizacja czasu kontaktu adsorpcji dwustopniowej dla Azorubiny Red



Rys. 6. Optymalizacja czasu kontaktu adsorpcji dwustopniowej dla Remazolu Brilliant Blue R

całkowity. Wyniki uzyskanych czasów dla każdego założonego czasu t_1 przedstawiono na wykresach (rys. 5 i 6).

Obliczone minimalne czasy kontaktu adsorpcji dwustopniowej dla azorubiny oraz remazolu przedstawiono w tabeli 5. Minimalny czas kontaktu jest znacznie mniejszy w przypadku azorubiny.

<i>C</i> ₀ [mg/L]	<i>C</i> _s [g/L]	R [%]	<i>t</i> ₁ [min]	<i>t</i> ₂ [min]	<i>t</i> ₁ + <i>t</i> ₂ [min]
		Azorubina	Red		
500	15	92,5	11	8,6	19,6
Remazol Brilliant Blue R					
500	25	92,5	24	12,2	36,2

Tabela 5. Zestawienie minimalnych całkowitych czasów kontaktu adsorpcji dwustopniowej

Analiza wpływu stężenia początkowego oraz stopnia separacji na czas kontaktu adsorpcji dwustopniowej

Analogicznie przeprowadzono optymalizację czasów adsorpcji dla układów o zmienionych wartościach współczynnika separacji *R* w zakresie 87,5–95%. Przy zmniejszeniu współczynnika separacji z 92,5% do 87,5% dla azorubiny uzyskano ponad dwukrotnie krótszy minimalny czas kontaktu. W przypadku remazolu otrzymano spadek o 59% minimalnego czasu kontaktu w tym samym przedziale współczynnika *R*. Zauważone zależności wskazują na znaczne wydłużenie minimalnych czasów kontaktu w przypadku *R* zbliżającego się do 100%.

Zbadano również wpływ początkowego stężenia fazy ciekłej C_0 na minimalny czas kontaktu adsorpcji. Wyniki przedstawiono w tabeli 7. Wyznaczono minimalne czasy kontaktu dla azorubiny i remazolu dla stężeń C_0 z przedziału od 475 do 550 mg/l. W przypadku obu barwników otrzymano znaczące wzrosty minimalnych czasów kontaktu wraz ze wzrostem stężenia C_0 .

Lp.	C _o [mg/L]	<i>C</i> _s [g/L]	R [%]	<i>t</i> ₁ [min]	<i>t</i> ₂ [min]	<i>t</i> ₁ + <i>t</i> ₂ [min]
			Azorubina	Red		
1	500	15	92,5	11	8,6	19,6
2	500	15	90,0	7	4,9	11,9
3	500	15	87,5	5	3,6	8,60
			Remazol Brillia	nt Blue R		
1	500	15	95,0	36	18,8	54,8
2	500	15	92,5	24	12,2	36,2
3	500	15	90,0	18	9,5	27,5
4	500	15	87,5	14	8,4	22,4

Tabela 6. Zestawienie minimalnych całkowitych czasów kontaktu adsorpcji dwustopniowej dla różnych wartości współczynnika separacji

Tabela 7. Zestawienie minimalnych całkowitych czasów kontaktu adsorpcji dwustopniowej dla różnych wartości stężenia początkowego roztworu

Lp.	C₀ [mg/L]	<i>C</i> _s [g/L]	R [%]	<i>t</i> ₁ [min]	<i>t</i> ₂ [min]	<i>t</i> ₁ + <i>t</i> ₂ [min]
			Azorubina	Red		
1	550	15	92,5	13	10,5	23,5
2	525	15	92,5	12	9,5	21,5
3	500	15	92,5	11	8,6	19,6
4	475	15	92,5	10	7,8	17,8
			Remazol Brillia	nt Blue R		
1	550	15	92,5	35	18,3	53,3
2	525	15	92,5	29	14,9	43,9
3	500	15	92,5	24	12,2	36,2
4	475	15	92,5	20	9,9	29,9

PODSUMOWANIE

Barwniki Azorubina Red oraz Remazol Brilliant Blue R mogą być skutecznie usuwane z wody metodą adsorpcyjną z zastosowaniem drożdży. W badaniach uzyskano współczynniki separacji *R* o wartościach do 92,5% dla azorubiny oraz 95% dla remazolu, a maksymalne wielkości adsorpcji w temperaturze 21°C to odpowiednio 22,9 mg/g przy stężeniu początkowym 504 mg/l oraz 31 mg/g dla stężenia 913 mg/L. Stan równowagi został osiągnięty po 75 min dla azorubiny i po 120 min dla remazolu. Kinetykę adsorpcji najlepiej opisuje model pseudodrugorzędowej reakcji, którego współczynniki zostały zastosowane do opracowania metody optymalizacyjnej rzeczywistych czasów kontaktu w adsorberze wsadowym dwustopniowym. W pracy analizowano wpływ stężenia początkowego roztworu C_0 oraz oczekiwanego współczynnika separacji *R* na osiągany minimalny czas kontaktu adsorpcji. Przy projektowaniu procesu adsorpcji należy zwrócić szczególną uwagę na oczekiwany stopień oczyszczenia *R*, który przy nawet niewielkim wzroście wartości może znacznie wydłużyć wymagany czas kontaktu.

LITERATURA

- [1] Shi B., Li G., Wang D., Feng C., Tang H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. J. Hazard. Mater. 2007, 143, 567–574.
- [2] Hussain S., Khan N., Gul S., Khan S., Khan H. Contamination of water resources by food dyes and its removal technologies. In: Eyvaz M., Yüksel E. Water Chemistry. IntechOpen, 2019.
- [3] Saharan V.K., Pinjari D.V., Gogate P.R., Pandit A.B. Advanced oxidation technologies for wastewater treatment. In: Ranade V.V., Bhandaro V.M. (eds.). Industrial wastewater treatment, recycling and reuse. Elsevier, 2020, 141–191.
- [4] Gallego-Valero L., Moral-Parajes E., Román-Sánchez I.M. Wastewater treatment costs: A research overview through Bibliometric analysis. Sustainability 2021, 13(9).
- [5] Koyuncu I. Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effects of feed concentration and cross flow velocity. Desalination 2002, 143(3), 243–253.
- [6] Rizzo L. The contribution of the coagulation process in controlling microbial risk and disinfection by-products formation in drinking water. In: Fanun M. (ed.). The role of colloidal systems in environmental protection. Elsevier, 2014, 219–238.
- [7] Singh N.B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna. Water purification by using adsorbents: A Review. Environ. Technol. Innov. 2018, 11, 187–240.
- [8] Worch E. Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling. Walter de Gruyter, 2021.
- [9] Kumar K.V., Porkodi K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. Dyes Pigm. 2007, 74(3), 590–594.
- [10] Szymańska M., Berlowska J., Kręgiel D. Pofermentacyjne drożdże piwowarskie i ich potencjalne wykorzystanie. AGROindustry 2020, 4, 6–10.
- [11] Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. J. Chem. 2017, 1–11.
- [12] Hindarso H., Ismadji S., Wicaksana F., Mudjijati, Indraswati N. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto granular activated carbon. J. Chem. Eng. Data. 2001, 46(4), 788–791.
- [13] Lin J., Wang L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. Front. Environ. Sci. Eng. 2009, 3(3), 320–324.
- [14] Özacar M., Şengil İ.A. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. J. Environ. Manage. 2006, 80(4), 372–379.

BADANIA ROZPOZNAWCZE TRÓJSKŁADNIKOWEGO UKŁADU TLENKÓW MnO–V $_2O_5$ –In $_2O_3$

Karolina JAMRÓZ, Monika BOSACKA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

WSTĘP

Według dostępnych źródeł literaturowych związki wanadu z metalami grup przejściowych odznaczają się interesującymi właściwościami zarówno magnetycznymi, ferromagnetycznymi, jak i katalitycznymi [1–3]. Coraz częściej ortowanadany(V) metali dwu- i trójwartościowych znajdują zastosowanie w elektrochemii. Według dostępnych źródeł literaturowych ortowanadan(V) indu(III) poddawany był różnym modyfikacjom prowadzącym do poprawy właściwości elektrochemicznych i przebiegu niektórych procesów fotokatalitycznych. Domieszki stanowiły głównie metale i tlenki metali pierwiastków grup przejściowych. W procesie domieszkowania nano-InVO₄ używano m.in. jonów Ce⁴⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, W⁶⁺ [4–7]. Również wanadany(V) manganu(II), a zwłaszcza MnV₂O₆, stanowią wysokojakościowe materiały anodowe w bateriach litowo-jonowych [8]. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie wanadanami(V) manganu(II) ze względu na fakt, że niektóre z nich wykazują miękkie właściwości magnetyczne [9]. Prowadzone są badania nad domieszkowaniem tych związków, zwłaszcza Mn₃(VO₄)₂, jonami metali grup głównych w celu otrzymania materiałów pozwalających uzyskać duże wartości indukcji magnetycznej przy użyciu małego prądu magnesowania [9]. Ze względu na ciekawe właściwości materiałów otrzymywanych na bazie wanadanów(V) indu(III) oraz wanadanów(V) manganu(II) wydało się zatem interesującym, aby zbadać, jakie związki i fazy tworzą się w tym układzie trójskładnikowym MnO–In₂O₃–V₂O₅, i możliwie szeroko je scharakteryzować.

Przegląd literatury wykazał, że układy MO–V₂O₅–In₂O₃, gdzie *M* = Ba, Co, Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, Sr, Zn, były obiektami licznych badań. W układach tych tworzą się związki i fazy o wzorach: M₂InV₃O₁₁ (*M* = Ba, Co, Mg, Pb, Sr, Zn), M₃In₄V₆O₂₄ (*M* = Cd, Mg), Ba₂In_{2-x}V_xO_{5+x}, Cd₂InVO₆, CuInVO₅ i Co_{3+1,5x}Cr(VO₄)₄ [10–18]. W dostępnej literaturze nie znaleziono jednak żadnej pracy opisującej badania układu trójskładnikowego MnO–In₂O₃–V₂O₅.

Zarówno tlenki, jak i dwuskładnikowe układy tlenków budujące tytułowy układ trójskładnikowy, tj. $In_2O_3-V_2O_5$, MnO- In_2O_3 i MnO-V2O₅, są dobrze poznane [19–29]. Dogłębnie zbadano związki tworzące się w tych układach, zarówno pod kątem właściwości fizykochemicznych, termicznych, struktury krystalograficznej, jak i możliwych zastosowań [3, 30–39].

Znany jest diagram fazowy układu $In_2O_3-V_2O_5$ [28]. Wynika z niego, że w układzie $In_2O_3-V_2O_5$ w wyniku reakcji w ciele stałym tlenku indu(III) z tlenkiem wanadu(V) powstaje ortowanadan(V) indu(III), tzw. odmiana: $InVO_4$ -III [28].

W dostępnych źródłach literaturowych odnaleziono dwa diagramy fazowe układu MnO–V₂O₅, obydwa skonstruowane do 66,67% mol. MnO. Autorzy obu diagramów są zgodni, że w układzie MnO–V₂O₅ istnieją dwa związki MnV₂O₆ oraz Mn₂V₂O₇. W dostępnej literaturze znaleziono doniesienia o jeszcze dwóch wanadanach(V) manganu(II), a mianowicie ortowanadanie(V) manganu(II) oraz nanooksodiwanadanietetramanganu. O ile synteza i właściwości Mn₃(VO₄)₂ zostały opisane dość szeroko [9, 36], o tyle w przypadku Mn₄V₂O₉ znaleziono tylko jedną publikację odnoszącą się do prób syntezy tego związku [37].

Celem pracy było przeprowadzenie badań mających na celu sprawdzenie, czy w tytułowym układzie $MnO-In_2O_3-V_2O_5$ będą tworzyć się nowe związki lub fazy, z zaangażowaniem wszystkich trzech tlenków

budujących układ. Pierwsze prace doświadczalne nad tym układem rozpoczęto zatem od zbadania reaktywności MnV_2O_6 i tlenku indu(III).

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Na potrzeby badań użyto następujących odczynników o odpowiedniej klasie czystości:

- MnCO₃ o czystości 99%, producent Chempur, Polska,
- V₂O₅ o czystości 99,6%, producent Sigma-Aldrich, Niemcy,
- In₂O₃ o czystości 99%, producent Sigma-Aldrich, Niemcy,

- MnV₂O₆ otrzymany w laboratorium na potrzeby pracy w wyniku reakcji w stanie stałym między MnCO₃ i V₂O₅ w następujących etapach: 550°C (18 h) + 600°C (18 h) + 650°C (18 h).

Reakcje prowadzono konwencjonalną metodą prażenia. Syntezy polegały na przygotowaniu dziesięciu mieszanin o wybranych składach, które naważono z tlenków i węglanu manganu(II) bądź też gotowego metawanadanu(V) manganu(II) i In₂O₃. Wszystkie próbki syntezowano w identyczny sposób. Mieszaniny reagentów o określonych składach ujednorodniano za pomocą laboratoryjnego moździerza agatowego. Następnie utarte mieszaniny pastylkowano przy użyciu prasy hydraulicznej działającej z naciskiem 1500 kg/cm². Pastylki po zważeniu umieszczano w wyprażonych do stałej masy tyglach porcelanowych. Ogrzewanie próbek w atmosferze powietrza odbywało się w 18-godzinnych etapach przy wykorzystaniu pieca komorowego. Regulator temperatury pieca umożliwiał utrzymanie danej temperatury w zakresie od 100 do 1000°C, z dokładnością do ±1°C. Po każdej syntezie próbki chłodzono do temperatury otoczenia, ponownie ważono, rozcierano za pomocą moździerza, a następnie sprawdzano ich skład metodą XRD. O wyborze temperatury, w jakiej ogrzewano próbki, decydowały wyniki otrzymane metodą DTA. Wybrane próbki poddawano badaniu metodą DTA-TG. Otrzymywane dyfraktogramy porównywano z kartami PDF. Efekty odczytywane z derywatogaramów zestawiano z danymi literaturowymi. Syntezę prowadzono do momentu, aż próbki osiągnęły stan równowagi. Próbki w stanie równowagi były badane metodami XRD i DTA-TG.

Syntezy próbek w atmosferze argonu przeprowadzano w piecu rurowym, który również zaopatrzony był w regulator temperatury umożliwiający utrzymanie zadanej temperatury w zakresie od 100 do 1000°C, z dokładnością do \pm 1°C. Ogrzewanie próbek odbywało się w analogicznych cyklach jak w przypadku syntezy próbek w powietrzu.

Badania metodą analizy rentgenowskiej wykonano przy użyciu dyfraktometru do preparatów proszkowych Empyrean II (PANanalytical, Holandia). Zastosowanym źródłem promieniowania była lampa miedziana zaopatrzona w monochromator grafitowy CuK α , $\lambda = 1,5418$ Å). Pomiary wykonywano w temperaturze otoczenia, w atmosferze powietrza. Do zliczania impulsów w stałym czasie równym 1 s zastosowano krok przesuwu goniometru 20 równy 0,013°.

Związki identyfikowano na podstawie zgodności uzyskanych dyfraktogramów z danymi zawartymi w kartach PDF [40].

Do badań metodą DTA-TG wykorzystano derywatograf F. Paulika, L. Paulika i L. Erdeya (MOM, Budapeszt, Węgry). Pomiary przeprowadzone przy użyciu derywatografu zostały wykonane w atmosferze powietrza, w przedziale temperatur 20–1000°C, przy czułości galwanometru DTA-1/5 i stałej szybkości ogrzewania równej 10°C/min. Naważki o masie 500 mg umieszczano w tyglach kwarcowych. Dokładność odczytów temperatur poszczególnych efektów termicznych rejestrowanych na krzywych DTA wynosiła ±5°C. Jako substancję odniesienia użyto α-Al₂O₃.

Badania DTA–TG wybranych próbek w atmosferze argonu przeprowadzono przy użyciu aparatu TA Instruments SDT 2960. Naważkę o masie ok. 20 mg umieszczano w tyglu kwarcowym. Pomiary były

wykonywane ze stałą szybkością ogrzewania 10°C/min. Dokładność odczytu temperatury poszczególnych efektów termicznych wynosiła $\pm 5^{\circ}$ C. Jako substancję odniesienia użyto α -Al₂O_{3.}

Widma w podczerwieni rejestrowano w zakresie fal 1200–200 cm⁻¹ za pomocą spektrometru Specord M80 (Carl Zeiss, Jena, Niemcy). Pomiary wykonano przez zmieszanie próbki badanej z KBr, przy stosunku masowym 1 : 300.

WYNIKI BADAŃ

Wobec braku informacji na temat związków i faz tworzących się w układzie trójskładnikowym MnO– V_2O_5 – In_2O_3 oraz biorąc pod uwagę informacje o związkach tworzących się w układach bocznych tytułowego układu trójskładnikowego, badania rozpoczęto od przygotowania 10 próbek o składach reprezentujących pseudodwuskładnikowy układ MnV₂O₆– In_2O_3 , tj. stanowiący jeden z przekrojów układu MnO– V_2O_5 – In_2O_3 . Do przygotowania mieszanin wyjściowych zostały użyte tlenki In_2O_3 i V_2O_5 oraz węglan manganu(II) jako prekursor MnO, których skład przedstawiono w tabeli 1. Składy próbek od 1 do 7 zostały tak dobrane, aby reprezentowały hipotetyczne, możliwe linie podziału badanego układu trójskładnikowego. Dodatkowo skład poszczególnych próbek przedstawiono w polu trójkąta stężeń składników układu MnO– In_2O_3 – V_2O_5 (ryc. 1)



Rys. 1. Położenie poszczególnych próbek w polu trójkąta stężeń składników układu MnO–V₂O₅– In₂O₃

W tabeli 1 przedstawiono warunki ogrzewania, a także wyniki analizy metodą dyfrakcji rentgenowskiej próbek po kolejnych etapach prażenia. Po każdym etapie ogrzewania kontrolowano zmianę masy próbek.

Z danych zebranych w tabeli wynika, że składniki badanego układu MnV_2O_6 – In_2O_3 nie są inertne wobec siebie. Na dyfraktogramach próbek o składach poniżej 25,00% mol. In_2O_3 , po ostatnim etapie ogrzewania rejestrowano linie należące do trzech związków: metawanadanu(V) manganu(II), diwanadanu(V) manganu(II) i ortowanadanu(V) indu(III).

Na dyfraktogramach próbki zawierającej 25,00% mol. tlenku manganu(II) (i powyżej tego składu) rejestrowano obok znanych z literatury faz: InVO₄ i In₂O₃, zbiór linii, których nie można przyporządkować żadnej znanej fazie tworzącej się w układach bocznych układu trójskładnikowego MnO–V₂O₅–In₂O₃. Zbiór takich linii oznaczono w tabeli jako NF.

Z uwagi na właściwości termiczne metawanadanu(V) manganu(II) (t_t = 825°C), który pojawił się już po pierwszym etapie ogrzewania, jak i wyniki badań metodą DTA-TG, próbki o numerach od 1 do 4, tj. zawierające poniżej 25,00% tlenku indu(III), nie mogły być ogrzewane powyżej temperatury 820°C. Ogrzewanie próbek zakończono w temperaturze 780°C, gdy ich skład fazowy po dwóch kolejnych etapach ogrzewania nie zmieniał się, a liczba identyfikowanych faz, zgodnie z regułą Gibbsa, wynosiła trzy. Próbki o zawartości powyżej 25,00% mol. In₂O₃ w mieszaninach wyjściowych ogrzewano w temperaturach powyżej 820°C, aż do osiągnięcia stanu równowagi.

	Sk wyjś	dad miesza ciowych [%	anin % mol.]	Wyniki analizy XRD				
Lp.	MnCO₃	In ₂ O ₃	V_2O_5	l etap 600°C	ll etap 700°C	III etap 750°C	IV etap 780°C	V i VI etap 850°C i 900°C
1	47,50	5,00	47,50	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄	-
2	44,44	11,12	44,44	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ ,	-
3	42,86	14,29	42,86	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄	_
4	40,00	20,00	40,00	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃ - ślad	-
5	37,50	25,00	37,50	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃ -ślad	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃ -ślad
6	36,36	27,28	36,36	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO₄, In₂O₃-ślad	NF, InVO₄, In₂O₃-ślad
7	33,33	33,34	33,33	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃
8	25,00	50,00	25,00	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃
9	20,00	60,00	20,00	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃
10	10,00	80,00	10,00	β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃

Tabela 1. Związki identyfikowane po kolejnych etapach ogrzewania próbek MnCO₃ z V₂O₅ i In₂O₃

Analiza składów fazowych próbek reprezentujących przekrój $MnV_2O_6-In_2O_3$ pozwoliła stwierdzić, że na dyfraktogramach próbek zawierających poniżej 25,00% mol. In_2O_3 (tabela 1, próbki 1–4) po ostatnim etapie ogrzewania rejestrowano linie należące do trzech związków: MnV_2O_6 , $Mn_2V_2O_7$ i $InVO_4$. Na dyfraktogramach próbek powyżej 25,00% mol. In_2O_3 (tabela 1, próbki 5–10) obok znanych z literatury związków $InVO_4$ i In_2O_3 zarejestrowano zbiór linii, których nie można przyporządkować żadnej znanej fazie tworzącej się w układach bocznych układu trójskładnikowego $MnO-V_2O_5-In_2O_3$. Zbiór tych linii został oznaczony jako NF (tabela 1).

W celu potwierdzenia relacji fazowych w pseudodwuskładnikowym układzie MnV_2O_6 – In_2O_3 w kolejnym etapie badań sporządzono dodatkowo pięć mieszanin z wcześniej otrzymanego MnV_2O_6 i tlenku indu(III), o składach odpowiadających próbkom od 1 do 5 w tabeli 1. Skład reagentów wyjściowych, wszystkie etapy ogrzewania, a także wyniki analizy XRD podano w tabeli 2.

Na dyfraktogramach próbek zawierających poniżej 33,33% mol. In₂O₃ (tabela 2, próbki 1–4) po ostatnim etapie ogrzewania stwierdzono obecność trzech związków: metawanadanu(V) manganu(II), diwanadanu(V) manganu(II) oraz ortowanadanu(V) indu(III).

L D	Skład mie wyjściowyc	eszanin h [% mol.]		Wyniki	analizy XRD	
∟р. –	MnV_2O_6	In_2O_3	l etap 600°C	ll etap 700°C	III etap 750°C	IV etap 800°C
1	95,00	5,00	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄
2	80,00	20,00	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4,
3	75,00	25,00	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4
4	66,67	33,33	MnV ₂ O ₆ , β-Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	MnV2O6, β-Mn2V2O7, InVO4, In2O3	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃
5	60,00	40,00	β -Mn ₂ V ₂ O ₇ , InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ In ₂ O ₃	NF, InVO ₄ , In ₂ O ₃	NF, InVO4, In2O3-ślad

Tabela 2. Związki identyfikowane po kolejnych etapach ogrzewania próbek MnV_2O_6 z In_2O_3

Na dyfraktogramie próbki o zawartości tlenku indu(III) powyżej 33,33% (tabela 2, próbka 5, tj. próbka w przeliczeniu na składniki układu trójskładnikowego odpowiadająca próbce nr 5 w tabeli 1) zarejestrowano zbiór linii dyfrakcyjnych należący do dwóch faz: $InVO_4$ i In_2O_3 oraz zbiór linii fazy o nieznanym składzie, który pojawił się na dyfraktogramach próbek od 5 do 10 w tabeli 1 i został oznaczony jako NF.

Biorąc pod uwagę możliwość utlenienia jonów Mn², powtórzono syntezę próbki o składzie 60% mol. MnV₂O₆ i 40% mol. In₂O₃, tj. próbki o największej zawartości NF (tabela 2, próbka 5) w atmosferze argonu, powtarzając te same etapy ogrzewania. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej tej próbki można stwierdzić, że w wyniku reakcji metawanadanu(V) manganu(II) z tlenkiem indu(III) otrzymano związek o nieznanym składzie (NF) zanieczyszczony niewielkimi ilościami In₂O₃ i InVO₄. Należy również zaznaczyć, że intensywności linii dyfrakcyjnych poszczególnych faz na dyfraktogramie próbki ogrzewanej w atmosferze argonu są zbliżone do tych otrzymanych w atmosferze powietrza. Na rysunku 2 przedstawiono dyfraktogram próbki 5 otrzymanej w atmosferze argonu. Na tym dyfraktogramie widać refleksy głównie pochodzące od NF.





Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że układ MnV₂O₆–In₂O₃ nie jest rzeczywistym układem dwuskładnikowym. Rodzaje związków tworzących się w badanym układzie sugerują, że stanowi on przekrój układu trójskładnikowego MnO–In₂O₃–V₂O₅, przechodzi przez co najmniej dwa układy cząstkowe. Na podstawie tych wyników badań wyznaczono dwie linie koniugacji w obszarze tytułowego trójskładnikowego układu, tj. MnV₂O₆–InVO₄ i Mn₂V₂O₇–InVO₄, co zostało przedstawione na rysunku 3.

Poza tym skład fazowy próbek 1–4 (tabela 1 i 2) w stanie równowagi pozwala na wyodrębnienie układu cząstkowego MnV_2O_6 – $Mn_2V_2O_7$ – $InVO_4$ w badanym układzie potrójnym (rysunek 3). Na podstawie wyników badań DTA–TG próbek należących do wyodrębnionego układu cząstkowego stwierdzono, że związki konstytuujące ten układ współistnieją ze sobą w stanie stałym w atmosferze powietrza do temperatury 825 ± 5°C.

Wyniki badań metodą XRD próbek zawierających w mieszaninie wyjściowej powyżej 25% mol. tlenku indu(III) (próbki 5–10, tabela 1 i próbka 5, tabela 2) wskazują, że w stałym stanie skupienia MnV_2O_6 i ln_2O_3 nie są inertne wobec siebie, lecz reagują z utworzeniem nieznanej wcześniej fazy. Otrzymany na drodze reakcji w stanie stałym nowy związek miał barwę brązową. W tabeli 3 podano charakterystykę rentgenowską NF.

W dalszym etapie badaniom DTA–TG poddano próbkę, w której była największa zawartość związku o nieznanym składzie NF, tworzącym się w trójskładnikowym układzie tlenków $MnO-V_2O_5-In_2O_3$ (tabele 1 i 2, próbki o nr 5).



Rys. 3. Trójkąt stężeń składników układu MnO–V₂O₅–In₂O₃ z wyznaczonymi liniami koniugacji oraz układem cząstkowym MnV₂O₆–Mn₂V₂O₇–InVO₄. Linią przerywaną zaznaczono badany układ pseudodwuskładnikowy MnV₂O₆–In₂O₃

Lp.	d _{dośw.}	l _{wzgl}
1	7,7103	13,6
2	7,1450	4,7
3	6,2159	4,9
4	5,0781	10,3
5	4,7660	41,8
6	4,6376	13,8
7	4,2627	15,5
8	4,0711	11,0
9	3,8604	14,3
10	3,5775	10,6
11	3,3561	13,2
12	3,2400	17,7
13	3,1850	100,0
14	3,1296	7,6
15	3,0720	8,5
16	3,0134	5,6
17	2,8784	34,1
18	2,8248	4,1
19	2,7633	11,7
20	2,7094	26,2

Tabela 3. Charakterystyka rentgenowska nowego związku

 $d_{\rm dośw} - wyznaczone \ doświadczanie \ odległości między \ płaszczyznami; I_{\rm wzgl} - intensywności \ względne$



Rys. 4. Krzywa DTA próbki nr 5 w stanie równowagi (tabela 1). Pomiar wykonano przy użyciu aparatu TA Instruments SDT 2960 w atmosferze argonu



Rys. 5. Widmo IR NF (a), widmo mieszaniny fizycznej: 37,50% mol. MnCO₃, 25,00% mol. V₂O₅ oraz 25,00% mol. In₂O₃(b)

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki analizy termicznej próbki o numerze 5 (tabela 1) w atmosferze argonu. Na krzywej DTA zarejestrowano jeden efekt endotermiczny. Temperatura początku efektu wynosi 978°C. W celu ustalenia, z jakim procesem wiąże się zarejestrowany efekt, próbkę ogrzewano w temperaturze 1000°C przez 1,5 h. Następnie badaną próbkę gwałtownie ochłodzono do temperatury pokojowej. Na dyfraktogramie "stopionej" próbki obok linii charakterystycznych dla NF zarejestrowano zbiór linii należący do tlenku indu(III) o intensywności dużo większej niż na dyfraktogramie tej próbki w stanie równowagi. Stąd można przypuszczać, że nowy związek topi się prawdopodobnie inkongruentnie z wydzieleniem In₂O₃, a temperatura 978°C jest w przybliżeniu temperaturą topnienia NF.

Na rysunku 5a przedstawiono widmo IR próbki 5 (tabela 1), tj. próbki o największej zawartości NF, zarejestrowane w zakresie liczb falowych 1100–250 cm⁻¹.

Dla porównania na rysunku 5b zamieszczono widmo mieszaniny fizycznej 37,50% mol. $MnCO_3$, 25,00% mol. V_2O_5 oraz 25,00% ml In_2O_3 . Widmo IR NF różni się zdecydowanie od widma mieszaniny fizycznej.

Widmo NF składa się z dwóch średnich pasm absorpcji o maksimum przy 920 i 740 cm⁻¹ oraz kilku mniejszych pasmach o maksimach absorpcji zarejestrowanych przy 480, 415, 370 i 320 cm⁻¹. Pierwsze szerokie pasmo zarejestrowane na krzywej IR jest związane z drganiami rozciągającymi V–O w tetrahedrach VO₄ [41, 42]. Drugie szerokie pasmo, leżące w zakresie 880–620 cm⁻¹, jest prawdopodobnie związane z drganiami rozciągającymi In–O w InO₆ [43, 44]. Pasma absorpcyjne leżące przy długości fali od 550 do 300 cm⁻¹ mogą być związane prawdopodobnie z drganiami rozciągającymi Mn–O w oktahedrach MnO₆ lub z drganiami rozciągającymi O–V–O w tetrahedrze VO₄ [45–47].

WNIOSKI

Przedstawione w pracy wyniki badań upoważniają do następujących wniosków:

- Układ MnV₂O₆-In₂O₃ nie jest rzeczywistym układem dwuskładnikowym. Związki tworzące się w badanym układzie wskazują, że stanowi on przekrój układu trójskładnikowego MnO-In₂O₃-V₂O₅ przechodzący przez co najmniej dwa układy cząstkowe. Analiza wyników pozwala wyodrębnić jeden układ cząstkowy, tj. MnV₂O₆-Mn₂V₂O₇-InVO₄.
- 2. Wyznaczono temperaturę topnienia mieszaniny związków MnV_2O_6 , $Mn_2V_2O_7$ i $InVO_4$ w atmosferze powietrza na 825° ± 5°C.
- W fazie stałej MnCO₃, V₂O₅ i In₂O₃ oraz MnV₂O₆ i In₂O₃ nie są inertne wobec siebie, lecz reagują ze sobą z utworzeniem m.in. nieopisanego dotąd w literaturze związku (NF).

Badania w celu ustalenia składu nowego związku tworzącego się z zaangażowaniem wszystkich składników układu potrójnego $MnO-In_2O_3-V_2O_5$ oraz ustalenia pełnego podziału tego układu są kontynuowane.

LITERATURA

- [1] Reddy M.V., Wen B.L. Energy storage studies on InVO4 as high performance anode material for li-ion batteries. ACS Appl. Mater. Interfaces 2013, 5, 16.
- [2] Denis S., Baudrin E., Touboul M., Tarascon J.M. Synthesis and electrochemical properties of amorphous vanadates of general formula RVO₄ (R = In, Cr, Fe, Al, Y). J. Electrochem. Soc. 1997, 144, 4099–4109.
- [3] Touboul M., Popot A. Control of purity and crystallinity of MVO₄ compounds (M=Al, Cr, Fe, In, Y, Nd) by DTA. J. Therm. Anal. Calorim. 1986, 31, 117–124.

- [4] Chaison J., Wetchakun K. Investigation of the physical, optical, and photocatalytic properties of CeO₂/Fedoped InVO₄ composite. J. Phys. Chem. Solids. 2017, 111, 95–103.
- [5] Yan M., Yan Y. Ni²⁺ doped InVO₄ nanocrystals: One-pot microwave-assisted synthesis and enhanced photocatalityc O₂ production activity under visible-light. Mater. Lett. 2014, 121, 215–218.
- [6] Wetchakun N., Wanwaen P. Influence of Cu doping on the visible-light-induced photocatalytic activity of InVO₄. R. Soc. Chem. 2017, 7, 13911.
- [7] Jin G., Din S. Surface modification of InVO₄ nanoparticles on WO₃ plate array films for improved photoelectrochemical performance. RSC Advances 2016, 6, 53393.
- [8] Liu Y., Qian Y. Synthesis of MnV₂O₆ nanoflakes via simple hydrotermal proces. Front. Chem. China 2008, 3, 275–278.
- [9] Clemens O., Wright A.J., Knight K.S., Slater P.R. On the soft magnetic properties of the compounds of the series $Na_xMn_{4.5-x/2}(VO_4)_3$ and the magnetic structure of h.t.- $Mn_3(VO_4)_2$ (x = 1). Dalton Trans. 2013, 42, 7894–7900.
- [10] Huang J., Qiuyi G., Sleight A.W. Synthesis and crystal structure of a new mixed orthovanadate-pyrovanadate series: MBa₂V₃O₁₁ or MBa₂V₂PO₁₁ with M = Bi, In or rare earth. J. Solid State Chem. 1994, 110, 226–233.
- [11] Kristallov L.V., Khodos M.Y., Perelyaeva L.A., Zhuravlev V.D. Vibrational spectra and structure of barium rare earth vanadates, $Ba_2MV_3O_{11}$. Zh. Neorg. Khim. 1988, 33, 1989–1995.
- [12] Bosacka M. The subsolidus area of CoO–In₂O₃–V₂O₅ system. J. Therm. Anal. Calorim. 2012, 109, 511–515.
- [13] Bosacka M. Phase diagram of CdO–V₂O₅–In₂O₃ system. J. Alloys Compd. 2013, 574, 266–271.
- [14] Bosacka M., Filipek E., Pacześna A. Unknown phase equilibria in the ternary oxide V₂O₅-CuO-In₂O₃ system in subsolidus area. J. Therm. Anal. Calorim. 2016, 125, 1161–1170.
- [15] Bosacka M. New compound Mg₃In₄V₆O₂₄ and its physicochemical characteristic. J. Therm. Anal. Calorim. 2019, 138, 4289–4294.
- [16] Blońska-Tabero A., Bosacka M. Comparative studies in subsolidus areas of ternary oxide systems PbO--V₂O₅- In₂O₃ and PbO-V₂O₅-Fe₂O₃. J. Therm. Anal. Calorim. 2013, 113, 137–145.
- [17] Filipek E., Paczesna A., Piz M. Sr₂InV₃O₁₁ new ceramic compound in Sr₂V₂O₇–InVO₄ system and its characteristic. Ceram. Int. 2016, 42, 14148–14154.
- [18] Bosacka M. The synthesis and selected properties of new double vanadates M₂InV₃O₁₁, where M = Zn, Mg. Mater. Res. Bull. 2006, 41, 2181–2186.
- [19] Patnaik P. Manganese(II) oxide. In: Handbook of inorganic chemical. McGraw-Hill, CRC Press, 2003, 549– 550.
- [20] Webmineral Mineralogy Database, Manganosite Mineral Data, 2011.
- [21] Kuriyama S., Hosoya M. X-ray measurement of scattering factors of manganese and oxygen in manganous oxide. J. Phys. Soc. Jpn. 1962, 17, 1022.
- [22] Yin M., O'Brien S. Synthesis of monodisperse nanocrystals of manganese oxides. J. Am. Chem. Soc. 2005, 125(34), 10180–10181.
- [23] Vanadium pentoxide, ILO Iternational Chemical Safety Cards 0596, 1999.
- [24] Enjalbert R., Galy J. A. refinement of the structure of V₂O₅ nanowires. Acta Cystallogr. C 1986, 42, 1467.
- [25] Sela S., Duvgulub O., Kadirogluc U. Synthesis and characterization of nano-V₂O₅ by flame spray pyrolysis, and its cathodic performance in Li-ion rechargeable batteries. Appl. Surf. Sci. 2014, 318, 150–156.
- [26] Asim N., Radiman S. Vanadium pentoxide: Synthesis and characterization of nanorod and nanoparticle V_2O_5 using CTAB micelle solution. Micropor. Mesopor. Mat. 2009, 120, 397–401.
- [27] Hamberg I., Granqvist C.G. Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. J. Appl. Phys. 1986, 60, R123.
- [28] Touboul M., Melghit K., Benard P. Synthesis by "chemie douce" and characterization of indium vanadates. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994, 31, 151–161
- [29] Maensiri S., Laokul P. Indium oxide (In₂O₃) nanoparticles using Aloe vera plant extract: Synthesis and optical properties. J. Optoelectron. Adv. Mater. 2008, 10(3), 161–165.
- [30] Errandonea D., Gomis O. New polymorph of InVO₄: High pressure structure with six coordinated vanadium. Inorg. Chem. 2013, 52, 12790–12798.
- [31] Cirilli V., Burdese A. La corrosione di leghe refrattarie da parte di ceneri petrolio contenenti vanadio. Atti Acad. Sci. Torino, 1960/1961, 95, 206–207.
- [32] Krasnenko T., Zabara I. Investigation of the Ca_{1-x}Mn(VO₃)₂ solid solution. Inorg. Mater. 1987, 23, 1252.
- [33] Dziembaj L., Ziółkowski J. Polymorphism and thermal expansion of manganese pyrovanadate, Mater. Chem. 1978, 3, 157–170.
- [34] Leroux F., Liao J. Synthesis, structures, magnetic properties, and phase transition of manganese(II) divanadate: Mn₂V₂O₇. J. Solid State Chem. 1996, 121, 214–224.
- [35] Surat L., Velikodnyi Y. The Mn₂V₂O₇-β-Mg₂V₂O₇ system. J. Inorg. Chem. 1991, 36, 1058.
- [36] Beck H., Clemens O. New phases I the system LiMnVO₄-Mn_(1.5)VO₄. J. Solid State Chem. 2011, 184, 2640– 2647.
- [37] Clark G., Morley R. Manganese orthovanadate Mn₃(VO₄)₂. Inorg. Nucl. Chem. 1977, 39, 1841–1843.
- [38] Bekheet M., Dubrovinsky M. Compressibility and structural stability of spinel-type MnIn₂O₄. J. Solid State Chem. 2015, 230, 301–308.
- [39] Bekheet M., Miehe G. Low temperature synthesis of nanocrystalline MnIn₂O₄ spinel. Dalton Trans. 2012, 41, 3374.
- [40] Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore (USA), File Nos.: 00-048-0898, 00-009-0387, 00-007-0268, 04-015-4061, 00-035-0139, 04-005-5422.
- [41] Orel B., Surca Vuk A., Opara Krasovec U., Drazic G. Electrochromic and structural investigation of InVO₄ and some other vanadia-based films. Electrochim. Acta 2001, 46, 2059–2068.
- [42] Cimino N., Cimino F., Artuso F, Decker F., Orel B., Surca Vuk A., Zanoni R. XPS and IR studies of transparent InVO₄ films upon Li charge – discharge reactions. Solis State Ionics 2003, 165, 89–96.
- [43] Tenailleau C., Pring A., Liu Y., Tarantino S. Composition-induced structural phase transition in the (Ba_{1-x}La_x)₂In₂O_{5+x} system. J. Solid State Chem. 2005, 178, 882–891.
- [44] Cai G., Chen X.L., Wang W.Y., Lou Y.F., Liu J., Zhao J.T., Chen H.H. A new promising scintillator Ba₃InB₉O₁₈. J. Solid State Chem. 2008, 181, 646–651.
- [45] Wang X., Griend S. Structure and cation distribution of ternary vanadates FeMg₂V₃O₁₁ and FeZn₂V₃O₁₁. J. Alloys Compd. 2000, 298, 119–124.
- [46] Sun K., Litvinchuk A., Tapp J. BaMn₉[VO]₆(OH)₂: A unique canted antiferromagnet with a chiral "paddle-wheel" structural feature. Inorg. Chem. 2015, 54, 898–904.
- [47] Sanjeewa L., McGuire M., McMileen C. Honeycomb-like S = 5/2 spin-lattices in manganese(II) vanadates. Inorg. Chem. 2016, 55, 9440–9249.

HERBICYDOWE CIECZE JONOWE Z KATIONEM 1-(2-ALKOKSY-2-OKSOETYLO)-3-HYDROKSYPIRYDYNIOWYM

Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK, Marta WOJCIESZAK, Zuzanna BARTOSZEWSKA, Michał NIEMCZAK

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

WSTĘP

Pirydyna jest bezbarwną, rozpuszczalną w wodzie cieczą o swoistym, nieprzyjemnym zapachu. Wykazuje słabo zasadowy charakter, jest silnie higroskopijna oraz łatwopalna. W kontakcie z wodą tworzy monohydrat, natomiast w reakcji z mocnymi kwasami powstają krystaliczne sole pirydyniowe. Początkowo pirydynę otrzymywano jako produkt uboczny zgazowania węgla bądź jako jeden z ekstraktów ze smoły węglowej. Te dawne metody były jednak energochłonne i mało wydajne. Obecnie niemalże całość pirydyny w przemyśle chemicznym otrzymywana jest na drodze syntezy, opartej głównie na badaniach przeprowadzonych przez Arthura Rudolfa Hantzscha i Aleksieja Cziczibabina [1–3].

Pochodna pirydyny, 3-hydroksypirydyna, ma postać bezbarwnego ciała stałego, umiarkowanie rozpuszczalnego w wodzie. Charakteryzuje się nawet 3-krotnie mniejszą toksycznością od pirydyny, co stwierdzono na podstawie badań przeprowadzonych na myszach. Pierwotnie 3-hydroksypirydynę wydzielono z produktów rozkładu termicznego liści rośliny gatunku *Salvia divinorum*, ściślej z dymu jej płonących liści [2, 3]. Najważniejszą właściwością 3-hydroksypirydyny jest hamowanie lub opóźnianie reakcji utleniania. Znajduje ona zastosowanie głównie w substancjach, które zapobiegają niepożąda-nym skutkom utleniania w tkankach zwierzęcych [4].

Pirydyna i jej pochodne są powszechnie stosowane w farmacji, np. pirydoksyna oraz witamina B3 są wykorzystywane w szerokiej gamie leków oraz suplementów diety. Odgrywają one kluczową rolę w metabolizmie organizmów żywych. Związki te z powodzeniem wykorzystuje się także w przemyśle do produkcji chemikaliów, klejów do tekstyliów, katalizatorów oraz rozpuszczalników [5]. Struktury pirydyny oraz 3-hydroksypirydyny przedstawiono na rysunku 1.



Pirydyna 3-Hydroksypirydyna

Rys. 1. Pirydyna oraz 3-hydroksypirydyna

Pirydynę oraz jej pochodną 3-hydroksypirydynę można zastosować jako substrat w reakcji czwartorzędowania. W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymuje się odpowiednie halogenki pirydyniowe, które są prekursorami w syntezie cieczy jonowych o zdefiniowanych właściwościach fizykochemicznych i aktywności biologicznej [6, 7]. Przykładowa reakcja została zaprezentowana na rysunku 2.

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) są nowatorskimi związkami, uważanymi za przyszłość przemysłu chemicznego, elektrochemicznego, nanotechnologicznego oraz medycyny. Ich cechą charak-



Rys. 2. Reakcja czwartorzędowania

terystyczną i zarazem jednym z kryteriów klasyfikacji jest temperatura topnienia poniżej 100°C [8–10]. Głównymi zaletami ILs jest pozostawanie w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, co zawdzięczają swojej unikatowej budowie jonowej. Kation cieczy jonowej o charakterze organicznym o symetrycznej strukturze oraz mniejszy anion stanowią barierę w tworzeniu sieci krystalicznej, co skutkuje uniemożliwieniem przemiany fazowej cieczy w ciało stałe [11].

ILs odznaczają się doskonałymi właściwościami, które mają potencjał aplikacyjny w różnych gałęziach przemysłu. Jedną z takich cech jest ich niska prężność par, przekładająca się na znikomą lotność, dzięki czemu w sposób znaczący redukuje się niekorzystny wpływ na środowisko oraz bezpieczeństwo pracy użytkownika. Wyróżniają się ponadto wysoką stabilnością termiczną, lepkością oraz gęstością. Ciecze jonowe cechuje także wysokie przewodnictwo elektryczne, są również dobrymi rozpuszczalnikami niektórych polimerów, związków organicznych i nieorganicznych [12, 13].

Pierwotnie ciecze jonowe znajdowały zastosowanie głównie jako elektrolity w przemyśle elektrochemicznym. Możliwość swego rodzaju "projektowania" cieczy jonowej przez odpowiedni dobór kationu i anionu pozwala na uzyskanie związku o pożądanych właściwościach, zarówno fizycznych, jak i chemicznych. Z tego powodu zainteresowanie ILs w ośrodkach badawczych, przemyśle, a także w farmacji i medycynie w ostatnich latach ciągle wzrasta. Kolejnym z atutów tych związków jest ich stosunkowo łatwa synteza, niewymagająca specjalistycznej aparatury, pozostająca ciągle wydajną. W farmacji stosowane są jako "zielone rozpuszczalniki", a także jako leki przeciwwirusowe w postaci acyklicznych analogów nukleozydów [14, 15].

W ostatnich latach w sposób znaczący wzrosło zainteresowanie cieczami jonowymi należącymi do tzw. III generacji. Ciecze te oprócz zamierzonych właściwości fizykochemicznych posiadają także zaprojektowaną aktywność biologiczną. Wyróżnia się m.in. ILs charakteryzujące się aktywnością bakteriobójczą, bakteriostatyczną, grzybobójczą, chwastobójczą lub mające zastosowanie jako deterenty pokarmowe.

Deterentami pokarmowymi są ciecze jonowe, które w sposób całkowity bądź wybiórczy hamują żerowanie owadów na produktach spożywczych i roślinach. Skutkuje to zahamowaniem lub całkowitym zaprzestaniem żerowania owadów w obszarze zastosowania deterentnej cieczy jonowej, co w rezultacie powoduje ich śmierć głodową. Wykazują przy tym znikomą lub niską toksyczność w odniesieniu do insektów, ludzi oraz innych zwierząt. Problem jest jednak ustalenie właściwej dawki substancji oraz termin jej aplikacji, który uzależniony jest zazwyczaj od stadium rozwojowego owada [16–18].

Starszą i nieco lepiej zbadaną grupą cieczy jonowych III generacji są herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs). Nazwa ta pierwszy raz została użyta w literaturze naukowej w 2011 r. [19]. W przypadku cieczy jonowych III generacji możliwy jest taki dobór jonów, aby jeden związek mógł działać korzystnie na rozwój plonów, a drugi w sposób zdecydowany redukować wzrost chwastów na polach uprawnych [16, 17]. Szereg herbicydów dostępnych komercyjnie występuje w postaci anionowej (np. 2,4-D, MCPA, MCPP oraz dikamby – rys. 3) [20]. Za zastosowaniem anionów herbicydowych przemawia fakt, że wykazują one większą selektywność w redukcji zachwaszczenia niż ich odpowiedniki kationowe. W projektowaniu cieczy jonowej do wyżej wymienionych anionów często dobiera się



Rys. 3. Struktury 2,4-D, MCPA, MCPP oraz dikamby

kation, który poprawia właściwości zwilżające. W tym celu można zastosować kationy np. imidazoliowe, izochinolinowe, piperydyniowe czy pirydyniowe [19]. Możliwość kombinacji kationu i anionu stwarza praktycznie nieograniczoną liczbę projektów cieczy jonowych, jakie można uzyskać. Do zalet herbicydowych cieczy jonowych zalicza się przede wszystkim niską lotność oraz możliwość ustalenia już na etapie projektowania związku stopnia jej rozpuszczalności w wodzie. Dodatkowo sole te odznaczają się niewielką migracją w glebie, co zmniejsza zagrożenie dla środowiska naturalnego [19].

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Materiały

Substraty oraz rozpuszczalniki wykorzystane do syntezy zestawiono w tabeli 1.

Lp.	Nazwa	Czystość	Producent
1	aceton	99,5%	P.O.Ch.
2	acetonitryl	99,5%	P.O.Ch.
3	chloroform	98%	P.O.Ch.
4	DMSO	99%	P.O.Ch.
5	metanol	99,5%	P.O.Ch.
6	3-hydroksypirydyna	98%	Sigma-Aldrich
7	octan etylu	99%	P.O.Ch.
8	woda destylowana	przewodnictwo	na wyposażeniu
		2 μS/cm	laboratorium
9	2-chlorooctan metylu	99%	Sigma-Aldrich
10	2-chlorooctan tert-butylu	99%	Sigma-Aldrich
11	2-chlorooctan etylu	98%	Sigma-Aldrich

Tabela 1. Substraty oraz rozpuszczalniki wykorzystane podczas badań

Synteza

Synteza chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowych

Reakcję otrzymywania czwartorzędowych soli 3-hydroksypirydyniowych, wykorzystanych do syntezy cieczy jonowych, przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [6]. Do kolby reakcyjnej zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono 0,05 mola 3-hydroksypirydyny, następnie dodano 30 cm³ acetonitrylu oraz równomolową ilość odpowiedniego chloroestru (2-chlorooctanu metylu, 2-chlorooctanu etylu lub 2-chlorooctanu tert-butylu). Reakcje czwartorzędowania prowadzono w temperaturze 40°C pod chłodnicą zwrotną przez 48 h. Po zakończeniu reakcji kolbę schłodzono do temperatury 5°C. Wytrącony osad odsączono, a następnie przemywano acetonitrylem. Otrzymany chlorek 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowy suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C.

Synteza cieczy jonowych z kationem 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowym

0,05 mola chlorku 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowego oraz 0,05 mola soli potasowej kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego wprowadzono do reaktora, a następnie dodano 15 cm³ metanolu. Po czym układ mieszano przez 25 min w temperaturze 25°C. Po reakcji odparowano metanol na wyparce obrotowej pod obniżonym ciśnieniem. Następnie do produktu reakcji dodano 20 cm³ acetonu i 4 cm³ metanolu, po czym całość schłodzono w celu wytrącenia produktu ubocznego (chlorek potasu). Wytrąconą sól nieorganiczną odsączono, a od przesączu odparowano rozpuszczalniki. W ostatnim etapie otrzymany produkt suszono w suszarce próżniowej przez 24 h w temperaturze 50°C.

Analiza widma protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego dla otrzymanych ILs 1-3

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach IL **1** (2,4-dichlorofenoksyoctan 1-(2-metoksy-2-ok-soetylo)-3-hydroksypirydyniowy)



¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 3,85 (s, 3H); 4,67 (s, 2H); 5,50 (s, 2H); 6,96 (m, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,90 (m, 2H); 8.43 (m, 2H).

¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 53,4; 61,6; 67,7; 115,9; 124.7; 127,1; 128,8; 129,4; 130,8; 134,0; 135,8; 137,3; 154,4; 160,2; 167,9; 173,2.

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach IL **2** (2,4-dichlorofenoksyoctan 1-(2-etoksy-2-okso-etylo)-3-hydroksypirydyniowy)



¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 1,32 (t., 3H); 4,31 (m, 2H); 4,65 (s, 2H); 5,50 (s, 2H); 6,95 (m, 1H); 7,20 (m, 1H); 7,37 (m, 1H); 7,88 (m, 2H); 8.40 (m, 2H).

¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 14,4; 54,0; 61,8; 67,9; 115,9; 124,7; 127,0; 128,8; 129,3; 130,8; 134,0; 135,9; 137,0; 154,4; 160,5; 167,9; 173,4.

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach IL **3** (2,4-dichlorofenoksyoctan 1-[2-(tert-butoksy)--2-oksoetylo]-3-hydroksypirydyniowy)



¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 1,51 (s, 9H); 4,59 (s, 2H); 5,37 (s, 2H); 6,94 (m, 1H); 7,18 (m, 1H); 7,35 (m, 1H); 7.83 (m, 2H); 8.23 (m, 2H).

¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 28,2 (3C); 62,2; 68,5; 85,7; 115,8; 124,6; 126,8; 128,7; 129,2; 130,7; 134,0; 135,9; 136,0; 154,6; 161,5; 166,3; 174,3.

Analiza spektroskopowa

Struktury otrzymanych związków potwierdzono, wykonując widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR i ¹³C NMR) w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Naukowej działającym przy Uniwersytecie A. Mickiewicza w Poznaniu. Widma NMR wykonano na spektrometrze Varian model XL 400 o częstotliwości generowania 400 MHz dla widma protonowego oraz 75 MHz dla widma węglowego. Jako standard wewnętrzny zastosowano tetrametylosilan (TMS), natomiast jako rozpuszczalnika użyto metanolu (CD₃OD).

Rozpuszczalność

Rozpuszczalność otrzymanych soli przebadano zgodnie z metodą opisaną przez A. Vogela [21]. Do naważki 0,1 g dodawano kolejno po 1 lub 2 cm³ rozpuszczalnika. Test rozpuszczalności przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Za zakończenie badania uważano moment całkowitego rozpuszczenia naważki danego związku w 1 lub 3 cm³ rozpuszczalnika. Związek uznano za nierozpuszczalny, jeżeli nie ulegał rozpuszczeniu w 3 cm³ danego rozpuszczalnika. Związek ulegający rozpuszczeniu w 1 cm³ uznawano za bardzo dobrze rozpuszczalny, natomiast sole rozpuszczalne w 3 cm³ za słabo rozpuszczalne. Do wykonania analizy wykorzystano chloroform, dimetylosulfotlenek (DMSO), acetonitryl, metanol, octan etylu i wodę destylowaną.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Synteza

Chlorki 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowe zostały otrzymane zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [6]. W wyniku czwartorzędowania 3-hydroksypirydyny odpowiednim chloroestrem w acetonitrylu otrzymano założone sole. Schemat reakcji przedstawiono na rys. 4.



R: -CH₃, -C₂H₅, -C₄H₉



W kolejnym etapie syntezy otrzymane chlorki 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowe poddano reakcji wymiany, w wyniku której anion chlorkowy został zastąpiony anionem 2,4-dichloro-fenoksyoctanowym (2,4-D). Szczegółowy sposób syntezy został przedstawiony w części Metodyka prowadzenia badań, natomiast ogólny schemat reakcji na rys. 5.



Rys. 5. Synteza 2,4-dichlorofenoksyoctanów 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowych

Z wykorzystaniem opracowanych metod syntezy zaprojektowanych struktur otrzymano trzy nowe ciecze jonowe z kationem 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowym oraz anionem 2,4-dichlorofenoksyoctanowym. Struktury otrzymanych czwartorzędowych soli potwierdzono metodami spektroskopii NMR (¹H i ¹³C NMR). Ogólnie rzecz biorąc, zaobserwowano charakterystyczne sygnały pochodzące od anionu i kationu. Na widmach ¹H NMR ILs **1–3** odnotowano przesunięcia chemiczne dla protonów podstawnika 2-alkoksy-2-oksoetylowego przy wartościach od 1,27 do 3,35 ppm oraz od 4,61 do 4,99 ppm. Ponadto sygnały pochodzące od protonów w pierścieniach aromatycznych występowały przy wartościach od 6,94 do 8,43 ppm. Na widmach ¹³C NMR także zaobserwowano charakterystyczne przesunięcia chemiczne pochodzące od atomów węgla w strukturze kationu oraz anionu.

Wydajności oraz postać w temperaturze 25°C syntezowanych produktów zestawiono w tabeli 2. Wszystkie syntezowane ILs 1–3 miały postać cieczy o wysokiej lepkości w temperaturze 25°C, a wydajności reakcji wymiany mieściły się w przedziale od 90 do 94%. W celu uniknięcia absorbowania wody z powietrza otrzymane związki były przechowywane w eksykatorze próżniowym nad sitami molekularnymi.



Tabela 2. Wydajność oraz postać otrzymanych związków

Analiza rozpuszczalności

Syntezowane ciecze jonowe z kationem 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksy-pirydyniowym (**1–3**) poddano analizie rozpuszczalności w temperaturze 25°C. W tym celu zastosowano rozpuszczalniki takie jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, octan etylu oraz chloroform (rozpuszczalniki wykorzystane do analizy rozpuszczalności zestawiono w tabeli 1). Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Pozpuczczalnik		IL	
ROZPOSZCZAITIK	1	2	3
Octan etylu	-	-	-
Chloroform	-	-	±
Metanol	±	±	±
Acetonitryl	-	-	-
DMSO	+	+	+
Woda	_	-	-
"+" – bardzo dobrze rozpuszczalne; " \pm " – słabo rozpuszczalne; "–" – nierozpuszczalne			

Tabela 3. Rozpuszczalność otrzymanych związków w temperaturze 25°C

Otrzymane ILs 1-3 nie rozpuszczały się w octanie etylu, chloroformie (z wyjątkiem soli 3), acetonitrylu oraz wodzie destylowanej. Doskonałą rozpuszczalność wykazały natomiast w DMSO. Wpływ struktury na rozpuszczalność odnotowano w przypadku rozpuszczania otrzymanych soli w chloroformie, gdzie sól 3 jako jedyna rozpuszczała się słabo w tym rozpuszczalniku.

Porównując otrzymane wyniki z danymi literaturowymi dotyczącymi chlorków 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowych, zaobserwować można, że zamiana anionu nieorganicznego na anion 2,4-D powoduje obniżenie rozpuszczalności w wodzie oraz metanolu. Największą różnicę odnotowano dla wody, gdzie odpowiednie chlorki bardzo dobrze rozpuszczały się w tym rozpuszczalniku, natomiast syntezowane ciecze jonowe nie ulegały rozpuszczeniu [6].

WNIOSKI

- Opracowane metody syntezy oraz oczyszczania pozwalają na uzyskanie 2,4-dichloro-fenoksyoctanów 1-(2-alkoksy-2-oksoetylo)-3-hydroksypirydyniowych z wydajnością przekraczającą 90%. Ponadto do oczyszczania otrzymanych produktów wykorzystano aceton oraz metanol, które są rozpuszczalnikami wykorzystywanymi w wielu procesach przemysłowych.
- 2. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H i ¹³C NMR).
- 3. Wszystkie otrzymane sole były cieczami o wysokiej lepkości w temperaturze 25°C.
- 4. Wszystkie zsyntezowane sole były rozpuszczalne w metanolu i DMSO, natomiast nie były rozpuszczalne w octanie etylu, acetonitrylu i wodzie.

PODZIĘKOWANIA

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

LITERATURA

- [1] Behr A. Angewandte homogene katalyse. Wiley-VCH, 2008.
- [2] Anderson T. Ueber die producte der trocknen destillation thierischer materien. Wiley-VCH, 1851.
- [3] http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7683.html (3.05.2022).
- [4] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7971#section=Pharmacology-and-Biochemistry(3.05.2022).

- [5] Shimizu S., Watanabe N., Kataoka T., Shoji T., Abe N., Morishita S., Ichimura H. Pyridine and pyridine derivatives. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH, 2000.
- [6] Kaczmarek D.K., Czuryszkiewicz D., Rzemieniecki T., Wojcieszak M., Niemczak M., Bartoszewska Z. Synteza czwartorzędowych soli pirydynowych. W: Lendzion-Bieluń Z., Moszyński D. (red.). Postępy w technologii i inżynierii chemicznej 2020: zastosowania metod inżynierii chemicznej. Wydaw. Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, 2020, 45–54.
- [7] Kaczmarek D.K., Bartoszewska Z., Rzemieniecki T., Wojcieszak M., Szymaniak D., Niemczak M. Klejdysz T. Synteza i właściwości pirydyniowych cieczy jonowych z anionem pelargonianowym. W: Szłyk E. (red.). Na pograniczu chemii, biologii i fizyki – rozwój nauk. Tom 2. Wydaw. Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2021, 31–44.
- [8] Bodo E., Migliorati V. Ionic liquids classes and properties. InTech, 2011.
- [9] Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis, Wiley-VCH, 2008.
- [10] Kaczmarek D.K., Gwiazdowska D., Juś K., Klejdysz T., Wojcieszak M., Materna K., Pernak J. Glycine betaine-based ionic liquids and their influence on bacteria, fungi, insects and plants. New J. Chem. 2021, 45, 6344–6355
- [11] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych "w pigułce". Chemik 2016, 70, 471–480.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Kuzmina O., Hallett J.P. Application, purification, and recovery of ionic liquids. Elsevier. 2016.
- [15] Proszowska A., Siódmiak T., Marszał M.P. Ciecze jonowe nowe możliwości w syntezie substancji leczniczych. Ann. Acad. Med. Siles. 2012, 66, 59–65.
- [16] Pernak J. Ciecze jonowe: związki na miarę XXI wieku. Przem. Chem. 2003, 82, 521–524.
- [17] Nawrot J., Klejdysz T. Ciecze jonowe jako deterenty pokarmowe szkodników magazynowych. Przem. Chem. 2013, 92, 1643–1645.
- [18] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. Przem. Chem. 2003, 82, 521–524.
- [19] Holmberg K. Natural surfactants. Colloid & Interface Science. 2001, 6, 148–159.
- [20] Pernak J., Niemczak M., Chrzanowski Ł., Ławniczak Ł., Fochtman P., Marcinkowska K., Praczyk T. Betaine and carnitine derivatives as herbicidal ionic liquids. Chem. Eur. J. 2016, 22, 12012–12021.
- [21] Vogel A.I., Furniss B.S. Preparatyka organiczna. Wydaw. Nauk. PWN, 2006.

AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNA LIŚCI ORZECHA WŁOSKIEGO ORAZ LIŚCI ORZECHA LASKOWEGO

Zofia KLASZTORNA¹, Zlata ZIAZIULIA¹, Łukasz KUCHARSKI², Anna NOWAK², Adam KLIMOWICZ²

¹ Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

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

WSTĘP

Orzech włoski (łac. *Juglans regia* L.) to drzewo liściaste, które naturalnie występuje na terytorium Bałkanów, Europy Południowo-Zachodniej, Azji Środkowej i Wschodniej oraz na terenach południowo-zachodnich Chin. Liście tego drzewa mają charakterystyczny wygląd i zapach. Wykazują działanie przeciwgrzybicze, przeciwwirusowe, przeciwkrwotoczne, przeciwzapalne, a także działają ściągająco [1, 2]. Za powyższą aktywność odpowiedzialne są m.in. witaminy C, B1, B8, P, A, E, taniny oraz minerały takie jak cynk, fosfor, magnez, mangan i jod. Liście orzecha włoskie wykorzystywane są w różnych środkach do leczenia i pielęgnacji w różnych postaciach – kremów, maści, nalewek, proszków, płynów do płukania, wywarów. Mogą być stosowane zarówno zewnętrznie na skórę, jak i wewnętrznie [2].

Orzech laskowy (łac. *Corylus avellana*) jest najbardziej rozpowszechniony w Europie Południowo--Wschodniej i Azji Mniejszej, ale nie są to jedyne miejsca jego występowania. Orzech laskowy jest uprawiany również w Niemczech, Ameryce Północnej, Włoszech, na Bałkanach, a także w Polsce. Liście rośliny są cennym źródłem witamin B₁, B₂, C i E, a także minerałów takich jak potas, żelazo, kobalt, fosfor, wapń, cynk [3]. Związki te są niezbędne do prawidłowego działania wszystkich układów oraz narządów. W medycynie ludowej wykorzystywano ich działanie przeciwobrzękowe i przeciwbakteryj-ne, a także przeciw hemoroidom. W liściach występują ponadto takie składniki jak: olejek eteryczny, glikozydy, kwas askorbinowy, myrycytrozyd, garbniki czy kwas palmitynowy [4].

W obu tych roślinach wykazano obecność związków chemicznych, tzw. flawonoidów (juglanina, awikularyna, hiperozyd, 3-arabinozyd kwercetyny), które mają działanie przeciwutleniające, przeciwko wolnym rodnikom. Wolny rodnik to cząsteczka lub jej część, która ma niesparowany elektron na molekularnym lub zewnętrznym orbitalu atomowym, powstająca w organizmie wskutek zachodzących przemian metabolicznych. Obecność takiego elektronu jest inicjującym ogniwem stresu oksydacyjnego i nadaje układowi wysoką reaktywność w przemianach chemicznych, a w związku z tym zachodzi ryzyko uszkodzenia biologicznie ważnych cząsteczek [5]. Aby zrównoważyć stres oksydacyjny, wyeliminować wolne rodniki, a także wzmocnić obronę przeciwutleniającą w przypadku starzenia się organizmu, wykorzystuje się przeciwutleniacze (AO) – naturalne lub syntetyczne substancje, które spowalniają utlenianie i rozwój reakcji łańcuchowych przez dezaktywację pozbawionych elektronu cząsteczek tlenu [6].

CEL BADAŃ

Obecnie trwają poszukiwania naturalnych antyoksydantów, które mogłyby znaleźć zastosowanie w kosmetykach. Takimi surowcami mogą być orzech laskowy oraz orzech włoski. W praktyce rzadko korzysta się z liści tych roślin, które są cennym źródłem antyoksydantów. Liście są w zasadzie materiałem odpadowym, który warto wykorzystać. Celem badań była ocena aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów alkoholowych liści orzecha włoskiego oraz liści orzecha laskowego, zebranych po okresie wegetacyjnym.

METODYKA BADAŃ

DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl), ABTS (2,2'-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (USA), odczynnik Folina–Ciocâlteu (F-C) z firmy Merck–Darmstadt (Niemcy), natomiast etanol, metanol, n-propanol oraz izopropanol z firmy Chempur (Piekary Śląskie).

Liście orzecha włoskiego zostały zebrane w Ukrainie, w mieście Chmielnicki, na terenie prywatnego ogrodu. Z kolei liście orzecha laskowego zostały zebrane w Białorusi, w Grodnie, też na terenie prywatnego ogrodu. Zbiór liści przypadł na koniec września i zostały one od razu poddane procesowi naturalnego suszenia w suchym, przewiewnym i ciemnym pomieszczeniu. Po wysuszeniu dokonano oceny ich jakości, a następnie je zmielono.

Każdy z surowców, w ilości 0,5 g, został wykorzystany do sporządzenia ekstraktu w 10 cm³ rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalniki wykorzystano następujące alkohole – metanol (40%, 70%, 99% (v/v)), etanol (40%, 70%, 99% (v/v)), izopropanol (40%, 70%, 99% (v/v)) oraz n-propanol (40%, 70%, 99% (v/v)). Wszystkie próbki poddano ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz. Ekstrakcja trwała 15, 30 lub 60 min. Po zakończeniu procesu ekstrakty zostały przefiltrowane za pomocą sączka z bibuły filtracyjnej i oddzielone od surowca roślinnego oraz umieszczone w szczelnych plastikowych probówkach do czasu oznaczenia ich właściwości antyoksydacyjnych.

W tym celu wykorzystano metody DPPH (rys. 1), ABTS (rys. 2), natomiast całkowitą zawartość polifenoli oznaczono metodą Folina–Ciocâlteu (rys. 3).

W celu oznaczenia potencjału antyoksydacyjnego metodą DPPH przygotowano roztwór DPPH w 96-procentowym etanolu: odważono 0,012 g rodnika DPPH i przeniesiono do butelki wykonanej z ciemnego szkła. Dodano 100 cm³96-procentowego (v/v) etanolu. Tak przygotowany roztwór umieszczono na mieszadle magnetycznym na okres 60 min i mieszano do momentu całkowitego rozpuszczenia DPPH. W celu otrzymania roztworu roboczego DPPH należało rozcieńczyć 70-procentowym (v/v) etanolem, aż do uzyskania wyjściowej absorbancji roztworu roboczego przy długości fali 517 nm w zakresie 0,980–1,020. Oznaczenie absorbancji ekstraktu wykonano w kuwetach o grubości 1 cm. Analizę przeprowadzono, mieszając 2850 µl roztworu DPPH oraz 150 µl badanego ekstraktu. Pomiaru dokonano po 10-minutowej inkubacji w temperaturze pokojowej. Jeśli badany ekstrakt miał właściwości antyoksydacyjne, to roztwór w kuwecie zmieniał barwę z ciemnofioletowej na słomkowożółtą [7].



Rys. 1. Oznaczenie metodą DPPH: w kuwetach od lewej znajdują się badany ekstrakt roślinny, roztwór DPPH, roztwór DPPH i ekstraktu bezpośrednio po zmieszaniu, roztwór DPPH i ekstraktu po 10 min inkubacji

Drugą metodą, którą wykorzystano do oznaczenia aktywności antyoksydacyjnej, była metoda ABTS. W celu przygotowania rodnika ABTS odważono 0,132 g nadsiarczanu potasu (K₂S₂O₈), przeniesiono do szklanej zlewki i rozpuszczono w 200 cm³ wody destylowanej, otrzymując tym samym wodny roztwór nadsiarczanu potasu o stężeniu 2,45 mM. W butelce wykonanej z ciemnego szkła zmieszano odważone za pomocą wagi analitycznej 0,114 g ABTS z 30 cm³ 2,45 mM roztworu K₂S₂O₈. Tak przygotowany roztwór odstawiono na 24 h w temperaturze pokojowej bez dostępu światła. Po dobowej inkubacji rozcieńczono roztwór 50-procentowym (v/v) metanolem tak, aby jego absorbancja przy długości fali 734 nm mieściła sią w przedziale 0,980–1,020. W celu dokonania oznaczenia badanych próbek zmieszano 2500 µl roztworu ABTS z 25 µl próbki badanej. Jeżeli próbka wykazuje właściwości antyoksydacyjne, to po upływie 6 min barwa roztworu ABTS zmienia się z niebieskiej na jasnoniebieską, a nawet może on ulec całkowitemu odbarwieniu [8]. Po zakończeniu inkubacji dokonano pomiaru absorbancji przy podanej powyżej długości fali.

Aktywność antyoksydacyjna została wyliczona za pomocą wzoru:

$$RSA \ [\%] = \left(1 - \frac{Ap}{Ao}\right) * 100\%$$

gdzie: A_p – absorbancja próby badanej, A_0 – absorbancja próby kontrolnej. Podany wzór był wykorzystany dla każdej z próbek. W celu przeliczenia aktywności antyoksydacyjnej wyrażonej jako %RSA na aktywność antyoksydacyjną wyrażoną jako równoważnik troloksu skorzystano z przelicznika 1 mmol troloksu/l \rightarrow 5,01 mg troloksu/g surowca. Przelicznik ten wynika z przeliczenia %RSA na odpowiadające mu stężenie troloksu na podstawie wyznaczonej krzywej wzorcowej i uwzględnieniu, że stężenie surowca wynosiło 5%.



Rys. 2. Oznaczenie metodą ABTS: w kuwetach od lewej znajdują się badany ekstrakt roślinny, roztwór ABTS, roztwór ABTS i ekstraktu bezpośrednio po zmieszaniu, roztwór ABTS i ekstraktu po 6 min inkubacji



Rys. 3. Oznaczenie metodą Folina–Ciocâlteu: w kuwetach od lewej znajdują się badany ekstrakt roślinny, roztwór F-C, roztwór F-C i ekstraktu bezpośrednio po zmieszaniu, roztwór F-C i ekstraktu po 15 min inkubacji

Metoda F-C (Folina–Ciocâlteu) pozwala określić zawartość polifenoli w badanej próbce. W metodzie tej obserwuje się zmianę barwy jasnozielonej na niebieskozieloną w wyniku redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V).

Sposób postępowania w przypadku tej metody był następujący: w celu otrzymania roztworu roboczego za pomocą pipety automatycznej odmierzono 2 cm³ handlowego odczynnika Folina–Ciocâlteu i zmieszano go z 18 cm³ wody destylowanej w butelce wykonanej z ciemnego szkła. Tak przygotowywany roztwór odstawiono w zaciemnione miejsce na ok. 40 min. Na wadze analitycznej odważono 0,106 g bezwodnego węglanu sodu (Na₂CO₃), a następnie rozpuszczono go w szklanej zlewce w 200 cm³ wody destylowanej. Tak przygotowany 0,005-molowy roztwór Na₂CO₃ wykorzystano do oznaczania całkowitej zawartości polifenoli metodą Folina–Ciocâlteu. Do każdej kuwety dodano 1,35 cm³ roztworu węglanu sodu i taką samą objętość wody destylowanej, a następnie 0,15 cm³ badanego ekstraktu oraz 0,15 cm³ roboczego roztworu odczynnika F-C. Po 15-minutowej inkubacji zmierzono absorbancję przy długości fali 750 nm. Zawartość polifenoli w badanej próbce wyznaczono na podstawie krzywej wzorcowej [7].

WYNIKI BADAŃ

Aktywność antyoksydacyjna oznaczona metodą DPPH

Ekstrakty z liścia orzecha laskowego w większości wykazywały aktywność na poziomie ok. 3 mg troloksu/g surowca (rys. 4).

Najwyższe wartości otrzymano w przypadku ekstraktów sporządzonych w 99-procentowym metanolu przy wykorzystaniu wszystkich czasów ekstrakcji – w przypadku 15-minutowej ekstrakcji uzyskano wynik 3,44 \pm 0,07 mg troloksu/g surowca, 30 minutowej – 3,46 \pm 0,04 mg troloksu/g surowca, 60-minutowej 3,31 \pm 0,04 mg troloksu/g surowca. Również wysoką aktywność uzyskano w ekstraktach sporządzonych w 70-procentowym etanolu w wyniku ekstrakcji 15-minutowej – 3,46 \pm 0,02 mg trolok-



Rys. 4. Aktywność oksydacyjna ekstraktów z liścia orzecha laskowego oznaczana metodą DPPH i wyrażona jako mg troloksu/g surowca



Rys. 5. Aktywność oksydacyjna ekstraktów z liścia orzecha włoskiego oznaczona metodą DPPH i wyrażona jako mg troloksu/g surowca

su/g surowca, po 30-minutowej ekstrakcji w 99-procentowym izopropanolu – 3,44 ± 0,09 mg troloksu/g surowca oraz 15-minutowej ekstrakcji w 99-procentowym izopropanolu – 3,43 ± 0,10 mg troloksu/g surowca. Z kolei niewielkimi właściwościami cechował się ekstrakt w 70-procentowym n-propanolu sporządzony w czasie 15 min, którego aktywność wynosiła 2,30 ± 0,33 mg troloksu/g surowca, jak również po 60 min w 70-procentowym metanolu – 2,18 ± 0,05 mg troloksu/g surowca. Najniższą aktywność wykazały ekstrakty w stężonym etanolu otrzymane w czasie 15 min – 1,68 ± 0,39 mg troloksu/g surowca oraz stężonym izopropanolu w czasie 60 min – 1,49 ± 0,28 mg troloksu/g surowca.

W porównaniu z liśćmi orzecha laskowego ekstrakty z liści orzecha włoskiego wykazują słabsze właściwości, w większości na poziomie ok. 2 mg troloksu/g surowca (rys. 5). Najlepszą aktywność wykazał ekstrakt sporządzony w 70-procentowym metanolu, ekstrahowany w czasie 15 min – 3,39 \pm 0,21 mg troloksu/g surowca. Również dość wysoką aktywnością charakteryzowały się ekstrakty w następują-cych rozpuszczalnikach – w 40-procentowym metanolu po 30-minutowej ekstrakcji (3,28 \pm 0,09 mg troloksu/g surowca), w 96-procentowym etanolu po 30-minutowej ekstrakcji (1,18 \pm 0,2 mg troloksu/g surowca). Najniższą aktywność zaobserwowano w przypadku ekstraktów w 40-procentowym n-propanolu i izopropanolu. Próbka sporządzona w 40-procentowym n-propanolu, która była ekstrahowana w czasie 60 min, wykazała aktywność na poziomie 0,89 \pm 0,24 mg troloksu/g surowca, z kolei 15-minutowy ekstrakt – 0,72 \pm 0,28 mg troloksu/g surowca, a ekstrakt otrzymany w 40-procentowym izopropanolu i ekstrahowany przez 60 min wykazał aktywność 0,82 \pm 0,04 mg troloksu/g surowca.

Aktywność antyoksydacyjna oznaczona metodą ABTS

Ekstrakty z liści orzecha laskowego ocenione metodą ABTS wykazały znaczne różnice – od 3 do 37 mg troloksu/g surowca (rys. 6). Jednak najwyższe okazały się aktywności w przypadku 60-minutowych ekstrakcji w 40-procentowym n-propanolu oraz 70-procentowym metanolu. Ekstrakt w 70-procentowym metanolu wykazał aktywność 37,59 \pm 1,5 mg troloksu/g surowca, natomiast w 40-procentowym n-propanolu – 36,55 \pm 0,2 mg troloksu/g surowca. Średnio wysoką aktywność wykazał ekstrakt w stężonym metanolu, po ekstrakcji trwającej 30 min stwierdzono aktywność 28,2 \pm 0,9 mg troloksu/g surowca, natomiast po 60-minutowej – 27,1 \pm 0,8 mg troloksu/g surowca. Najniższe wyniki otrzymano przy



Rys. 6. Aktywność oksydacyjna ekstraktów z liścia orzecha laskowego oznaczona metodą ABTS i wyrażona jako mg troloksu/g surowca



Rys. 7. Aktywność oksydacyjna ekstraktów z liścia orzecha włoskiego oznaczona metodą ABTS i wyrażona jako mg troloksu/g surowca

użyciu stężonego n-propanolu oraz stężonego izopropanolu jako ekstrahentów – po przeprowadzonej ekstrakcji w ciągu 15 min potencjał antyoksydacyjny wynosił 3,31 ± 0,7 mg troloksu/g surowca (99-procentowy n-propanol), po 30-minutowej 6,34 ± 0,4 mg troloksu/g surowca (99-procentowy n-propanol), po godzinnej ekstrakcji otrzymano wynik 5,06 ± 0,2 mg troloksu/g surowca (99-procentowy n-propanol). W ekstrakcie w stężonym izopropanolu otrzymano podobnie niskie wyniki: 9,61 ± 1,1 mg troloksu/g surowca dla 15 min, 8,59 ± 0,6 mg troloksu/g surowca dla 30 min oraz 4,66 ± 0,9 mg troloksu/g surowca.

Ekstrakty z liści orzecha włoskiego wykazały wysoką aktywność we wszystkich rozpuszczalnikach (rys. 7). Wyciąg w 40-procentowym izopropanolu uzyskał najwyższy potencjał wśród przebadanych – 16,85 ± 0,1 mg troloksu/g surowca. Nieco niższe wyniki otrzymano po 15-minutowej ekstrakcji w 40-procentowym izopropanolu – 16,38 ± 1,3 mg troloksu/g surowca oraz 15,46 ± 2,2 mg troloksu/g surowca po 60-minutowej ekstrakcji. Dość wysoką aktywność otrzymano po 30-minutowej ekstrakcji surowca w 40-procentowym n-propanolu – 14,12 ± 2,1 mg troloksu/g surowca. Najniższą aktywnością antyoksydacyjną cechowały się ekstrakty w stężonym izopropanolu, po 15-minutowej ekstrakcji – 2,55 ± 0,9 mg troloksu/g surowca, po 30-minutowej – 3,19 ± 1,2 mg troloksu/g surowca, natomiast po godzinnej – 4,76 ± 0,5 mg troloksu/g surowca. Ekstrakty w 96-procentowym etanolu, które były przygotowywane w ciągu 15, 30 i 60 min, wykazują nieznaczną różnicę. Ekstrakcja w czasie 15 min prowadziła do aktywności 5,29 ± 0,1 mg troloksu/g surowca, 30-minutowa – 6,12 ± 0,6 mg troloksu/g surowca, a 60-minutowa – 5,65 ± 1,3 mg troloksu/g surowca.

Zawartość polifenoli oznaczona metodą F-C

Ekstrakty z liścia orzecha laskowego sporządzone w 40-procentowym izopropanolu przez 60 min zawierały największą ilość polifenoli w swoim składzie – 57,81 ± 2,5 mg troloksu/g surowca (rys. 8). Niewiele niższe stężenie polifenoli stwierdzono w przypadku surowców, które były ekstrahowane w 70-procentowym etanolu: po 30-minutowej ekstrakcji zawartość wynosiła 53,51 ± 5,1 mg trolok-su/g surowca, a w przypadku otrzymanego w ciągu 60 min – 50,74 ± 0,7 mg troloksu/g surowca. Dość wysoką zawartością polifenoli cechowały się ekstrakty w 40-procentowym etanolu, otrzymane w ciągu 30 min – 50,20 ± 8,1 mg troloksu/g surowca, a przygotowane 60 min – 52,98 ± 1,2 mg troloksu/g surowca. Warto też zauważyć, że ekstrakt w 40-procentowym metanolu sporządzony w ciągu 30 min cechował się także znaczną zawartością polifenoli 48,18 ± 0,8 mg troloksu/g surowca. Najniższe z kolei stężenie polifenoli stwierdzono w ekstrakcie w stężonym n-propanolu: w przypadku czasu ekstrakcji 15 min – 1,74 ± 0,7 mg troloksu/g surowca, 30 min – 10,77 ± 0,9 mg troloksu/g surowca, a 60 min – 21,23 ± 2,5 mg troloksu/g surowca.

Ekstrakty z liścia orzecha włoskiego wykazały dość wysoką zawartość polifenoli podczas przeprowadzenia badania (rys. 9). W ekstrakcie w 40-procentowym n-propanolu, otrzymanym w ciągu 60 min, zawartość polifenoli wynosiła 56,17 ± 1,6 mg troloksu/g surowca. Trochę niższe wyniki stwierdzono po użyciu 40-procentowego izopropanolu jako rozpuszczalnika i ekstrakcji 60-minuto-



Rys. 8. Zawartość polifenoli w ekstraktach z liścia orzecha laskowego wyrażona jako mg troloksu/g surowca



Rys. 9. Zawartość polifenoli w ekstraktach z liścia orzecha włoskiego wyrażona jako mg troloksu/g surowca

wej – 49,95 ± 7,8 mg troloksu/g surowca. Wyciąg w 99-procentowym metanolu, sporządzony w ciągu 60 min, charakteryzował się też dość wysoką zawartością polifenoli – 39,13 ± 10,8 mg troloksu/g surowca. Warto jednak zauważyć, że zastosowanie 70-procentowego izopropanolu jako ekstrahenta prowadziło do otrzymania podobnej zawartości polifenoli niezależnie od czasu ekstrakcji: po 15 min – 20,73 ± 6,7 mg troloksu/g surowca, po 30 min – 20,69 ± 1,2 mg troloksu/g surowca, po 60 min – 20,66±2,8 mg troloksu/g surowca.

DYSKUSJA

Ekstrakt z orzecha włoskiego jest stosowany jako immunomodulator i środek immunostymulujący w farmaceutykach i kosmetykach naturalnych ze względu na działanie przeciwzapalne oraz właściwości antybakteryjne i ściagające. Ekstrakt z orzecha włoskiego ma właściwości oczyszczające, odżywcze i antyoksydacyjne, co jest szczególnie przydatne do pielęgnacji skóry suchej, starzejącej się, zmęczonej. Antyseptyczne i antybakteryjne właściwości ekstraktu z orzecha włoskiego są szeroko stosowane w leczeniu wielu chorób skóry. Ekstrakt z orzecha włoskiego może służyć do usuwania naskórka z alergicznymi wysypkami i po ukąszeniach owadów. Liście orzecha włoskiego nasycone są cennymi olejami i aminokwasami, zawierają szereg przydatnych mikro- i makroelementów, minerałów i witamin, niezbędnych dla skóry i włosów, które można zastosować w ekstraktach [9, 10]. W przeprowadzonych przez nas badaniach, dotyczących ekstraktów alkoholowych z liści orzecha włoskiego, stwierdzono wysoką aktywność, oznaczoną metodą DPPH, w ekstraktach etanolowych oraz metanolowych, natomiast najniższą w ekstraktach w izopropanolu. W przypadku oznaczeń metodą ABTS najwyższe wartości stwierdzono we wszystkich ekstraktach alkoholowych sporządzonych w czasie 30 min. W przypadku polifenoli, niezależnie od zastosowanego rozpuszczalnika do ekstrakcji, zawartość tej grupy związków była dość wysoka i porównywalna. Zawartość polifenoli w ekstraktach z liści badali również inni autorzy. Vieira i wsp. stwierdzili wyższą zawartość polifenoli w ekstraktach z zielonych liści w porównaniu z żółtymi [111].

Orzech laskowy jest rośliną zawierającą szereg cennych składników. Najwięcej badań dotyczyło samych owoców tej rośliny oraz pozyskiwanych z nich olejów ze względu na wysoką wartość odżywczą, głównie dzięki wysokiemu poziomowi nienasycenia zawartego w nich oleju oraz obecności związków o właściwościach przeciwutleniających, takich jak witamina E, przede wszystkim w postaci α -tokoferolu; steroli, głównie w postaci β -sitosterolu; szeregu związków fenolowych występujących zarówno w formie wolnej, jak i związanej [12].

Główne zainteresowanie badaczy skupiało się na orzechach ze względu na wymienione właściwości, pomijając inne części tego drzewa. Ale w ciągu ostatnich dwóch dekad zainteresowanie liśćmi leszczyny znacznie wzrosło po zidentyfikowaniu w różnych organach tego gatunku taksolu i taksanów – znanych związków przeciwnowotworowych [13]. Liście orzecha laskowego są uważane za obiecujące źródło przeciwutleniaczy. Dlatego postanowiono zbadać aktywność antyoksydacyjną alkoholowych ekstraktów z liści *Corylus avellana*. W naszych badaniach stwierdzono najwyższą aktywność oksydacyjną oznaczoną metodą DPPH w ekstraktach sporządzonych w 99-procentowym metanolu, natomiast w wyciągach sporządzonych w innych alkoholach wyniki były niewiele niższe. W badaniu metodą ABTS najwyższy potencjał przeciwutleniający uzyskano w ekstraktach sporządzonych w 70-procentowym metanolu oraz 40-procentowym n-propanolu. Również inni badacze stwierdzili wysoką aktywność przeciwutleniającą oraz wyższą zawartość fenoli w liściach w porównaniu z poziomem badanych parametrów w skórce, okrywie zielonych liści i owocach orzecha laskowego [11].

Biorąc pod uwagę fakt, że ekstrakty z liści orzecha laskowego oraz orzecha włoskiego wykazują właściwości antyoksydacyjne, można rozważyć zastosowanie niektórych ekstraktów alkoholowych lub otrzymanych z nich suchych ekstraktów jako składników kosmetyków o potencjalnym działaniu przeciwstarzeniowym

WNIOSKI

- 1. Wszystkie metody pomiarowe wykazały, że ekstrakty z liści zarówno orzecha włoskiego, jak i orzecha laskowego są cennym źródłem antyoksydantów.
- 2. Liście i owoce orzecha włoskiego i orzecha laskowego są ważnym źródłem polifenoli.
- 3. Aktywność antyoksydacyjna otrzymanych ekstraktów zależy od zastosowanego rozpuszczalnika, jego stężenia oraz czasu ekstrakcji.
- 4. Zarówno ekstrakty z liści orzecha włoskiego, jak i orzecha laskowego wykazały dobre właściwości antyoksydacyjne, co umożliwia rozważenie zastosowania badanych surowców w preparatach kosmetycznych o działaniu przeciwstarzeniowym.

LITERATURA

- [1] Liście orzecha: przydatne właściwości i przeciwwskazania. Fermilon, https://fermilon.ru/sad-i-ogorod/orehi/listya-gretskogo-oreha-poleznye svoystvaiprotivopokazaniya.html (dostęp: 24.03.2022).
- [2] Molski M. Źródła substancji bioaktywnych. Chemia piękna. Wydaw. Nauk. PWN, 2021
- [3] Skład liści orzecha laskowego (ros.), https://superorehi.ru/funduk/chem-polezny-listya-funduka (dostęp: 24.03.2022).
- [4] Cerulli A., Masullo M., Montoro P., Hošek J., Pizza C., Piacente S. Metabolite profiling of "green" extracts of Corylus avellana leaves by 1H NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis. J. Pharm. Biomed. Anal. 2018, 160, 168–176

- [5] Владимиров Ю.А., Свободные радикалы в биологических системах., Соросовский образовательный журнал, 2000, 6 (12), 13–19.
- [6] Floyd R.A. Antioxidants, oxidative stress, and generative neurological disorders. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1999, 222(3), 326–245.
- [7] Nowak A., Duchnik W., Zielonka-Brzezicka J., Muzykiewicz A., Florkowska K., Klimowicz A., Kucharski Ł., Wysocka D., Dziedzic A. The antioxidant activity of ethanolic and aqueous extracts of dandelion (Taraxacum officinale L.). Pomeranian J. Life Sci. 2019, 65(4), 83–88.
- [8] Muzykiewicz A., Nowak A., Zielonka-Brzezicka J., Florkowska K., Duchnik W., Klimowicz A. Comparison of antioxidant activity of extracts of hop leaves harvested in different years. Herba Pol. 2019, 65(3), 1–9.
- [9] Башура А.Г., Миргород В.С. Применение грецкого ореха в медицине и косметологии. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції. 2018, 154–156, УДК:615.32 : 687.55 : 616-03.
- [10] Ciemniewska-Żytkiewicz H. Charakterystyka fizykochemiczna i technologiczna orzechów laskowych (Corylus avellana L.) uprawianych w polskich warunkach klimatycznych. SGGW, 2016.
- [11] Vieira V., Pereira C., Pires T.C., Calhelha R.C., Alves M.J., Ferreira O. Barros L., Ferreira I.C. Phenolic profile, antioxidant and antibacterial properties of Juglans regia L. (walnut) leaves from the Northeast of Portugal. Ind. Crops Prod. 2019, 134, 347–355.
- [12] Gallego Palacios. A. Corylus avellana: a new biotechnological source of anticancer agents. Doct. Diss. Universitat Pompeu Fabra, 2015.
- [13] Лисюк Р.М., Шляхта Я.М., Шляхта В.Я., Дармограй Р.Є., Коваль І.В. Листя видів роду ліщина як джерела цінної рослинної сировини. Науковий вісник НЛТУ України. 2018, 28(8), 51–55.

IZOLACJA OLEJKU ETERYCZNEGO Z ROZMARYNU (*ROSMARINUS OFFICINALIS*) METODĄ HYDRODESTYLACJI WSPOMAGANEJ PROMIENIOWANIEM MIKROFALOWYM

Marek KLEIBER¹, Małgorzata DZIĘCIOŁ², Magdalena URBALA²

¹ Studenckie Koło Naukowe "Zielona Chemia" przy Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

² Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej

i Materiałów Polimerowych

WSTĘP

Naturalne olejki eteryczne są złożonymi mieszaninami lotnych, hydrofobowych związków, głównie z grupy terpenów i ich pochodnych, o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej. Obecne są w różnych częściach roślin aromatycznych, wliczając liście, kwiaty, nasiona, kiełki i pędy. Olejki eteryczne wyróżniają się nie tylko charakterystycznym zapachem, lecz także szerokim spektrum aktywności biologicznej, co wykorzystywane jest w aromaterapii oraz w zastosowaniach medycznych i kosmetycznych [1].

Do klasycznych metod otrzymywania olejków eterycznych należą destylacja z parą wodną (proces przeprowadzany w układzie otwartym), hydrodestylacja (proces przeprowadzany w układzie zamkniętym), destylacja na sucho i wytłaczanie (stosowane praktycznie wyłącznie do otrzymywania olejków eterycznych z owoców cytrusowych). Dodatkowo od lat podejmowane są próby różnego rodzaju modyfikacji powyższych metod takich jak modyfikacje chemiczne lub fizyczne. Do najczęściej stosowanych modyfikacji chemicznych należą zastąpienie wody roztworami kwasów organicznych lub soli oraz wprowadzanie surfaktantów lub cieczy jonowych. Z kolei wśród modyfikacji fizycznych dominują metody otrzymywania olejków przy użyciu mikrofal oraz ultradźwięków. Warto zaznaczyć, że do metod modyfikacji zalicza się także stosowanie metod obróbki wstępnej surowca roślinnego tzw. pre-treatment (zarówno metodami modyfikacji chemicznej, jak i fizycznej) przed rozpoczęciem właściwego procesu izolacji olejków eterycznych. Zasadniczym celem wprowadzania modyfikacji procesu izolacji olejków eterycznych jest przede wszystkim poprawa wydajności procesu przy zachowaniu składu olejku eterycznego, a także skrócenie czasu jego trwania, zmniejszenie energochłonności i ilości rozpuszczalnika. Jednakże w praktyce należy brać pod uwagę możliwość zmian w składzie chemicznym otrzymanych olejków eterycznych.

W ostatnim czasie dużo uwagi poświęca się technikom fizycznej modyfikacji procesu izolacji olejków eterycznych wspomaganych promieniowaniem mikrofalowym (MW). Technika ta jest zaliczana do innowacyjnych metod przyjaznych dla środowiska, tj. spełniających standardy "zielonej chemii", ze względu na wysoką jakość otrzymanych produktów, wyższą wydajność przy istotnie krótszym czasie prowadzenia procesu izolacji, zmniejszeniu zużycia rozpuszczalnika i w konsekwencji obniżeniu kosztów prowadzenia procesu. W literaturze przedmiotu opisano zróżnicowane rozwiązania metodologiczne procesów izolacji wspomaganych mikrofalami obejmujących procesy destylacji z parą wodną, hydrodestylacji, destylacji na sucho oraz jako *pre-treatment*, z zastosowaniem różnych rodzajów aparatów wytwarzających promieniowanie MW (od komercyjnych kuchenek mikrofalowych do profesjonalnych reaktorów mikrofalowych) oraz warunków procesowych (mocy MW) [2–4].

Rozmaryn lekarski (łac. *Rosmarinus officinalis*) jest olejkodajną rośliną kwitnącą z rodziny *Lamia-ceae*, która powszechnie występuje w krajach śródziemnomorskich, Europie Południowej i niektórych regionach Azji. Jest popularną przyprawą aromatyczną, tradycyjnie używaną nie tylko w kuchni, ale

także w leczeniu różnych chorób. Olejki eteryczne otrzymywane z rozmarynu stanowią mieszaniny cennych związków charakteryzujących się szeroką aktywnością biologiczną, m.in. przeciwutleniającą, przeciwbakteryjną, przeciwwirusową, przeciwzapalną, przeciwgrzybiczą czy przeciwnowotworową. Z tego powodu są one stosowane jako składniki aktywne w produktach kosmetycznych, spożywczych, leczniczych, w aromaterapii, a także jako biopestycydy. Głównymi składnikami olejku z rozmarynu są eugenol (1,8-cyneol), kamfora, α -pinen, kamfen, β -pinen i borneol. Należy zaznaczyć, że ostateczny skład olejku eterycznego istotnie zależy od warunków uprawy rośliny, sposobu suszenia i przechowywania surowca roślinnego oraz zastosowanej metody izolacji [4–6].

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania nad wstępną oceną wpływu promieniowania mikrofalowego na efektywność procesu hydrodestylacji, tj. na wydajność procesu i skład olejków eterycznych otrzymanych z rozmarynu lekarskiego (*Rosmarinus officinalis*). Prace eksperymentalne realizowano z wykorzystaniem aparatu Clevengera w reaktorze mikrofalowym firmy Ertec w optymalnych warunkach procesowych oraz klasyczną metodą hydrodestylacji. Dodatkowo zbadano i porównano potencjał antyoksydacyjny hydrolatów, będących wodnymi frakcjami pozostałymi po przeprowadzonych procesach.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Metodyka izolacji olejków eterycznych

W badaniach wykorzystano suszone i krojone liście rozmarynu lekarskiego (*Rosmarinus officinalis*) firmy KOL-POL (kraj pochodzenia: Maroko). W celu wyodrębnienia olejku eterycznego każdorazowo odważano 50,00 g surowca roślinnego. Następnie odmierzano 500 cm³ wody demineralizowanej za pomocą cylindra miarowego i wprowadzano do kolby okrągłodennej o pojemności 1000 cm³ wraz z materiałem roślinnym. Procesy hydrodestylacji prowadzono przy użyciu aparatu Clevengera w czasie 8, 15 i 30 min w dwóch wariantach:

— hydrodestylacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym (ang. *microwave assisted hydro- distillation*, MAHD) w reaktorze mikrofalowym (reaktor MW firmy ERTEC),

— klasyczna hydrodestylacja (ang. *hydrodistillation*, HD) przy użyciu czaszy grzewczej jako źródło ciepła.

Czas hydrodestylacji mierzono od momentu uzyskania pierwszej kropli destylatu, dodatkowo rejestrowano czas całkowity od momentu rozpoczęcia ogrzewania. Po zakończeniu procesu każdorazowo odczytywano objętość olejku zebranego nad warstwą wody w kalibrowanej części aparatu. Wydajność olejku obliczano na podstawie wzoru:

$$W = \frac{V}{m} \cdot 100 \left[\% \left(v/m\right)\right]$$

gdzie: V - objętość otrzymanego olejku [cm³], m - masa surowca roślinnego [g].

Stosowany reaktor MW firmy ERTEC o częstotliwości fal 2,45 GHz oraz mocy regulowanej w zakresie od 0 do 750 W był obsługiwany za pomocą programu sterującego MAGNUM v2. Program MAGNUM v2 umożliwiał dobór ściśle kontrolowanych parametrów procesowych, jak: moc emitowanych mikrofal, czas ogrzewania (min), temperatura maksymalna (T_c max) i minimalna cieczy w kolbie (T_c min), temperatura maksymalna (T_p max) i minimalną pary (T_p min), a także monitorowanie aktualnych warunków procesu, w tym wartości mocy odbitej promieniowania mikrofalowego (%) oraz temperatur cieczy i par (rys. 1). Przed przystąpieniem do badań właściwych dokonano optymalizacji warunków procesu, które zapewniały ciągłość mikrofalowania: T_c max = 150°C, T_c min = 149°C, T_p max = 140°C, T_p min = 130°C, moc MW = 623 W (83%).



Rys. 1. Reaktor MW firmy ERTEC użyty do prowadzenia badań

Analiza składu olejków eterycznych

Skład otrzymanych olejków eterycznych zbadano metodą chromatografii gazowej z detektorem mas (GC-MS). Próbki do analizy przygotowywano, rozpuszczając 20 µl olejku eterycznego w 1 cm³ acetonu cz.d.a. (Chempur) w fiolce chromatograficznej o objętości 1,5 cm³.

Badania GC-MS prowadzono na chromatografie firmy Agilent Technologies 6890N z detektorem mas 5973 Network oraz automatycznym dozownikiem próbek 7683 Series Injector. Rozdział związków zachodził na kolumnie kapilarnej HP–5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25 µm. Gazem nośnym był hel o przepływie 1,2 cm³/min. Analizę prowadzono, stosując zoptymalizowany program temperaturowy: 50°C→przyrost 4°C/min→ 290°C. Pozostałymi parametrami analizy GC-MS były: temperatura dozownika 250°C, temperatura kwadrupola 150°C, temperatura źródła jonów 230°C. Widma masowe otrzymano za pomocą jonizacji elektronowej El (70 eV), a zakres skanowania wynosił 20–500 m/z.

Identyfikację poszczególnych składników prowadzono na podstawie zgodności widm masowych z widmami wzorców zebranymi w bibliotece NIST02 (rys. 2) oraz porównania indeksów retencji wyznaczonych eksperymentalnie z odpowiednimi danymi literaturowymi [7].

W celu obliczenia indeksów retencji przeprowadzono w tych samych warunkach chromatograficznych analizę wzorca n-alkanów C7–C30 o stężeniu 1000 µg/cm³ w heksanie (Supelco), a następnie, uwzględniając czasy retencji analizowanych związków i odpowiednich węglowodorów, obliczono liniowe indeksy retencji, stosując wzór [7]:

$$I_x = 100n + 100(t_x - t_n)/(t_{n+1} - t_n)$$

gdzie: I_x – liniowy indeks retencji identyfikowanego związku, n – liczba atomów węgla w n-alkanie eluowanym przed identyfikowanym związkiem, t_x – czas retencji identyfikowanego związku [min], t_n – czas retencji n-alkanu przed identyfikowanym związkiem [min], t_{n+1} – czas retencji n-alkanu eluowanego po identyfikowanym związku [min].

Względne zawartości procentowe zidentyfikowanych związków wyznaczano metodą nieskorygowanej normalizacji wewnętrznej jako udział powierzchni piku w sumarycznej powierzchni wszystkich pików na chromatogramie całkowitego prądu jonowego (TIC).





porównane z widmem masowym wzorca z biblioteki NIST 02

Badania aktywności antyoksydacyjnej hydrolatów

Aktywność antyoksydacyjną hydrolatów badano spektrofotometrycznie metodą Folina–Ciocâlteu, oznaczając całkowitą zawartość związków fenolowych. Pomiar absorbancji próbek prowadzono na spektrofotometrze UV-VIS 1600 PC firmy VWR przy długości fali λ = 760 nm.

Przed przystąpieniem do oznaczeń próbki hydrolatów rozcieńczano 20-krotnie wodą demineralizowaną w kolbie miarowej o pojemności 10 cm³. Następnie do kolby miarowej o pojemności 25 cm³ dodawano kolejno: 0,5 cm³ rozcieńczonego roztworu hydrolatu, 0,5 cm³ odczynnika Folina–Ciocâlteu i 1,5 cm³ świeżo przygotowanego wodnego roztworu Na₂CO₃ (C = 200 mg/cm³) dopełniano do kreski i mieszano. Po 30 min mierzono absorbancję każdej próbki, a otrzymaną wartość pomniejszano o uśrednioną wartość próbki zerowej, przygotowanej w analogiczny sposób, lecz z użyciem wody demineralizowanej zamiast roztworu hydrolatu. Każdą analizę prowadzono w 3 powtórzeniach, a otrzymane



Rys. 3. Krzywa wzorcowa kwasu galusowego z wyznaczonym równaniem linii trendu

wyniki uśredniano i wyznaczano odchylenie standardowe. Stężenie związków fenolowych w hydrolatach wyrażano w równoważnikach kwasu galusowego [mg GAE/cm³] na podstawie krzywej wzorcowej, przygotowanej w zakresie stężeń 0,02–0,5 mg/cm³ (rys. 3).

WYNIKI BADAŃ WŁASNYCH

Proces otrzymywania olejku eterycznego z rozmarynu lekarskiego metodą hydrodestylacji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym (MAHD) przeprowadzono przy użyciu aparatu Clevengera zamontowanego w reaktorze MW w zaplanowanych 3 wariantach czasowych: 8, 15 i 30 min, licząc od uzyskania pierwszej kropli olejku. Na potrzeby oceny przydatności technologicznej metody MAHD analizowano również całkowity czas procesu, mierzony od rozpoczęcia ogrzewania mieszaniny. Na podstawie objętości olejków otrzymanych w poszczególnych warunkach obliczono wydajności procesu wyrażone jako procent objętościowo-masowy (% v/w) odniesiony do masy użytego surowca roślinnego. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1. Stwierdzono, że przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego o mocy 623 W (83%) ogrzewanie mieszaniny do wrzenia następuje bardzo szybko i czas niezbędny do uzyskania pierwszej kropli olejku wynosi tylko 6–7 min. Ponadto już po upływie 8 min procesu objętość olejku wynosiła prawie 0,6 cm³, a wydłużenie czasu procesu do 30 min zwiększyło tę wartość ok. 1,5-krotnie (0,92 cm³), co pozwoliło na uzyskanie wydajności równej 1,84% v/w.

Procesem kontrolnym w badaniach była klasyczna hydrodestylacja (HD), prowadzona w identycznych warunkach jak proces MAHD, z wykorzystaniem aparatu Clevengera, lecz przy użyciu czaszy grzewczej jako źródła ciepła. Otrzymane wyniki dla 8-, 15- i 30-minutowych procesów hydrodestylacji zestawiono w tabeli 2. Na uwagę zasługuje fakt, że w tym przypadku czas niezbędny do uzyskania pierwszej kropli olejku mieścił się w zakresie 24–28 min, więc był prawie 4-krotnie dłuższy niż przy zastosowaniu promieniowania mikrofalowego. Istotne jest, że objętości olejków otrzymanych klasyczną metodą HD były we wszystkich badanych wariantach czasowych znacząco niższe w porównaniu z procesem MADH. Objętość olejków eterycznych otrzymanych w 8-minutowym procesie HD wynosiła jedynie 0,2 cm³, a w procesie 30-minutowym – 0,85 cm³, co odpowiada wydajności równej 1,70% v/w.

Czas hydrodestylacji* (czas całkowity procesu**) [min]	Objętość olejku [cm³]	Wydajność [% v/w]
8 (15)	0,58	1,16
15 (22)	0,77	1,54
30 (36)	0,92	1,84

Tabela 1. Wydajności olejków eterycznych otrzymanych z rozmarynu lekarskiego w procesie hydrodestylacji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym (MAHD) (moc MW = 623 W)

* Czas mierzony od uzyskania pierwszej kropli olejku.

** Czas mierzony od rozpoczęcia procesu (czas ogrzewania mieszaniny do uzyskania pierwszej kropli olejku wynosił 6–7 min).

Tabela 2. Wydajności olejków eterycznych otrzymanych z rozmarynu lekarskiego w procesie klasycznej hydrodestylacji (HD)

Czas hydrodestylacji* (czas całkowity procesu**) [min]	Objętość olejku [cm³]	Wydajność [% v/w]
8 (36)	0,20	0,40
15 (40)	0,40	0,80
30 (54)	0,85	1,70

* Czas mierzony od uzyskania pierwszej kropli olejku.

** Czas mierzony od rozpoczęcia procesu (czas ogrzewania mieszaniny do uzyskania pierwszej kropli olejku wynosił 24–28 min).



Rys. 4. Porównanie wydajności olejków eterycznych otrzymanych w procesach MAHD i HD

Dla lepszego zobrazowania wyników uzyskanych w procesach MAHD i HD wydajności olejków eterycznych z rozmarynu lekarskiego przedstawiono graficznie na rysunku 4. Jak można zauważyć, największe różnice w wartościach wydajności zaobserwowano dla procesów prowadzonych w krótszym czasie, tj. 8 i 15 min, przy czym w procesie wspomaganym za pomocą promieniowania mikrofalowego były one odpowiednio 3-krotnie i 2-krotnie wyższe. Różnica w wartościach wydajności olejku w przypadku procesów 30-minutowych była niższa i wynosiła ok. 10%.

Podsumowując, otrzymane wyniki wskazują na znaczne zintensyfikowanie procesu hydrodestylacji przy zastosowaniu wspomagania promieniowaniem mikrofalowym o mocy 623 W, skutkujące istotnym skróceniem czasu hydrodestylacji, w tym całkowitego czasu trwania procesu oraz poprawą wydajności uzyskanych olejków eterycznych.

Kolejnym etapem prac badawczych było ustalenie składu olejków eterycznych otrzymanych z rozmarynu lekarskiego. W tym celu zastosowano metodę chromatografii gazowej z detektorem mas (GC-MS), która pozwoliła na identyfikację łącznie 11 związków. Stwierdzono, że głównymi składnikami olejków są: eukaliptol (42–46%), kamfora (ok. 19%), α -pinen (ok. 11%), borneol (6–7%), α -terpineol (5–7%) oraz kamfen (ok. 4%), których struktury przedstawiono na rysunku 5. Zawartości pozostałych związków takich jak β -pinen, β -mircen, terpinen-4-olu, octan izobornylu oraz kariofilen nie przekraczały 2,5%.

Porównując skład olejków otrzymanych w procesach MAHD oraz HD, stwierdzono, że jest on bardzo zbliżony (rys. 6). W tabeli 3 przedstawiono wyniki przykładowych 30-minutowych procesów MAHD oraz HD. Nie zaobserwowano różnic w składzie jakościowym olejków, a jedynie niewielkie różnice w wartościach względnych zawartości procentowych poszczególnych składników (największe w wysokości 4% dla głównego składnika – eukaliptolu). Fakt ten wskazuje, że zastosowane promieniowanie mikrofalowe nie powoduje degradacji składników olejku eterycznego z rozmarynu lekarskiego ani nie przyczynia się do izolacji lub powstawania żadnych innych związków, które mogłyby wpływać na jego aktywność biologiczną. Zastosowana modyfikacja procesu izolacji jest więc nie tylko korzystna z punktu widzenia technologicznego (poprawy wydajności procesu, zmniejszenia jego czaso- i energochłonności), lecz również bezpieczna przy zastosowaniu otrzymanych olejków jako cennych substancji biologicznie czynnych.

Dodatkowym aspektem zbadanym w ramach niniejszej pracy była aktywność antyoksydacyjna hydrolatów, stanowiących wodną frakcję pozostałą po procesie hydrodestylacji. Wyniki oznaczeń całkowitej zawartości związków fenolowych za pomocą metody Folina–Ciocâlteu zestawiono w tabeli 4.



Rys. 5. Główne składniki olejków eterycznych z rozmarynu lekarskiego



Rys. 6. Przykładowe chromatogramy olejków eterycznych otrzymanych w 30-minutowych procesach HD i MAHD. Zidentyfikowane związki: (1) α-pinen; (2) kamfen; (3) β-pinen, (4) β-mircen; (5) eukaliptol; (6) kamfora; (7) borneol; (8) terpinen-4-ol; (9) α-terpineol; (10) octan izobornylu; (11) kariofilen

Czas retencji Obliczony indeks	Literaturowy indeks	Względna zawartość procentowa [% ± SD]		
[min]	retericji	Tetericji [7]	MAHD 30 min	HD 30 min
5,102	931	936,1	10,67 ± 0,36	10,91 ± 0,84
5,422	945	950,3	4,43 ± 0,05	4,46 ± 0,19
6,126	973	977,7	2,21 ± 0,04	2,13 ± 0,04
6,627	994	989,2	1,69 ± 0,11	1,51 ± 0,35
7,748	1033	1031,8	42,06 ± 0,39	46,09 ± 0,95
11,248	1145	1143,4	19,16 ± 0,19	19,28 ± 0,01
11,952	1167	1166,2	6,65 ± 0,10	5,73 ± 0,11
12,411	1181	1177,1	1,74 ± 0,04	1,56 ± 0,07
12,859	1195	1189,7	6,68 ± 0,18	5,32 ± 0,48
15,836	1285	1285,9	1,01 ± 0,05	0,78 ± 0,08
20,008	1417	1420,1	0,57 ± 0,03	0,44 ± 0,06
	Czas retencji [min] 5,102 5,422 6,126 6,27 7,748 11,248 11,248 11,952 12,411 12,859 15,836 20,008	Czas retencjiObliczony indeks retencji5,1029315,4229456,1269736,6279947,748103311,248114511,952116712,411118112,859119515,836128520,0081417	Czas retencjiObliczony indeks retencji [7]Literaturowy indeks retencji [7]5,102931936,15,422945950,36,126973977,76,627994989,27,74810331031,811,24811451143,411,95211671166,212,41111811177,112,85911951189,715,83612851285,920,00814171420,1	Czas retencji Obliczony indeks retencji Literaturowy indeks retencji [7] Względna zawari [% ± MAHD 30 min 5,102 931 936,1 10,67 ± 0,36 5,422 945 950,3 4,43 ± 0,05 6,126 973 977,7 2,21 ± 0,04 6,627 994 989,2 1,69 ± 0,11 7,748 1033 1031,8 42,06 ± 0,39 11,248 1145 1143,4 19,16 ± 0,19 11,952 1167 1166,2 6,65 ± 0,10 12,411 1181 1177,1 1,74 ± 0,04 15,836 1285 1285,9 1,01 ± 0,05 20,008 1417 1420,1 0,57 ± 0,03

Tabela 3. Związki zidentyfikowane w olejkach eterycznych z rozmarynu lekarskiego

Proces hydrodestylacji czas * (czas całkowity **) [min]	Stężenie związków fenolowych [mg GAE/cm³]
MAHD 8 (15)	38,23 ± 1,12
MAHD 30 (36)	70,97 ± 0,59
HD 8 (36)	59,59 ± 0,56
HD 30 (54)	55,55 ± 0,66

Tabela 4. Porównanie zawartości związków fenolowych w hydrolatach otrzymanych w procesach MAHD i HD

* Czas mierzony od uzyskania pierwszej kropli olejku.

** Czas mierzony od rozpoczęcia procesu (czas ogrzewania mieszaniny do uzyskania pierwszej kropli olejku wynosił 6–7 min dla procesu MAHD oraz 24–28 min dla procesu HD).

Porównanie wartości uzyskanych dla najkrótszych (8 min) i najdłuższych (30 min) procesów MAHD oraz HD wskazuje, że na stężenie związków fenolowych w hydrolatach w istotny sposób wpływa całkowity czas procesu, podczas którego następuje ekstrakcja związków fenolowych do fazy wodnej. Największą wartość stężenia związków fenolowych w hydrolacie (70,97 mg GAE/cm³) stwierdzono w przypadku 30-minutowego procesu MAHD, co sugeruje, że promieniowanie mikrofalowe intensyfikuje nie tylko proces izolacji olejku eterycznego, lecz także proces ekstrakcji związków fenolowych. Z przeprowadzonych badań wynika, że hydrolaty są cennymi produktami, zawierającymi znaczne ilości rozpuszczalnych w wodzie związków fenolowych o właściwościach antyoksydacyjnych.

WNIOSKI

Zastosowanie modyfikacji procesu izolacji olejków eterycznych z rozmarynu lekarskiego (*Rosmarinus officinalis*) metodą hydrodestylacji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym (MAHD) przyczyniło się do znacznego zintensyfikowania przebiegu procesu, szczególnie dla procesów prowadzonych w krótszym czasie. Uzyskane wydajności olejków były znacznie większe niż w przypadku klasycznej hydrodestylacji, odpowiednio 3- i 2-krotnie dla procesów prowadzonych w czasie 8 i 15 min. Dla procesu 30-minutowego wzrost wydajności był niższy i wynosił ok. 10%.

Skład olejku eterycznego z rozmarynu lekarskiego (*Rosmarinus officinalis*) w przypadku obu metod był porównywalny, co świadczy o braku negatywnego wpływu promieniowania mikrofalowego na izolowane związki. Głównymi składnikami olejków eterycznych były: eukaliptol (42–46%), kamfora (ok. 19%), α -pinen (ok. 11%), borneol (6–7%), α -terpineol (5–7%) oraz kamfen (ok. 4%).

Otrzymane hydrolaty charakteryzowały się wysoką aktywnością antyoksydacyjną. Największą wartość stężenia związków fenolowych stwierdzono dla 30-minutowego procesu MAHD, co wskazuje na korzystny wpływ promieniowania mikrofalowego także na proces ekstrakcji związków fenolowych do warstwy wodnej.

Ponadto zastosowanie promieniowania mikrofalowego przyczyniło się do 4-krotnego skrócenia czasu ogrzewania mieszaniny do zapoczątkowania procesu izolacji olejku eterycznego (uzyskania pierwszej kropli destylatu).

Podsumowując, uzyskane wyniki badań wstępnych potwierdzają zasadność wykorzystania promieniowania mikrofalowego do wspomagania procesu izolacji olejków eterycznych z rozmarynu lekarskiego (*Rosmarinus officinalis*), skutkującego istotnymi korzyściami technologicznymi w postaci:

 otrzymania produktów o wysokiej jakości – olejków eterycznych o zbliżonym składzie oraz hydrolatów o wysokiej zawartości związków fenolowych,

- skrócenia czasu procesu hydrodestylacji,
- uzyskania wysokiej wydajności olejków eterycznych i związków fenolowych,
- w konsekwencji zmniejszenia energochłonności procesu.

LITERATURA

- [1] Nadeem F., Azeem M.W., Jilani M.I. Isolation of bioactive compounds from essential oils a comprehensive review. Int. J. Chem. Biochem. Sci. 2017, 12, 75–85.
- [2] Filly A., Fabiano-Tixier A.S., Louis C., Fernandez X., Chemat F. Water as a green solvent combined with different techniques for extraction of essential oil from lavender flowers. C.R. Chimie 2016, 19, 707–717.
- [3] Ghazanfari N., Mortazavi S.A., Yazdi F.T., Mohammadi M. Microwave-assisted hydrodistillation extraction of essential oil from coriander seeds and evaluation of their composition, antioxidant and antimicrobial activity. Heliyon 2020, 6(9), e04893. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04893
- [4] Dzięcioł M. Effect of chemical modification of hydrodistillation on yield, composition and biological activity of Rosmarinus officinalis essential oil. Pol. J. Chem. Techn. 2021, 23(3), 49–53.
- [5] Nieto G., Ros G., Castillo J. Antioxidant and antimicrobial properties of rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.): a review. Medicines 2018, 5, 98.
- [6] Borges R.S., Ortiz B.L., Pereira A.C., Keita H., Carvalho J.C. Rosmarinus officinalis essential oil: A review of its phytochemistry, anti-inflammatory activity, and mechanisms of action involved. J. Ethnopharmacol. 2019, 229, 29–45.
- [7] Babushok V.I., Linstrom P.J., Zenkevich I.G. Retention indices for frequently reported compounds of plant essential oils. J. Phys. Chem. A 2011, 40(4), 1–47.

ZASTOSOWANIE FOTOKATALITYCZNEJ AKTYWACJI RODNIKÓW SIARCZANOWYCH Z WYKORZYSTANIEM BROMKÓW BIZMUTYLU MODYFIKOWANYCH WIELOŚCIENNYMI NANORURKAMI WĘGLOWYMI DO DEGRADACJI LEKÓW CYTOSTATYCZNYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

Aneta KOHNKE, Patrycja WILCZEWSKA, Ewa SIEDLECKA, Aleksandra BIELICKA-GIEŁDOŃ

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Pracowania Procesów Zaawansowanego Utleniania

WSTĘP

Choroby nowotworowe są jednym z najpoważniejszych problemów w Polsce i na świecie. Liczba pacjentów onkologicznych ciągle wzrasta. Leki cytostatyczne wykorzystywane w terapii przeciwnowotworowej oraz opiece paliatywnej pacjentów wykazują dużą aktywność biologiczną i są wysoce cytotoksyczne, mutagenne i kancerogenne [1]. Są to substancje trudno biodegradowalne, usuwane w nieznacznym stopniu w tradycyjnych procesach oczyszczania ścieków, w związku z czym są one bezpośrednio wprowadzane do środowiska wodnego ze ściekami szpitalnymi i komunalnymi.

Reakcje z wykorzystaniem rodników siarczanowych SO4•– są coraz częściej badane pod kątem ich wykorzystania w oczyszczaniu środowiska wodnego. Wciąż jednak istotnym aspektem zastosowania rodników siarczanowych są efektywne sposoby ich aktywacji (termiczne, fotochemiczne, fotokatalityczne, elektrochemiczne), tak żeby zoptymalizować procesy usuwania określonych zanieczyszczeń, zwłaszcza tych niepodatnych na biodegradację [2].

Fotokataliza heterogeniczna w obecności nanocząstek półprzewodników jest przykładem technologii przyjaznej dla środowiska i pozwalającej na degradację zanieczyszczeń w procesach utleniania i/lub redukcji. Spośród dotychczas zsyntezowanych i opisanych fotokatalizatorów materiały półprzewodnikowe na bazie bizmutu wzbudzają coraz większe zainteresowanie jako potencjalne fotokatalizatory ze względu na swoją wyjątkową budowę, właściwości, nietoksyczność i fotostabilność [3].

Fotokatalizatory bizmutowe typu BiOBr charakteryzują się warstwową strukturą, która zbudowana jest z warstw [Bi₂O₂]²⁺ przeplatanych przez podwójne warstwy jonów bromkowych Br⁻. Związki te krystalizują w strukturze tetragonalnej [4]. Między warstwami występują atomy, które łączą się ze sobą silnymi wiązaniami kowalencyjnymi oraz wiązaniami van der Waalsa, które są zdecydowanie słabsze. Dzięki tej zależności może zachodzić interakcja pomiędzy kolejnymi warstwami. Wzdłuż kryształów BiOBr występuje wewnętrzne pole elektrostatyczne, wywołane działaniem otwartej warstwy krystalicznej, zapewniającej przestrzeń do spolaryzowania powiązanych atomów i orbitali. Powstające wewnętrzne pole elektryczne jest ważnym elementem w procesie fotokatalitycznym, ponieważ może przyczyniać się do hamowania rekombinacji fotogenerowanych par ładunków elektron–dziura. Powstające struktury warstwowe są odpowiedzialne za izotropowe właściwości elektryczne, magnetyczne oraz optyczne, które klasyfikują bromki bizmutylu jako obiecujące materiały o zastosowaniu przemysłowym.

Istnieje wiele fotokatalizatorów składających się z tych samych pierwiastków, ale różniących stosunkiem bromu do bizmutu, np. Bi₁₂O₁₇Br₂, Bi₂₄O₃₁Br₁₀, Bi₃O₄Br, BiOBr oraz Bi₄O₅Br₂. Spośród wymienionych bromków bizmutylu te ostatnie wykazują największą aktywność fotokatalityczną, co jest spowodowane wielkością przerwy wzbronionej (2,39 eV), która umożliwia aktywność w świetle widzialnym oraz dużą liczbę miejsc aktywnych na powierzchni [5]. Istnieje wiele metod syntezy bromków bizmutylu, np. metoda solwotermalna, hydrotermalna, odwróconej mikroemulsji czy wytrącanie [6]. Jednak metody solwotermalna oraz hydrotermalna w największym stopniu umożliwiają otrzymanie bromków bizmutylu o największej aktywności fotokatalitycznej i wysokiej czystości. Ponadto morfologia tych materiałów pełni ważną rolę w aktywności fotokatalitycznej [7].

Badając aktywność fotokatalityczną fotokatalizatorów BiOBr, wykazano, że próbka mająca najmniejsze rozmiary charakteryzowała się najlepszymi właściwościami fotokatalitycznymi oraz zdolnością usuwania zanieczyszczeń. Grubość nanomateriałów i ich rozmiar mają znaczący wpływ na aktywność fotokatalityczną związku [8]. Zależność ta wynika ze zmiany rozmiaru przerwy wzbronionej, która maleje wraz z rozmiarem cząstek, a także ze zmiany szybkości przenoszenia ładunków przez półprzewodnik, która rośnie wraz ze spadkiem grubości. Obie te właściwości przekładają się na fotoaktywność [9].

Stosuje się wiele modyfikacji parametrów syntezy, aby wpłynąć na aktywność półprzewodnika. Dąży się do tego, aby zniwelować niską powierzchnię aktywną oraz spowolnić rekombinację par ładunków elektron–dziura. Do metod modyfikacji należą [10]:

- łączenie z innymi półprzewodnikami wąskopasmowymi,
- domieszkowanie metalami i niemetalami,
- modyfikacje powierzchniowe, np. dodatek wielościennych nanorurek węglowych.
 Dąży się do tego, aby fotokatalizator był:
- stosunkowo tani,
- aktywny w zakresie światła widzialnego i/lub bliskiego ultrafioletu,
- obojętny biologicznie,
- nieulegający fotokorozji,
- wielokrotnego użytku,
- odporny na wpływ środowiska, w którym będzie używany,
- syntezowany z materiałów łatwo dostępnych,
- nietoksyczny dla środowiska,

Procesy zaawansowanego utleniania (ang. *advanced oxidation processes*, AOPs) wykorzystują reakcje rodnikowe (najczęściej rodnik hydroksylowy) do degradacji zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Metody AOP stosowane są w degradacji związków toksycznych oraz trudno biodegradowalnych. W ostatnich latach zwiększyło się zainteresowanie zastosowaniem metod AOP z dodatkiem rodnika siarczanowego do potencjalnego usuwania leków cytostatycznych ze środowiska wodnego.

Rodnik siarczanowy (*SO₄⁻) charakteryzuje się wysokim potencjałem redoks (2,6 V). Ze względu na bardzo wysoką aktywność utleniającą rodnik ten wykazują bardzo duży potencjał w eliminowaniu zanieczyszczeń organicznych. Ponadto rodniki siarczanowe mogą być generowane z wykorzystaniem różnych prekursorów (np. nadsiarczanu potasu, K₂S₂O₈ czy peroksymonosiarczanu potasu, KHSO₅) i metod ich aktywacji. Stabilny w temperaturze pokojowej nadsiarczan można aktywować np. za pomocą ciepła (termicznie), promieniowania ultrafioletowego (UV), elektrochemicznie czy fotokatalitycznie, tworząc wysoce reaktywny rodnik siarczanowy (reakcja 1) [11].

 $S_2O_8^{2-}$ + aktywator (np. energia, e⁻) \rightarrow $SO_4^{\bullet-}$ + ($SO_4^{\bullet-}$ lub SO_4^{2-}) (1)

Na rysunku 1 zostały zaprezentowane metody aktywacji rodnika siarczanowego [8].

Rodniki siarczanowe reagują z cząsteczkami organicznymi poprzez oderwanie atomu wodoru, addycję do wiązania podwójnego oraz przenoszenie elektronów. Nadsiarczan będzie również reagował bezpośrednio z niektórymi związkami organicznymi (R), tworząc rodniki siarczanowe, które propagują reakcje wtórne (reakcja 2) lub mogą tworzyć rodniki organiczne (reakcja 3), stopniowo rozkładając



Rys. 1. Metody aktywacji rodnika siarczanowego

badane zanieczyszczenia. Ogólne wskaźniki degradacji zanieczyszczeń zależą od złożonej kombinacji prolongacji łańcucha rodników siarczanowych i reakcji kończących [1]:

 $S_2O_8^{2-} + R \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{--} + R^*$ (2)

 $S_2O_8^{2-} + R \rightarrow 2SO_4^{-} + R^{-}(3)$

Sam anion nadsiarczanowy ($S_2O_8^2$) również będzie reagował z niektórymi substancjami organicznymi, ale stopień ich usunięcia będzie mniejszy niż uzyskany w obecności rodników siarczanowych z powodu niższego potencjału utleniającego anionu nadsiarczanowego ($E^\circ = 2,01 \text{ V}$) [6].

Rodnik siarczanowy jest obojętny oraz nieszkodliwy dla środowiska. Oprócz tego forma ta jest w stanie przyczynić się do efektywnej mineralizacji mikrozanieczyszczeń organicznych, które mogą znajdować się np. w ściekach [12]. Takim rodzajem zanieczyszczeń mogą być m.in. leki cytostatyczne, do których możemy zaliczyć: ifosfamid (IF) i cyklofosfamid (CF), które jako zanieczyszczenia organiczne znajdujące się w środowisku wodnym stanowią poważny problem dla ekosystemu. Leki cytostatyczne są stosowane w leczeniu nowotworów. Działają one na zasadzie blokowania procesu namnażania się komórek nowotworowych. Możliwe jest to dzięki temu, że omawiane leki znacząco wpływają na metabolizm komórki podczas całego cyklu komórkowego. Cyklofosfamid i ifosfamid nie ulegają biodegradacji, dlatego oczyszczalnie ścieków nie są w stanie ich usunąć. Ich wzory strukturalne zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Wzory strukturalne a) ifosfamidu oraz b) cyklofosfamidu

Ifosfamid oraz cyklofosfamid *in vitro* są nieaktywne, natomiast są one aktywowane metabolicznie przez system enzymatyczny cytochromu P450. Należy jednak podkreślić, że mechanizm ten ma działania szkodliwe dla organizmu, ponieważ mogą wystąpić efekty mutagenne, rakotwórcze czy embriotoksyczne. Przypuszcza się, że wszystkie organizmy eukariotyczne są wrażliwe na działanie cytostatyków [13].

METODYKA BADAŃ

Badania obejmowały syntezę solwotermalną półprzewodników bizmutowych, które zostały zsyntezowane z udziałem pirydynowych cieczy jonowych stanowiących źródło atomów bromu, a także modyfikację półprzewodników różnymi rodzajami wielościennych nanorurek węglowych (ang. *multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs) (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych grupami karboksylowymi lub hydroksylowymi) w ilości 2,5% mas. Ponadto oceniono aktywność fotokatalityczną bromków bizmutylu i zweryfikowano potencjalnie synergiczny efekt połączenia dwóch procesów, jakimi są fotokataliza oraz utlenianie rodnikami siarczanowymi SO₄^{•-}. Efektywność zaproponowanych procesów badano w procesie degradacji leków przeciwnowotworowych – ifosfamidu oraz cyklofosfamidu zaliczanych do mikrozanieczyszczeń środowiska wodnego.



Rys. 3. Schemat bromków bizmutylu metodą solwotermalną

Synteza solwotermalna bromków bizmutylu

Bromki bizmutylu otrzymano metodą solwotermalną w środowisku gliceryny. Schemat syntezy fotokatalizatorów zaprezentowano na rysunku 3.

Proces syntezy materiałów półprzewodnikowych zaczęto od rozpuszczenia 2 mmola pirydynowej cieczy jonowej w 20 ml gliceryny. Następnie w drugim naczyniu rozpuszczono 2 mmola Bi(NO₃)₃ w 20 ml gliceryny i dodano 12,5 mg (2,5% mas) wielościennych nanorurek węglowych modyfikowanych grupą hydroksylową (MWCNT-OH). Tak przygotowana zawiesina została przeniesiona do łaźni ultradźwiękowej, gdzie prowadzono proces homogenizacji przez 30 min.

Zlewkę z mieszaniną azotanu(V) bizmutu(III) zawierającego wielościenne nanorurki węglowe umieszczono na mieszadle magnetycznym. Włączono mieszanie i dodawano kroplami przygotowany wcześniej roztwór pirydynowej cieczy jonowej (pyBr). Po wkropleniu całej zawartości zlewki mieszaninę przeniesiono na łaźnię ultradźwiękową i prowadzono proces homogenizacji przez 60 min. Następnie całość przeniesiono do reaktora teflonowego o pojemności 50 ml. Naczynie teflonowe zostało umieszczone w obudowie ze stali nierdzewnej i szczelnie zamknięte. Reakcja solwotermalna trwała 16 h i była prowadzona w temperaturze 160°C. Po samoistnym ostudzeniu reaktora powstały osad został przemyty trzykrotnie bezwodnym alkoholem etylowym (EtOH) oraz wodą dejonizowaną (DI). Fotokatalizatory otrzymane w ten sposób suszono w temperaturze 80°C przez 16 h.

Nanokompozyt został oznaczony jako MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂. Analogicznie otrzymano trzy kolejne kompozyty: z modyfikacją nanorurek węglowych z grupą funkcyjną COOH (MWCNTCOOH/Bi₄O₅Br₂) oraz bez grupy funkcyjnej (MWCNT/Bi₄O₅Br₂). Na dodatek zsyntezowano materiał półprzewodnikowy bez dodatku MWCNTs i oznaczono go Bi₄O₅Br₂.

Charakterystyka otrzymanych fotokatalizatorów

Właściwości optyczne zbadano za pomocą analizy zdolności pochłaniania światła (UV-Vis/DRS) i analizy intensywności fotoluminescencji (PL).

Widma odbiciowe (UV-Vis/DRS) zostały wykonane przy użyciu spektrofotometru UV-2600 UV-Vis spectrophotometer firmy Shimadzu (Japonia) w zakresie 250–700 nm w temperaturze pokojowej (25°C). Odnośnikiem był siarczan(VI) baru.

Natomiast analiza fotoluminescencyjna została wykonana przy użyciu spektrometru luminescencyjnego LS 50B firmy Perkin Elmer (Waltham, Massachusetts, USA) w zakresie 300–700 nm, gdzie fala wzbudzenia wynosiła 315 nm, a szybkość skanowania – 500 nm/min. Widma zostały wykonane w temperaturze pokojowej (25°C) z zastosowaniem przystawki do badania materiałów proszkowych.

Analiza SEM została wykonana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM--7610F FEG-SEM (Japonia).

Aktywność fotokatalityczna

Aktywność fotokatalityczna otrzymanych fotokatalizatorów została określona na podstawie skuteczności usuwania dwóch cytostatyków: ifosfamidu i cyklofosfamidu. Fotokatalizatory były używane w ilości 20 mg (0,2 g/L), natomiast stężenie leków cytostatycznych wynosiło 15 mg/L. Objętość roztworu rozkładanego leku wynosiła 100 ml. Nadsiarczan potasu (K₂S₂O₈) służył jako źródło rodników siarczanowych, które następnie były aktywowane fotokatalitycznie. Ilość użytego nadsiarczanu na każdą próbkę wynosiła 4 mg (0,04 g/L). Cały proces trwał 150 min i obejmował 30 min adsorpcji w ciemności, aby ustaliła się równowaga adsorpcyjno-desorpcyjna na powierzchni fotokatalizatorów. Pozostałe 120 min trwał proces naświetlania próbek. Źródłem promieniowania UV-Vis była średniociśnieniowa lampa rtęciowa o mocy 150 W. Cały układ był zamknięty w obudowie, która zabezpieczała przed dostaniem się promieniowania z zewnątrz. Podczas całego procesu próbki były mieszane za pomocą mieszadła magnetycznego. Próbki pobierano w odstępach czasowych 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min po rozpoczęciu naświetlania, a także 30 min po rozpoczęciu procesu adsorpcji (przed włączeniem lampy). Pobierane były próbki o objętości 1 ml, a fotokatalizator był oddzielany za pomocą filtrów strzykawkowych 0,2 µL. W próbkach, w których znajdował się nadsiarczan potasu, dodawano 10 µl metanolu w celu zatrzymania reakcji rodnikowych. Szybkość usuwania CF i IF z roztworu została oznaczona techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Chromatograf cieczowy Dionex był wyposażony w detektor DAD-3000 oraz kolumnę Phenomenex Kinetex C-18 o długości 150 mm, średnicy wewnętrznej 4,6 mm i wielkości cząstek stanowiących wypełnienie 2,6 µm. W tabeli 1 przedstawiono warunki analizy chromatograficznej dla obu cytostatyków. Degradację CF i IF wykonano w trzech powtórzeniach, a następnie wyniki uśredniono i przedstawiono na wykresach.

, , , ,	,
Parametr	Wartość
Faza ruchoma [v:v]	acetonitryl: woda 20 : 80
Objętość nastrzyku [µl]	50
Natężenie przepływu [ml/min]	0,6
Rodzaj elucji	Izokratyczna
 Czas analizy [min]	15
 Czas retencji [min]	IF: 5,5, CF: 6,2
Długość fali detekcji [nm]	195

Tabela 1. Parametry analizy chromatograficznej dla ifosfamidu i cyklofosfamidu

WYNIKI

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Na rysunku 4 przedstawiono dyfraktogramy zsyntezowanych materiałów półprzewodnikowych.

W skład fazy krystalicznej wszystkich półprzewodników wchodzi bizmut metaliczny (Bi^o) oraz dwa bogate w bizmut bromki bizmutylu (Bi₄O₅Br₂, Bi₂₄O₃₁Br₁₀), które zostały rozpoznane na podstawie po-



Rys. 4 Dyfraktogram fotokatalizatorów MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂

równania z kartami wzorców (PDF 04-012-1437, PDF 04-011-3959, PDF 04-006-7762). Obecność Bi⁰ jest związana z właściwościami redukującymi MWCNT [13]. Ograniczona zdolność przewodzenia ciepła przez nanorurki węglowe spowodowała lokalne przegrzewanie się tworzącej fazy Bi₄O₅Br₂ i powstanie innej formy bogatej w bizmut Bi₂₄O₃₁Br₁₀ [14, 15]. Zarówno niewielkie ilości MWCNT, jak i Bi⁰ oraz Bi₂₄O₃₁Br₁₀ w kompozycie mogą wpłynąć pozytywnie na właściwości fotokatalityczne.

Spektroskopia UV-Vis/DRS

Fotokatalizatory zostały zbadane pod względem możliwości pochłaniania światła. W tym celu wykonano widma odbiciowe UV-Vis otrzymanych fotokatalizatorów. Widmo to zostało przedstawione na rysunku 5.



Rys. 5. Widma odbiciowe UV-Vis fotokatalizatorów Bi $_4O_5Br_2$, MWCNT/Bi $_4O_5Br_2$, MWCNT-COOH/Bi $_4O_5Br_2$, MWCNT-OH/Bi $_4O_5Br_2$

Widmo UV-Vis informuje nas o zdolności pochłaniania światła przez fotokatalizatory. Każdy z fotokatalizatorów miał intensywne właściwości adsorpcyjne poniżej 400 nm. W zakresie światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm) kompozyty MWCNT/Bi₄O₅Br₂ słabiej absorbują promieniowanie elektromagnetyczne. Jednak zdolność absorpcji nanokompozytów jest znacząco lepsza niż czystego Bi₄O₅Br₂ [8]. Najwięcej światła pochłania nanokompozyt MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂. Prawdopodobnie nieznacznie większa ilość MWCNT została wbudowana do nanokompozytu. Dwa pozostałe nanokompozyty wykazują bardzo zbliżone właściwości pochłaniania światła.

Materiały węglowe, jakie zostały dodane do układu, mają właściwości pochłaniania światła w całym zakresie ze względu na swoją czarną barwę. Dodatek MWCNTs do struktury fotokatalizatorów zdecydowanie polepszył absorbcję promieniowania w zakresie widzialnym.

Analiza SEM

Morfologia oraz struktura zsyntezowanych nanokompozytów została przedstawiona na rysunku 6.

W celu zbadania morfologii otrzymanych fotokatalizatorów MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂ oraz MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂ wykonano zdjęcia skaningowym mikroskopem elektronowym. Uzyskane rezultaty analizy SEM wykazały, że otrzymane fotokatalizatory charakteryzują się nieregularną kwiatopodobną mikrosferą składającą się z zaglomerowanych nanoarkuszy. Na rysunku 9d widoczne są porowate nanosfery Bi₂₄O₃₁Br₁₀, które są umiejscowione w pobliżu zagęszczenia MWCNT. Wielkość



Rys. 6. Zdjęcia SEM fotokatalizatorów: a) MWCNT/Bi₄O₅Br₂, b) MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, c, d) MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂

otrzymanych nanomateriałów wynosi odpowiednio dla MWCNT/Bi₄O₅Br₂: 0,65–3,57 μm; dla MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂: 1,84–5,62 μm oraz dla MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂: 0,54–4,14 μm. Dodatkowo wielkość kulistych cząstek Bi₂₄O₃₁Br₁₀ wynosi 96,4–250 nm. Dodatek MWCNT do syntezy spowodował niere-gularność w strukturze oraz zwiększenie się rozróżnialności pojedynczych nanopłytek [16]. Dodatek MWCNTs do układu zapobiegł także aglomeracji powstałych mikrosfer, co zostało zauważone w przy-padku półprzewodnika Bi₄O₅Br₂.

Fotoluminescencja

Widmo PL informuje o szybkości rekombinacji i ilości fotogenerowanych par biorących udział w procesie fotokatalitycznym. Proces rekombinacji fotogenerowanych nośników ładunków jest niekorzystny i wpływa na obniżenie aktywności fotokatalitycznej. Widma intensywności fotoluminescencji bromków bizmutylu oraz nanomateriałów kompozytowych wykonane w zakresie 300–700 nm przedstawiono na rysunku 7.

Intensywność luminescencji maleje w szeregu MWCNT/Bi₄O₅Br₂, Bi₄O₅Br₂, MWCNT/OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂. Fotokatalizatory Bi₄O₅Br₂ oraz MWCNT/Bi₄O₅Br₂ mają zbliżoną intensywność, co jest prawdopodobnie związane z różnicami w morfologii, które wpływają na ilość generowanych nośników par ładunków oraz ich efektywność separacji. Dodatek MWCNTs obniżył intensywność widm PL w szeregu MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂, co wskazuje na hamowanie rekombinacji par elektron–dziura. Fotokatalizator MWCNT/Bi₄O₅Br₂ ma najwyższą intensywność widma, oznaczającą największą ilość generowanych nośników ładunku, co jest skutkiem najmniejszych rozmia-rów cząstek wśród otrzymanych nanokompozytów. Spadek intensywności fotoluminescencji może być spowodowany różną skutecznością odbierania fotogenerowanych par elektron–dziura przez MWCNTs lub obecnością większej zawartości Bi⁰ oraz Bi₂₄O₃₁Br₁₀, które mają zdolność pułapkowania elektronów [17].


Rys. 7. Widma intensywności luminescencji fotokatalizatorów dla Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂



Rys. 8. Fotodegradacja ifosfamidu w obecności fotokatalizatorów Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂ z dodatkiem lub bez dodatku nadsiarczanu potasu

Fotodegradacja ifosfamidu

Leki cytostatyczne nie ulegają fotolizie w badanych warunkach. Na rysunku 8 została przedstawiona fotodegradacja ifosfamidu dla fotokatalizatorów Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂ z dodatkiem lub bez dodatku nadsiarczanu potasu.

Najwyższą adsorpcją IF charakteryzuję się fotokatalizator Bi₄O₅Br₂. Dodatek MWCNTs spowodował gorsze właściwości adsorpcyjne otrzymanych półprzewodników. W tabeli 2 zebrano stałe szybkości usuwania leku w przedstawianych układach. Wszystkie reakcje usuwania IF zachodzą z kinetyką pseudopierwszego rzędu.

Stocowanyukład	IF	:	CF	CF	
Stosowany Ukiau	k_{app} [min ⁻¹]	R^2	k_{app} [min ⁻¹]	R^2	
Bi ₄ O ₅ Br ₂	0,003	0,953	0,008	0,962	
Bi₄O₅Br₂/SO₄•⁻	0,011	0,979	0,011	0,966	
MWCNT/Bi ₄ O ₅ Br ₂	0,001	0,957	0,004	0,953	
MWCNT/Bi ₄ O ₅ Br ₂ /SO ₄ •-	0,004	0,979	0,005	0,981	
MWCNT-OH/Bi ₄ O ₅ Br ₂	0,004	0,969	0,004	0,967	
MWCNT-OH/Bi ₄ O ₅ Br ₂ /SO ₄ • ⁻	0,004	0,979	0,003	0,967	
MWCNT-COOH/Bi ₄ O ₅ Br ₂	0,001	0,288	0,002	0,982	
MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂/SO₄•⁻	0,011	0,970	0,004	0,984	

Tabela 2. Zestawienie szybkości usuwania wybranego leku cytostatycznego w badanych układach

Aktywność fotokatalityczna zsyntezowanych fotokatalizatorów jest umiarkowana z tego względu, że cytostatyk, tj. ifosfamid, jest oporny na fotokatalityczne utlenianie. Fotokatalizatory Bi₄O₅Br₂/ SO₄^{••} oraz MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂/SO₄^{••} mają zbliżone aktywności fotokatalityczne, gdyż w ciągu 120 min zdołały zdegradować kolejno 72,6% oraz 76,1% ifosfamidu. Dodatek K₂S₂O₈ do układu spowodował poprawę degradacji ifosfamidu we wszystkich przypadkach. Aktywność fotokatalityczna maleje w szeregu: MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂/SO₄^{••}, Bi₄O₅Br₂/SO₄^{••}, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂/SO₄^{••}, MWCNT/ Bi₄O₅Br₂/SO₄^{••}, MWCNT/Bi₄O₅Br₂, Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂. Każdy z fotokatalizatorów efektywnie aktywował rodniki siarczanowe, dlatego też aktywność fotokatalizatorów była zwiększona przy obecności rodników. Rodniki siarczanowe były zdolne rozkładać IF, zwiększając szybkość usuwania IF z 0,001–0,004 min⁻¹ do 0,004–0,011 min⁻¹. Ponadto otrzymane wyniki wskazują, że obecność MWCNT-COOH sprzyja aktywacji K₂S₂O₈ i generowaniu rodników SO₄^{••}.

Fotodegradacja cyklofosfamidu

Na rysunku 9 przedstawiano reakcję fotokatalitycznego rozkładu cyklofosfamidu w obecności fotokatalizatorów oraz z dodatkiem lub bez dodatku nadsiarczanu potasu jako źródła rodników siarczanowych.

Najwyższą adsorpcją CF, która wynosiła 34,8% początkowego stężenia, charakteryzował się fotokatalizator MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂. Dodatek MWCNTs do struktury półprzewodnika spowodował zwiększenie się adsorpcji CF na powierzchni fotokatalizatorów. Aktywność fotokatalityczna jest umiarkowana dla wszystkich fotokatalizatorów, co jest spowodowane tym, że podobnie jak ifosfamid również cyklofosfamid jest oporny na procesy fotokatalitycznego utleniania. Dodatek MWCNTs wpłynął niekorzystnie na degradację CF, z tego względu fotokatalizator Bi₄O₅Br₂ zdołał zdegradować największe ilości mikrozanieczyszczenia. W przypadku każdego z fotokatalizatorów poza MWCNT-OH/ Bi₄O₅Br₂ dodatek K₂S₂O₈ spowodował zwiększoną aktywność fotokatalityczną. Aktywność fotokatalityczna maleje w szeregu: Bi₄O₅Br₂/SO₄^{•-}, Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂/SO₄^{•-}, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂.



Rys. 9. Fotodegradacja cyklofosfamidu w obecności fotokatalizatorów Bi₄O₅Br₂, MWCNT/Bi₄O₅Br₂, MWCNT-OH/ Bi₄O₅Br₂, MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂ z lub bez dodatku nadsiarczanu potasu

kami siarczanowymi nieefektywnie usuwał lek. Najefektywniejsza aktywacja rodników siarczanowych została zauważona dla fotokatalizatora Bi₄O₅Br₂. Otrzymane wyniki wskazują na odmienny mechanizm rozkładu badanych leków.

Podczas rozkładu farmaceutyków mogą powstawać mieszaniny produktów o wyższej toksyczności. W przypadku procesów fotokatalitycznych z wykorzystaniem halogenków bizmutylu nie obserwuje się wzrostu toksyczności mieszaniny produktów po procesie. Przeprowadzone dotychczas badania nad lekami cytostatycznymi wskazują, że produkty po degradacji są mniej toksyczne niż związek wyjściowy. Połączenie fotokatalizy z utlenianiem za pomocą K₂S₂O₈ może prowadzić do innego rezultatu, dlatego należy przeprowadzić badania w tym kierunku [13].

WNIOSKI

Aktywność fotokatalityczna zsyntezowanych bromków bizmutylu z udziałem pirydynowych cieczy jonowych zmodyfikowanych różnymi rodzajami wielościennych nanorurek węglowych (niemodyfikowanych oraz modyfikowanych grupami karboksylowymi lub hydroksylowymi) w ilości 2,5% mas została zbadana na podstawie degradacji dwóch leków przeciwnowotworowych. Zweryfikowano potencjalnie synergiczny efekt połączenia dwóch procesów: fotokatalizy oraz utleniania rodnikami siarczanowymi SO₄⁻⁻. Obecność MWCNT w kompozytach poprawiła zdolność absorpcji promieniowania, szczególnie

w zakresie widzialnym. Dodatkowo intensywność widm PL malała dzięki zdolności MWCNTs do efektywnego przenoszenia ładunku. Najlepszą separację nośników ładunku e⁻–h⁺ obserwowano w obecności modyfikacji MWCNT-COOH.

Trudno jest jednoznacznie stwierdzić, czy obecność nanorurek sprzyja aktywacji K₂S₂O₈, ponieważ produktem ubocznym są fazy Bi₂₄O₃₁Br₁₀ oraz Bi⁰, które pułapkują elektrony. W związku z tym zmagazynowany migrujący elektron nie może brać udziału w procesie aktywacji.

Uzyskane wyniki wskazują, że aktywacja fotokatalityczna rodnika siarczanowego może zachodzić w obecności wszystkich MWCNT/Bi₄O₅Br₂. Najskuteczniejszym aktywatorem jest kompozyt MWCNT-COOH/Bi₄O₅Br₂. Utlenianie rodnikami siarczanowymi jest w stanie usuwać trudno biodegradowalne związki organiczne, do których należą leki cytostatyczne. Dodatkowo połączenie rodników SO₄^{•-} z fo-tokatalizą heterogeniczną wykazuje synergiczne efekty i degradacja cytostatyków zachodzi z wyższą wydajnością.

LITERATURA

- [1] Lenz K., Mahnik S., Weissenbacher N., Mader R., Krenn P., Hann S., Koellensperger B. Monitoring, removal and risk assessment of cytostatic drugs in hospital wastewater. Water Sci. Technol. 2007, 56, 141–149.
- [2] Matzek L., Carte K. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. Chemosphere 2016, 151, 178–188.
- [3] Bielicka-Giełdoń A. Morphology, surface properties and photocatalytic activity of the bismuth oxyhalides semiconductors prepared by ionic liquid assisted solvothermal method. Sep. Purif. Technol. 2019, 217, 164–173.
- [4] Cheng H., Huanga B., Dai Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. Nanoscale 2014, 6, 2009–2026.
- [5] Xi J., Ge Y., Di J. Ionic liquid-assisted strategy for bismuth-rich bismuth oxybromides nanosheets with superior visible light-driven photocatalytic removal of bisphenol-A. J. Colloid Interface Sci. 2016, 473, 112–119.
- [6] Mi Y., Li Y., Zhang Y., Du N. Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable crystal facets and sizes. Catal. Sci. Technol. 2018, 10, 283–289.
- [7] Ghanbari F., Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review. Chem. Eng. 2017, 310, 41–62.
- [8] Cheng G., Xiong J., Stadler F. Facile template-free and fast refluxing synthesis of 3D desertrose-like BiOCl nanoarchitectures with superior photocatalytic activity. New J. Chem. 2013, 37, 3207–3213.
- [9] LiY., Liu Z. Particle size, shape and activity for photocatalysis on titania anatase nanoparticles in aqueous surroundings. Chem. Soc. 2011, 133, 15743–15752.
- [10] Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications. Top. Catal. 2005, 34, 49–65.
- [11] Pieczyńska A., Fiszka Borzyszkowska A., Ofiarska A., Siedlecka E. Removal of cytostatic drugs by AOPs: a review of applied processes in the context of green technology. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2017, 47, 1282–1335.
- [12] Granqvist C. Transparent conductors as solar energy materials. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2007, 17, 1529–1598.
- [13] Mazierski P., Wilczewska P., Lisowski W., Klimczuk T., Białk-Bielinska A., Zaleska-Medyska A., Siedlecka E., Pieczynska, A. Ti/TiO₂ nanotubes sensitized PbS quantum dots as photoelectrodes applied for decomposition of anticancer drugs under simulated solar energy. J. Hazard. Mater. 2022, 421, 126751.
- [14] Wu H., Guo J., Yang D. Facile autoreduction synthesis of core-shell Bi-Bi₂O₃/CNT with 3-dimensional neural network structure for high-rate performance supercapacitor. J. Mater. Sci. Technol. 2020, 47, 169–176.
- [15] Samani M., Khosravian N., Chen G. Thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes. Int. J. Therm. Sci. 2012, 62, 40–43.
- [16] Lee W., Lu C., Chuang C. Synthesis of bismuth oxyiodides and their composites: characterization, photocatalytic. RSC Adv. 2015, 5, 23450–23463.

BADANIA KINETYKI I RÓWNOWAGI ADSORPCJI PAR ALKOHOLU IZOBUTYLOWEGO NA WĘGLU AKTYWNYM SUPERSORBON K40

Krzysztof KOWALSKI, Dorota DOWNAROWICZ, Elżbieta GABRUŚ

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

WSTĘP

Adsorpcja na nieruchomym złożu adsorbentu jest jedną z najczęściej stosowanych metod oczyszczania powietrza z par lotnych związków organicznych (LZO). W typowych instalacjach adsorpcyjnych proces prowadzi się w kolumnach z nieruchomym złożem węgla aktywnego. Jest to niepolarny adsorbent o rozbudowanej strukturze porowatej i heterogenicznej powierzchni [1]. Najczęściej do tego celu stosuje się granulowany adsorbent, który może wykazywać silne powinowactwo zarówno do niepolarnych, jak i polarnych związków chemicznych, takich jak alkohole alifatyczne (etanol, propan-1-ol, propan-2-ol) lub ketony (aceton, metyloetyloketon – MEK). Skuteczność procesu oczyszczania zależy w dużej mierze od właściwego doboru adsorbentu, który powinien mieć jak największą pojemność adsorpcyjną i selektywność oraz odporność chemiczną i termiczną [2, 3].

Pojemność adsorpcyjną węgla aktywnego można określić na podstawie równań izoterm adsorpcji opracowanych przez Langmuira, Freundlicha i Totha lub ich kombinacji. Do celów projektowych najbardziej przydatne są wielotemperaturowe formy tych równań, które pozwalają wyznaczyć pojemność adsorbentu przy dowolnej temperaturze i stężeniu adsorptywu [4]. Do analizy wyników pomiarów kinetyki adsorpcji stosuje się reakcyjne lub dyfuzyjne modele kinetyczne. Do pierwszej grupy modeli zalicza się równania pseudopierwszego rzędu (PFO), pseudodrugiego rzędu (PSO) i Avramiego. Na ich podstawie można ustalić charakter oddziaływań między adsorbatem a adsorbentem. Na ogół przyjmuje się, że jeżeli dane kinetyczne można opisać za pomocą model PFO, to jest to adsorpcja fizyczna, a jeżeli za pomocą modelu PSO, to jest to chemisorpcja [5, 6]. Do modeli dyfuzyjnych zalicza się model podwójnie wykładniczy (DEM) lub dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej Webera–Morrisa. Służą one do identyfikacji mechanizmu kontrolującego szybkość adsorpcji w ziarnie adsorbentu [5].

W ostatnim czasie odnotowuje się znaczący wzrost zapotrzebowania na alkohol izobutylowy (2-metylopropan-1-ol, IBA). Szacuje się, że do 2030 r. jego produkcja będzie wzrastać o ok. 6% każdego roku [7]. Rosnąca świadomość społeczna w zakresie problemów zdrowotnych związanych z emisją LZO – w tym izobutanolu – oraz coraz bardziej rygorystyczne przepisy mające na celu zmniejszenie ich emisji do środowiska sprawiają, że konieczne jest efektywne usuwanie tych związków z gazów odlotowych. To z kolei wymaga prowadzenia badań nad nowymi układami adsorbat-adsorbent. Głównym celem niniejszej pracy była ocena przydatności węgla aktywnego Supersorbon K40 (SK40) do adsorpcyjnego usuwania par alkoholu izobutylowego z powietrza. Jest to alkohol pierwszorzędowy o rozgałęzionym łańcuchu, który używany jest jako rozpuszczalnik lub substrat syntez chemicznych, a ostatnio również jako paliwo płynne lub dodatek do tych paliw [8, 9]. Do analizy wykorzystano wyniki pomiarów równowagi i kinetyki adsorpcji przeprowadzone metodą statyczną grawimetryczną. Badania prowadzono na węglu SK40 w zakresie prężności par IBA do 870 Pa. Do korelacji danych doświadczalnych zastosowano empiryczne modele równowagi i kinetyki adsorpcji. Estymowane parametry tych modeli można wykorzystać do projektowania i modelowania adsorpcji par IBA w kolumnie z nieruchomym złożem.

Materiały

Do badań wykorzystano węgiel aktywny Supersorbon K40 wyprodukowany z węgla bitumicznego przez firmę Donau Carbon GmbH (Niemcy). Jest to ekstrudowany węgiel w kształcie cylindrów o średnicy 4 mm (powierzchnia BET 1100 m²·g⁻¹) i objętości mikroporów 0,52 m³·g⁻¹ [10]. Adsorbent przeznaczony jest do adsorpcyjnego odzyskiwania oparów rozpuszczalników organicznych z powietrza. Substancją adsorbowaną był alkohol izobutylowy o czystości analitycznej 99,7% (Chempur, Polska). Jest to bezbarwna, łatwopalna ciecz o łagodnym zapachu, która łatwo rozpuszcza się w większości rozpuszczalników organicznych, takich jak alkohole, etery i ketony, ale ma ograniczoną mieszalność z wodą. W temperaturze 25°C prężność par IBA wynosi 1390 Pa, a jego opary tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową w zakresie 1,6–10,9% obj. Wartość największego dopuszczalnego stężenia (NDS) dla IBA wynosi 100 mg·m⁻³. Temperatura wrzenia tego związku to 108°C [11].

Aparatura i metodyka pomiarów

Badania kinetyki i równowagi adsorpcji par IBA na węglu SK40 wykonano za pomocą inteligentnego analizatora grawimetrycznego (IGA-002, Hiden Isochema Ltd, Wielka Brytania). Jest to sterowany komputerowo system mikrowagi o rozdzielczości 0,1 µg i niepewności pomiaru ± 1 µg. Badania równowagi adsorpcji prowadzono w temperaturach 293,15, 313,15, 348,15 oraz 373,15 K dla różnych wartości ciśnienia cząstkowego par IBA z zakresu od 4 do 870 Pa (koncentracja masowa od 0,1 do 24 g·m⁻³). Do badań użyto próbkę węgla aktywnego o masie 107 mg, która znajdowała się w termostatowanej komorze reaktora z regulacją temperatury ($\pm 0,1$ K). W trakcie badań prowadzono ciągły pomiar masy adsorbentu, który przerywano w momencie osiągnięcia stanu jego pełnego nasycenia. W badaniach zastosowano sekwencyjne zwiększanie ciśnienia par IBA do kolejnych założonych wartości. Pomiary kinetyki adsorpcji prowadzono w temperaturach 293,15, 313,15 oraz 348,15 K dla czterech wybranych ciśnień z zakresu od 15 do 150 Pa (0,5–5 g·m⁻³). Po zakończeniu każdego pomiaru próbka węgla SK40 była odgazowywana przez dwie godziny w warunkach wysokiej próżni (10⁻⁶ Pa) i w temperaturze 393,15 K. Szczegółowy opis metodyki prowadzenia badań przedstawiono w pracy [12].

PODSTAWY TEORETYCZNE

Wielotemperaturowe równania izoterm

Do opisu równowagi adsorpcji na heterogenicznych adsorbentach najbardziej przydatne są wielotemperaturowe równania izoterm, do których zalicza się modele: Sipsa, niehomogeniczny Dubinina–Astahova (DA1 + DA2) czy hybrydowy Langmuira–Sipsa.

Model Sipsa jest równaniem empirycznym stanowiącym kombinację równań izoterm Langmuira i Freundlicha. Został on opracowany dla ulepszenia dopasowania izotermy Langmuira. Przy niskich ciśnieniach adsorptywu model redukuje się do równania izotermy Freundlicha, przez to nie spełnia prawa Henry'ego. Przy wysokich ciśnieniach adsorptywu pojemność adsorpcyjna dąży do wartości granicznej, która odpowiada pojemności monowarstwy. Model Sipsa można opisać za pomocą następującego równania [4]:

$$q = q_{mS} \frac{(b_S \cdot p)^{n_S}}{1 + (b_S \cdot p)^{n_S}}$$
(1)

gdzie: q_{ms} – maksymalna pojemność adsorpcyjna [mol·kg⁻¹], b_s – parametr [Pa⁻¹], n_s – stała liczbowa charakteryzująca stopień heterogeniczności adsorbentu, p – ciśnienie adsorptywu [Pa]. Parametry q_{ms} i b_s w równaniu (1) są funkcjami temperatury:

$$q_{mS} = q_{0S} \cdot exp\left(q_{1S} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_0}\right)\right) \tag{1a}$$

$$b_S = b_{0S} \cdot exp\left(b_{1S}\left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right) \tag{1b}$$

gdzie: q_{os} [mol·kg⁻¹], q_{1s} , b_{os} [Pa⁻¹] – parametry równań, T – temperatura [K], T_o – temperatura odniesienia (293,15 K), q_{1s} [J·mol⁻¹] – ciepło adsorpcji dla stanu połowicznego nasycenia adsorbentu.

Hybrydowy model Langmuira–Sipsa stanowi kombinację równań izoterm Langmuira i Sipsa. Model ten opisuje następujące równanie [13]:

$$q = q_{mLS} \cdot \left[\frac{b_{1LS} \cdot p}{1 + b_{1LS} \cdot p} + \frac{b_{2LS} \cdot p^{n_{LS}}}{1 + b_{2LS} \cdot p^{n_{LS}}} \right]$$
(2)

Parametry q_{mLS} [mol·kg⁻¹], b_{1LS} [Pa⁻¹], b_{2LS} [Pa^{-nLS}], n_{LS} [–] w równaniu (2) są funkcjami temperatury:

$$q_{mLS} = q_{0LS} \cdot exp\left(\frac{q_{1LS}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(2a)

$$b_{1LS} = b_{01LS} \cdot exp\left(-\frac{Q_{1LS}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(2b)

$$b_{2LS} = b_{02LS} \cdot exp\left(-\frac{Q_{2LS}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)$$
(2c)

gdzie: q_{0LS} [mol·kg⁻¹], q_{1LS} [J·mol⁻¹], b_{01LS} [Pa⁻¹], Q_{1LS} [J·mol⁻¹], b_{02LS} [Pa^{-nLS}], Q_{2LS} [J·mol⁻¹] są parametrami.

Niehomogeniczny model izotermy DA jest kombinacją dwóch równań Dubinina–Astahova (DA1 + DA2) [14]:

$$q = q_{mDA} \cdot \left[exp\left(-\left(\frac{A}{E_1}\right)^{n_{1DA}} \right) + exp\left(-\left(\frac{A}{E_2}\right)^{n_{2DA}} \right) \right]$$
(3)

Parametry E_1 [J·mol⁻¹], E_2 [J·mol⁻¹], n_{1DA} i n_{2DA} równania (3) nie zależą od temperatury. Natomiast maksymalna pojemność adsorpcyjna q_{mDA} [mol·kg⁻¹] i potencjał adsorpcyjny A [J·mol⁻¹] są funkcjami temperatury:

$$q_{mDA} = q_{0DA} \cdot exp(-\gamma_{DA} \cdot (T - T_0))$$
(3a)

$$A = R \cdot T \cdot ln\left(\frac{p_0}{p}\right) \tag{3b}$$

gdzie: R – uniwersalna stała gazowa [8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹], q_{oDA} [mol·kg⁻¹[i γ_{DA} [K⁻¹] – parametry równania, p_0 [Pa] – ciśnienie nasycenia w temperaturze T.

Równania izoterm (2) i (3) zostały opracowane dla adsorpcji na mezoporowatych adsorbentach, w których możliwa jest kondensacja par adsorbatu. W obu równaniach izoterm można wyróżnić dwa obszary: równanie izotermy Langmuira (lub DA1) opisuje obszar niskich ciśnień, natomiast izoterma Sipsa (lub DA2) opisuje obszar wyższych ciśnień i uwzględnia wpływ kondensacji kapilarnej [13, 14].

Modele kinetyki adsorpcji

PFO i PSO są najczęściej stosowanymi modelami kinetycznymi. Ze względu na siłę napędową modele te są odpowiednio równaniami pierwszego i drugiego rzędu [15]:

$$q_t = q_e(1 - exp(-k_1 t)) \tag{4}$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \tag{5}$$

gdzie: q_e [mol·kg⁻¹] – równowagowa zdolność adsorpcyjna, q_t [mol·kg⁻¹] – pojemność adsorpcyjna dla czasu t [s], k_1 [s⁻¹] i k_2 [kg·kg⁻¹·s⁻¹] – odpowiednio współczynniki kinetyczne modeli PFO i PSO. Współczynniki te są stałymi skupionymi niezależnymi od czasu.

Modele PFO i PSO są powszechnie stosowane do rozróżniania mechanizmu, według którego przebiega proces, a więc czy jest to adsorpcja fizyczna (proces odwracalny), czy chemisorpcja (proces nieodwracalny będący efektem tworzenia się wiązań chemicznych między cząsteczkami adsorbatu a powierzchniowymi grupami funkcyjnymi adsorbentu) [16].

Mechanizm adsorpcji par polarnych LZO na heterogenicznym węglu aktywnym jest z reguły bardziej złożony, niż zakładają to powyższe modele reakcyjne. Dla adsorbentów o nieregularnej (fraktalnej) powierzchni opracowano model Avramiego. Ma on postać równania pierwszego rzędu ze względu na siłę napędową i ułamkowego rzędu ze względu na czas [17]:

$$q_t = q_e (1 - exp(-(k_{A\nu}t)^n))$$
(6)

gdzie: k_{Av} – stała kinetyczna Avramiego [s⁻ⁿ], n – wykładnik [–], który może być liczbą całkowitą lub wymierną. Ułamkowy rząd stałej n wskazuje na złożony mechanizm adsorpcji. Dla wartości n bliskich jedności równanie Avramiego sprowadza się do równania PFO.

Do modeli dyfuzyjnych zalicza się model podwójnie wykładniczy DEM, który służy do opisu kinetyki adsorpcji na adsorbentach bimodalnych. Ma on następującą postać [18]:

$$q_t = q_e - A_1 \exp(-K_{A1}t) - A_2 \exp(-K_{A2}t)$$
⁽⁷⁾

Model DEM zakłada dwuetapowy mechanizm adsorpcji kontrolowany przez dyfuzję. Szybszy etap procesu jest kontrolowany przez dyfuzję zewnętrzną i wewnętrzną, podczas gdy etap wolniejszy przez dyfuzję wewnątrzcząsteczkową.

ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ DOŚWIADCZALNYCH

Badania równowagi adsorpcji

Na rysunku 1 przedstawiono doświadczalne izotermy adsorpcji (wykresy punktowe) wyznaczone w pięciu temperaturach. Izotermy te można zaliczyć do typu pierwszego według klasyfikacji IUPAC. W temperaturze 293,15 K wzrost ciśnienia par IBA z 4 do 140 Pa powoduje wzrost pojemności adsorpcyjnej węgla SK40 od 1,63 do 5,26 mol·kg⁻¹. Maksymalna wartość pojemności adsorpcyjnej w tej temperaturze wyniosła 5,82 mol·kg⁻¹. Jak wynika z rysunku, równowagowa pojemność adsorpcyjna węgla SK40 maleje wraz ze wzrostem temperatury. Oznacza to, że węgiel ten można regenerować w wyniku zwiększenia temperatury prowadzenia procesu powyżej 373,15 K.

Na rysunku 2 porównano izotermy par IBA na węglu SK40 w temperaturze 293,15 K z analogicznymi izotermami dla węgli BPL 4x6 i Sorbonorit B4, które zostały opublikowane w pracy [19]. Z porównania tego wynika, że w zakresie ciśnień większych od 30 Pa węgiel SK40 miał wyższą pojemność adsorpcyj-



Rys. 1. Wielotemperaturowe izotermy adsorpcji par IBA na węglu SK40 (model hybrydowy Langmuira–Sipsa)



Rys. 2. Izotermy adsorpcji par IBA na węglu SK40, BPL i SB4 w temperaturze 293,15 K (model hybrydowy Langmuira–Sipsa)

ną od pozostałych adsorbentów, co oznacza, że adsorbent ten powinno się stosować do separacji par IBA z bardziej skoncentrowanych mieszanin gazowych. Ze względu na ryzyko wybuchu stężenie par IBA w oczyszczanym gazie nie powinno przekraczać 25% dolnej granicy wybuchowości (*LEL* = 1,6%), co odpowiada ciśnieniu 150 Pa.

Odmienne zachowanie adsorpcyjne alkoholu izobutylowego na węglu SK40 w 293,15 K w porównaniu z pozostałymi adsorbentami może wynikać z odmiennej struktury wewnętrznej tego adsorbentu. Z danych literaturowych wynika, że całkowita objętość porów węgla SK40 wynosi 0,61 cm³·g⁻¹ i jest ona większa odpowiednio o 11% i 21% od objętości porów węgli BPL i SB4 [10, 19]. Na rysunku 3 przedstawiono wykres izotermy adsorpcji dla tego układu opisanej za pomocą równania Dubinina–Raduszkiewicza w postaci zlinearyzowanej [20]:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \ln^2 \left(\frac{p_0}{p}\right) \tag{8}$$

gdzie: W – objętość zaadsorbowanego składnika w odniesieniu do jednostkowej masy adsorbentu [cm³·g⁻¹], W_0 – graniczna objętość mikroporów [cm³·g⁻¹], E – charakterystyczna energia adsorpcji [J·mol⁻¹], p_0 – ciśnienie pary nasyconej w temperaturze T [Pa].

W przypadku gdy ilość zaadsorbowanej substancji *q* wyrażona jest w jednostce mol·kg⁻¹, objętość *W* oblicza się z równania:

$$W = \frac{qM}{\rho_c} \tag{9}$$

gdzie: *M* – masa molowa adsorbatu [kg·mol⁻¹], ρ_c – gęstość ciekłego adsorbatu [g·cm⁻³].

Zgodnie z klasyfikacją Marsha i Randa [20] przy prężnościach par IBA poniżej 90 Pa (wysokie wartości $\ln^2(p_0/p)$) wykres wykazuje odchylenie od liniowości typu A, co oznacza, że węgiel SK40 zawiera frakcję wąskich mikroporów trudnodostępnych dla rozgałęzionych cząsteczek IBA. W przypadku węgli aktywnych BPL i SB4 udział tej frakcji porów jest mniejszy niż w przypadku węgla SK40 [19]. Jak wynika z rysunku 3, wykresy dla obu tych adsorbentów wykazują dodatkowo odchylenie od liniowości typu C, co świadczy o ich bardziej zróżnicowanej strukturze wewnętrznej.



Rys. 3. Wykres zależności ln(W) jako funkcja ln²(p₀/p) dla układów IBA-SK40, IBA-BPL i IBA-SB4 w 293,15 K

Do korelacji wyników pomiarów równowagi adsorpcji par IBA na węglu SK40 wykorzystano wielotemperaturowe równania izoterm adsorpcji: Sipsa i hybrydowe Langmuira–Sipsa i niehomogeniczne Dubinina–Astahova (równania 1–3). W tabeli 1 zestawiono parametry tych równań wyznaczone metodą *quasi*-Newtona z wykorzystaniem programu Statistica 13.3. Jakość dopasowania modelu do danych eksperymentalnych oceniano na podstawie wartości średniego błędu względnego (ang. *average relative error*, ARE) zdefiniowanego jako:

$$ARE = \frac{100}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{q_{exp_{i}} - q_{cal_{i}}}{q_{exp_{i}}} \right|$$
(10)

gdzie: $qexp_i - eksperymentalna$ pojemność adsorpcyjna *i*-tego pomiaru [mol·kg⁻¹], $qcal_i - obliczona$ pojemność adsorpcyjna dla *i*-tego pomiaru [mol·kg⁻¹], N - liczba punktów doświadczalnych.

Model	Parametr	Wartość
Sips (r.1)	<i>q₀₅</i> [mol⋅kg⁻¹]	6,2389
	<i>q</i> 15[-]	-0,9274
	b_{os} [Pa ⁻¹]	0,0557
	<i>b</i> ₁₅ [-]	28,1715
	<i>T</i> ₀ [K]	293,15
	n _{os} [-]	0,7757
-	n ₁₅ [-]	-0,8324
	ARE [%]	3,33
Hybrydowy	<i>q₀Ls</i> [mol·kg⁻¹]	3,104
Langmuir-Sips (r.2)	$q_{\scriptscriptstyle 1LS}$ [kJ·mol ⁻¹]	0,5033
	<i>b</i> _{01LS} [Pa ⁻¹]	0,040
	<i>Q</i> _{1L5} [kJ⋅mol ⁻¹]	66,6483
	b_{o2LS} [Pa·n _{LS} ⁻¹]	0,211
	Q_{2LS} [kJ·mol ⁻¹]	34,0857
	n [—]	0,63
	ARE [%]	2,55
DA1 + DA2 (r.3)	<i>q₀_{0DA}</i> [mol⋅kg⁻¹]	2,898
	$\gamma_{DA}[K^{-1}]$	-0,00037
-	E_1 [kJ·mol ⁻¹]	15 , 7867
-	n _{1DA} [–]	2,033
	E_2 [kJ·mol ⁻¹]	9,5381
-	n _{2DA} [–]	2,774
	ARE [%]	3,44

Tabela 1. Parametry	v modeli izoterm adsorpcji

Z tabeli 1 wynika, że model hybrydowy Langmuira–Sipsa dał najlepsze dopasowanie danych, o czym świadczy najniższa wartość błędu *ARE* = 2,55%. Dobrą jakość dopasowania danych potwierdzają też krzywe modelowe przedstawione na rysunku 1.

Badania kinetyki adsorpcji

Na rysunku 4 przedstawiono eksperymentalne krzywe kinetyczne par IBA na węglu SK40 dla ciśnień 15, 50, 70 i 150 Pa w temperaturze 293,15 K. Jak można zauważyć, wzrost ciśnienia par IBA spowodował zwiększenie szybkości procesu adsorpcji, czego efektem było skrócenie czasu osiągania stanu równowagi. Czas połowicznego nasycania węgla przy ciśnieniu 15 i 150 Pa wynosił odpowiednio 790 i 300 s. Obserwowane spowolnienie w drugiej fazie procesu jest wynikiem zmniejszającej się siły napędowej adsorpcji, którą stanowi różnica między wartością maksymalnej pojemności adsorpcyjnej i pojemności dla czasu *t*. Jest to efekt stopniowego zmniejszana się ilości niezajętych centrów adsorpcyjnych na powierzchni adsorbentu [21].

Do korelacji danych eksperymentalnych wykorzystano modele kinetyczne PFO, PSO, Avramiego oraz DEM. W tabeli 2 zestawiono wartości parametrów poszczególnych modeli, które wyznaczono metodą *quasi*-Newtona przy użyciu programu Statistica 13.3.

Wartości ARE podane w tabeli 2 wskazują, że model DEM dał najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi dla ciśnień cząstkowych w zakresie od 15 do 70 Pa. Wartości stałej k_{A2} są niższe niż k_{A1} ,



Rys. 4. Krzywe kinetyczne dla adsorpcji par IBA na węglu SK40 w temperaturze 293,15 K (model DEM)

Madal	Daramatr	Ciśnienie cząstkowe <i>p</i> [Pa]				
Model	Falameti	15	50	70	150	
Eksperyment	<i>q_{exp}</i> [mol⋅kg ⁻¹]	2,5283	4,2916	4,6626	5,2411	
PFO (r. 4)	q_e [mol·kg ⁻¹]	2,6686	4,2255	4,5667	5,3626	
	<i>k</i> ₁ [s ⁻¹]	0,0008	0,0016	0,0018	0,0022	
	<i>R</i> ² (–)	0,9986	0,9904	0,9940	0,9992	
	ARE [%]	4,51	4,95	4,88	2,99	
PSO (r. 5)	<i>q</i> _e [mol⋅kg ⁻¹]	3,4364	5,0003	5,4097	6,2930	
	k_2 [mol·kg ⁻¹ ·s ⁻¹]	0,00023	0,00038	0,00040	0,00043	
	$R^{2}[-]$	0,9956	0,9989	0,9982	0,9950	
	ARE [%]	7,33	4,05	3,78	6,66	
Avrami (r. 6)	q_e [mol·kg ⁻¹]	2,5797	4,4777	4,8303	5,4084	
	$k_{Av}[s^{-n}]$	0,0008	0,0014	0,0016	0,0022	
	n [–]	1,0740	0,7829	0,7931	0,9397	
	$R^{2}[-]$	0,9987	0,9985	0,9988	0,9996	
	ARE [%]	4,23	4,90	4,39	2,82	
DEM (r. 7)	q_e [mol·kg ⁻¹]	2,6396	4,3460	4,6902	5,5108	
	A ₁ [mol·kg ⁻¹]	0,1220	1,0028	1,5105	0,3209	
	<i>k</i> _{A1} [s ⁻¹]	0,00082	0,0231	0,0345	0,00038	
	A ₂ [mol·kg ⁻¹]	2,7068	3,7114	4,0519	5,0760	
	k _{A2} [s ⁻¹]	0,0008	0,0012	0,0014	0,0022	
	$R^{2}[-]$	0,9990	0,9987	0,9989	0,9996	
	ARE [%]	4,21	2,35	1,76	3,41	

Tabela 2. Parametry modeli kinetycznych i wartości współczynnika determinacji R²

a różnica między nimi zwiększa się wraz ze wzrostem prężności par IBA. Wraz ze wzrostem wartości współczynnika $k_{\rm A2}$ rośnie też wartość stałej A_2 , co wskazuje na rosnący wpływ etapu dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej na szybkość tego procesu. Dobre dopasowanie modelu DEM do danych doświadczalnych sugeruje, że adsorpcja par IBA przebiega na niejednorodnych energetycznie centrach aktywnych.



Rys. 5. Wpływ temperatury na kinetykę adsorpcji par IBA na węglu SK40 przy ciśnieniu 150 Pa (model DEM)

Z porównania estymowanych wartości pojemności adsorpcyjnej z danymi doświadczalnymi wynika, że spośród modeli reakcyjnych PFO dał największą zgodność danych. Jednak ze względu na dużą zmienność wartości wskaźników *R*² i *ARE* trudno na tej podstawie jednoznacznie zaklasyfikować proces jako adsorpcję fizyczną.

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ temperatury na kinetykę procesu dla ciśnienia par IBA równego 150 Pa. Z porównania krzywych kinetycznych wynika, że wzrost temperatury spowodował skrócenie czasu osiągania stanu równowagi, przy czym znacząco obniżyła się pojemność równowagowa węgla SK40.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania równowagi adsorpcji dla alkoholu izobutylowego (IBA) na węglu aktywnym Supersorbon K40 (SK40) w pięciu temperaturach z zakresu od 293,15 do 393,15 K wykazały redukcję zdolności adsorpcyjnych węgla Supersorbon K40 wraz ze wzrostem temperatury.

Do korelacji równowagowych danych eksperymentalnych wykorzystano trzy wielotemperaturowe równania izoterm adsorpcji: model Sipsa, niehomogeniczny model izotermy DA i hybrydowy model Langmuira–Sipsa. Spośród tych modeli najlepsze dopasowanie danych (*ARE* = 2,55%) dał model hybrydowy Langmuira–Sipsa, co oznacza, że adsorbent ma niejednorodną strukturę wewnętrzną utworzoną z mikroporów i mezoporów.

Badania kinetyki adsorpcji przy ciśnieniu par IBA równego 150 Pa wykazały, że wzrost temperatury z 293,15 do 348,15 K spowodował skrócenie czas osiągania stanu równowagi przy jednoczesnym spadku pojemności adsorpcyjnej tego adsorbentu. Model podwójnie wykładniczy DEM dał najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi, co wskazuje na złożony mechanizm procesu adsorpcji. Przedstawione wyniki mogą być podstawą do projektowania i modelowania cyklicznych procesów adsorpcji.

LITERATURA

- [1] Moretti E.C. Reduce VOC and HAP emissions. CEP Magazine 2002, 6, 30–40.
- [2] Li X., Zhang L., Yang Z., Wang P., Yan Y., Ran J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. Sep. Purif. Technol. 2020, 235, 116213.
- [3] Fletcher A.J., Yüzak Y., Thomas K.M. Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon. Carbon 2006, 44, 989–1004.
- [4] Gorbach A., Stegmaier M., Eigenberger G. Measurement and modeling of water vapor adsorption on zeolite 4A equilibria and kinetics. Adsorption 2004, 10, 29–46.
- [5] Largitte L., Pasquier R.A. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chem. Eng. Res. Des. 2016, 109, 495–504.
- [6] Tan K.L., Hameed B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017, 74, 25–48.
- [7] Mohite S., Danekar R. Isobutanol market by product (synthetic isobutanol, bio-based isobutanol, and others) and application (oil & gas, solvents & coatings, chemical intermediate, pharmaceuticals, and others). Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2021–2030. https://www.alliedmarketresearch.com/isobutanol-market-A13034 (dostęp: 19.06.2022).
- [8] Cheremisinoff N.P. Industrial solvents handbook. Marcell Dekker, 2003.
- [9] Stępień Z. Potencjał użytkowo-eksploatacyjny butanolu jako paliwa alternatywnego do zasilania silników ZI. Nafta-Gaz 2020, 2, 126–135.
- [10] Kowalski K., Gabruś E. Metody regeneracji adsorbentów po adsorpcji par związków organicznych. W: Lendzion-Bieluń Z., Moszyński D. (red.). Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej 2020. Zastosowania metod inżynierii chemicznej. Wydaw. Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, 2020.
- [11] Yaws C.L. Yaws' Handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds. Knovel, 2003.
- [12] Nastaj J., Aleksandrzak T. Adsorption isotherms of water, propan-2-Ol, and methylbenzene vapors on grade 03 silica gel, sorbonorit 4 activated carbon, and HiSiv 3000 zeolite. J. Chem. Eng. Data. 2013, 58, 2629– 2641.
- [13] Lee J.W., Shim W.G., Yang M.S., Moon H. Adsorption isotherms of polar and nonpolar organic compounds on MCM-48 at (303.15, 313.15, and 323.15) K. J. Chem. Eng. Data. 2004, 49, 502–509.
- [14] Shim W.G., Lee J.W., Moon H. Heterogeneous adsorption characteristics of volatile organic compounds (VOCs) on MCM-48. Separ. Sci. Technol. 2006, 41, 3693–3719.
- [15] Simonin J.P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. Chem. Eng. J. 2016, 300, 254–263.
- [16] Downarowicz D., Kowalski K., Aleksandrzak T. Importance of spectroscopic and static gravimetric studies for exploring adsorption behavior of propan-2-ol vapor in a fixed-bed column. Chem. Eng. Res. Des. 2022, 178, 502–513.
- [17] Serna-Guerrero R., Sayari A. Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: kinetics and breakthrough curves. Chem. Eng. J. 2010, 161, 182–190.
- [18] Chiron N., Guilet R., Deydier E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. Water Res. 2003, 37, 3079–3086.
- [19] Downarowicz D., Aleksandrzak T. Isobutanol vapor adsorption on activated carbons: equilibrium and kinetic studies. J. Chem. Eng. Data. 2017, 62, 3518–3524.
- [20] Bradley R.H., Rand B. On the physical adsorption of vapors by microporous carbons. J. Colloid. Interface Sci. 1995, 169, 168–176.
- [21] Tseng R.L., Wu P.H., Wu F.C., Juang R.S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. Chem. Eng. J. 2014, 237, 153– 161.

FOTOUTWARDZALNE POWŁOKI OCHRONNE Z POLIMERÓW FOSFOROORGANICZNYCH

Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK

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

WSTĘP

W ostatnich latach, w związku z wprowadzaniem coraz bardziej rygorystycznych regulacji prawnych dotyczących ochrony środowiska, duże znaczenie w produkcji materiałów powłokowych zyskała technologia UV. Tego typu technikę uważa się za proekologiczną m.in. ze względu na dużą szybkość reakcji przy jednoczesnym niewielkim zużyciu energii, a także brak konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych (często lotnych, toksycznych i palnych). Promieniowanie UV może być wykorzystywane jako czynnik inicjujący syntezę żywic polimerowych (np. w procesie fotopolimeryzacji w masie) albo umożliwiający przeprowadzenie fotoutwardzania kompozycji powłokowych, czyli przemiany ciekłej mieszaniny w usieciowany film w wyniku reakcji fotosieciowania [1–8].

W składzie typowych układów fotoutwardzalnych znajdują się: oligomery i/lub polimery stanowiące bazowe składniki i nadające podstawowe właściwości fizykochemiczne produktom końcowym, reaktywne rozcieńczalniki regulujące lepkość i odpowiadające za wzrost gęstości sieciowania, fotoinicjator wpływający na szybkość polimeryzacji i stopień usieciowania oraz inne dodatki, np. środki dyspergujące czy barwniki [9].

Kompozycje poddawane fotosieciowaniu bazują najczęściej na monomerach bądź oligomerach (met)akrylanowych, które ze względu na wysoką reaktywność pozwalają na wytworzenie materiałów o zróżnicowanych właściwościach [10]. Ponadto akrylany i metakrylany wpływają na twardość, elastyczność i trwałość barwy usieciowanych powłok, nadają im odporność atmosferyczną oraz odporność na wodę. Inne rodzaje monomerów, które mogą znajdować się w kompozycjach powłokowych, to np. styren, zwiększający twardość, połysk oraz odporność na wodę i detergenty, a także akryloamid, powodujący większą odporność na rozpuszczalniki i smary [11].

W układach fotoutwardzalnych wykorzystuje się również związki powstałe w wyniku modyfikacji konwencjonalnych monomerów winylowych i akrylanowych. Przykładowo, zastosowanie (met)akrylanów modyfikowanych związkami fosforowymi może przyczynić się do zwiększenia adhezji wytworzonych materiałów do powierzchni metalowych, a także nadania powłokom właściwości ognioodpornych, antykorozyjnych lub biodegradowalnych. Istnieje wiele typów syntezy (met)akrylanów zawierających w swojej strukturze atom fosforu, m.in. polimeryzacja wolnorodnikowa, fotopolimeryzacja, kontrolowana polimeryzacja rodnikowa z przeniesieniem atomu lub z odwracalnym addycyjno-fragmentacyjnym przeniesieniem łańcucha (RAFT) [12].

W ramach prezentowanych badań zaproponowano sposób wytwarzania polimerów fosforoorganicznych na drodze fotoindukowanej telomeryzacji w masie wybranych monomerów (met)akrylanowych w obecności związku fosforoorganicznego jako telogenu. Otrzymane roztwory polimerów fosforoorganicznych zastosowano jako główny składnik kompozycji powłokowych, z których wytwarzano fotoutwardzalne powłoki ochronne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Charakterystyka stosowanych odczynników

Procesowi fotoindukowanej telomeryzacji rodnikowej poddano mieszaniny akrylanu butylu, metakrylanu metylu, akrylanu 2-hydroksyetylu oraz styrenu z dodatkiem fosforynu difenylu, a także fotoinicjatora z grupy tlenków acylofosfiny. Do modyfikacji produktów syntezy wykorzystano wielofunkcyjny monomer sieciujący PETIA oraz fotoinicjator z grupy α -hydroksyketonów. Charakterystykę stosowanych odczynników przedstawiono w tabeli 1.

Nazwa	Skrót	Wzór strukturalny	Producent	Funkcja
Akrylan butylu	BA	\sim	BASF (Niemcy)	monomer
Metakrylan metylu	MMA	\sim	Sigma Aldrich (USA)	monomer
Akrylan 2-hydroksyetylu	HEA	H ₂ C OH	Acros Organics (Belgia)	monomer
Styren	Sty		Sigma Aldrich (USA)	monomer
Fosforyn difenylu	DPPh		Sigma Aldrich (USA)	telogen
Tlenek bis (2,4,6-trimetylobenzoilo)- fenylofosfiny	Omnirad 819		IGM Resins (USA)	fotoinicjator rodnikowy
Keton 1-hydroksycykloheksylo- fenylowy	Omnirad 184	OH OH	IGM Resins (USA)	fotoinicjator rodnikowy
Mieszanina tri- i tetraakrylanu pentaerytrytu	ΡΕΤΙΑ	triakrylan pentaerytrytu	Allnex (Belgia)	monomer sieciujący

Tabela 1. Charakterystyka stosowanych odczynników

Tabela 2. Skład mieszanin poddawanych procesowi fotoindukowanej telomeryzacji w masie

Symbol	Monomery [% wag.]				Telogen [cz.wag*]	Fotoinicjator [cz. wag.*]
syntezy	akrylan butylu (BA)	metakrylan metylu (MMA)	akrylan 2-hydroksyetylu (HEA)	styren (Sty)	fosforyn difenylu (DPPh)	Omnirad 819
T1						0,70
T2						0,75
Т3						0,80
T4	40	35	15	10	3,5	0,85
T5						0,90
Т6						0,95
Τ7						1,0

* Na 100 cz. wag. mieszaniny monomerów.

Proces fotoindukowanej telomeryzacji w masie

Mieszaniny monomerów, telogenu i fotoinicjatora o składach przedstawionych w tabeli 2 wprowadzano do szklanego reaktora o pojemności 250 cm³ zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne (kotwicowe), termoparę, chłodnicę oraz kapilarę dozującą gaz obojętny. Proces fotoindukowanej telomeryzacji w masie prowadzono przez ok. 40 min w temperaturze 50°C, mieszając zawartość reaktora z szybkością 300 obr./min, a jako źródło promieniowania UV zastosowano taśmy UV-LED (390 ± 5 nm; MEiSSA, Warszawa, Poland) o intensywności promieniowania 15 mW/cm².

Przygotowywanie kompozycji powłokowych

Fotoutwardzalne kompozycje powłokowe wytwarzano w wyniku modyfikacji roztworów polimerów fosforoorganicznych w nieprzereagowanych monomerach wielofunkcyjnym monomerem sieciującym PETIA oraz fotoinicjatorem Omniard 184, w celu zwiększenia gęstości usieciowania wytwarzanych powłok ochronnych. Skład wytworzonych kompozycji przedstawiono w tabeli 3.

Symbol kompozycji powłokowej	Monomer sieciujący	Fotoinicjator
T1_0P	brak	Omnirad 184 (1 cz. wag.*)
T2_0P		
T3_0P		
T4_0P		
T1_5P	PETIA (5 cz. wag.*)	_
T2_5P		
T3_5P		
T4_5P		
T1_7,5P	PETIA (7,5 cz. wag.*)	_
T2_7,5P		
T3_7,5P		
T4_7,5P		
T4_0P T1_5P T2_5P T3_5P T4_5P T1_7,5P T2_7,5P T3_7,5P T3_7,5P T4_7,5P	PETIA (5 cz. wag.*) PETIA (7,5 cz. wag.*)	-

Tabela 3. Skład kompozycji powłokowych

* Na 100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji.

Wytwarzanie powłok ochronnych

Odpowietrzone kompozycje powłokowe nanoszono na szklane płytki o grubości 0,5 cm przy użyciu aplikatora ramowego (Byk-Gardner, Niemcy), a uzyskane filmy powłokowe sieciowano za pomocą lampy UV-ABC z przenośnikiem taśmowym (TECHNIGRAF UT51052, Niemcy). Stosowano dawki promieniowania UV o wartości 4, 6 i 8 J/cm².

Metody badań

Lepkość dynamiczną otrzymanych syropów telomerowych mierzono za pomocą wiskozymetru rotacyjnego (Brookfield DV-II+ProEXTRA, USA). Zawartość części stałych (SC) w produkcie fototelomeryzacji (pośrednio odpowiadającą konwersji monomerów) określano metodą termograwimetryczną przy wykorzystaniu wagosuszarki (Radwag MA 50 R, Polska) w temperaturze 140°C przez 40 min. Obecność fosforynu difenylu oraz wiązań nienasyconych pochodzących od (met)akrylanów w telomerach, syropach telomerowych oraz w materiałach powłokowych oceniano metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) za pomocą aparatu Nicolet 380 (ThermoScientific, USA), przy czym stopień przereagowania wiązań C=C w wytworzonych powłokach ($DC_{c=c}$) obliczano zgodnie z równaniem (1):

$$DC_{c=c} = \left(1 - \frac{A_{1640(t)}}{A_{1640(0)}}\right) * 100\%$$
(1)

gdzie: $A_{1640(t)}$ – absorbancja piku 1640 cm⁻¹ po procesie sieciowania UV, $A_{1640(0)}$ – absorbancja piku przed procesem sieciowania (dla mieszaniny monomerów).

Przebieg procesu telomeryzacji określano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV (DSC Q100, TA Instruments, USA, I_0 = 320–390 nm, 15 mW/cm²). Adhezję do szkła uzyskanych powłok badano wg normy PN-EN ISO 4624:2004, połysk wg normy ASTM D523, a twardość na podstawie DIN EN ISO 1522.

WYNIKI I WNIOSKI

Właściwości roztworów polimerów fosforoorganicznych

W tabeli 4 zestawiono wartości konwersji monomerów i lepkości uzyskanych roztworów polimerów fosforoorganicznych.

Symbol syntezy	SC [%] (po ok. 40 min)	Lepkość [Pa·s]
T1	49	4
T2	50	4,2
Т3	50	7,6
Τ4	53	7,8
Т5	62	53
T6	68	*
Τ7	67	*

Tabela 4. Właściwości otrzymanych roztworów polimerów fosforoorganicznych

* Lepkość niezbadana z powodu zżelowania produktu syntezy.

Z przedstawionych danych wynika, że jedynie mieszaniny reakcyjne zawierające fotoinicjator w ilości od 0,7 do 0,85 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów pozwoliły na wytworzenie syropów telomerowych, które charakteryzowały się wysoką konwersją monomerów (49–53%) oraz niską lepkością (4–8 Pa·s), a wartości te zwiększały się wraz ze wzrostem zawartości fotoinicjatora. Lepkość pozostałych produktów syntez (zawierających fotoinicjator w ilości powyżej 0,85 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów) była wyższa niż 50 Pa·s, a w niektórych przypadkach nastąpiło żelowanie syropów telomerowych, co uniemożliwiło otrzymanie materiałów powłokowych (pomimo wysokich wartości konwersji monomerów, 62–68%).

Układy BA/MMA/HEA/Sty/DPPh zawierające fotoinicjator Omnirad 819 w ilości 0,7; 0,8; 0,9 oraz 1 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów poddano również badaniu metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV. Na podstawie otrzymanych wykresów zależności szybkości reakcji oraz stopnia przereagowania wiązań nienasyconych od czasu naświetlania (ryc. 1) można zaobserwować, że szybkość fototelomeryzacji oraz stopień konwersji wiązań nienasyconych wzrastały wraz ze wzrostem zawartości fotoinicjatora.

Ocena obecności fosforynu difenylu oraz wiązań nienasyconych C=C w uzyskanych telomerach oraz syropach telomerowych polegała na analizie absorbancji pików pojawiających się przy długości fali ok. 1188 cm⁻¹ (odpowiadających wiązaniom P=O-Ar w strukturze fosforynu difenylu [13]) oraz przy długości fali 1637 cm⁻¹ (pochodzących od wiązań nienasyconych obecnych w (met)akrylanach [14]) na widmach FTIR. Przykładowe widmo FTIR dla mieszaniny T2 oraz otrzymanego w wyniku fototelomeryzacji syropu T2 przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 1. Zależność szybkości reakcji fototelomeryzacji (a) i stopnia przereagowania wiązań nienasyconych (b) od czasu naświetlania mieszanin zawierających 0,7–1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 819/100 cz. wag. mieszaniny monomerów wyznaczona metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej z przystawką UV (I₀ = 320–390 nm; 15 mW/cm²; 50°C)



Rys. 2. Widma FTIR: a) fosforynu difenylu (DPPh), b) mieszaniny T2 przed procesem fototelomeryzacji, c) syropu telomerowego T2, d) telomeru T2

Na podstawie analizy widm FTIR (rys. 2) można stwierdzić, że w przykładowym suchym produkcie fototelomeryzacji T2 (z syropu telomerowego usuwano części lotne w suszarce próżniowej) przy długości fali 1159 cm⁻¹ widoczne jest pasmo charakterystyczne odpowiadające wiązaniom P=O-Ar (przesunięcie pasma o 29 cm⁻¹ spowodowane jest obecnością w układzie grup wodorotlenowych, co jest zgodne z literaturą [13]). Powyższe obserwacje potwierdzają włączenie telogenu w strukturę otrzymanego polimeru, przez co można go nazwać polimerem fosforoorganicznym. Ponadto



Rys. 3. Przykładowa reakcja powstawania telomerów w procesie fototelomeryzacji rodnikowej mieszaniny BA/MMA/HEA/Sty w obecności fosforynu difenylu oraz fotoinicjatora Omnirad 819

pasma charakterystyczne dla wiązań nienasyconych C=C w (met)akrylanach (1637 cm⁻¹) są mniejsze po przeprowadzeniu procesu fototelomeryzacji w masie niż przed jego rozpoczęciem, co świadczy o tym, że część monomerów uległa telomeryzacji. Przykładową reakcję tworzenia telomerów w przeprowadzonym procesie fototelomeryzacji przedstawiono na rysunku 3.

Właściwości mechaniczne powłok ochronnych

Uzyskane wyniki wybranych właściwości mechanicznych (adhezji, twardości i połysku pod kątem 20°) powłok utworzonych z kompozycji składających się z odpowiednich syropów telomerowych (T1–T4) modyfikowanych wielofunkcyjnym monomerem sieciującym PETIA i fotoinicjatorem Omnirad 184 przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Twardość wytworzonych powłok ochronnych (rys. 4) rosła wraz ze wzrostem zawartości monomeru sieciującego PETIA, a najwyższy wynik, tj. 115 j.u., otrzymano dla układu na bazie roztworu polimeru fosforoorganicznego z 0,7 cz. wag. fotoinicjatora/100 cz. wag. mieszaniny monomerów, modyfikowanego 7,5 cz. wag. monomeru sieciującego i 1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 184/100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji, utwardzanego dawką UV 6 J/cm². Podczas badań adhezji (ryc. 5) w większości przypadków zaobserwowano pęknięcie szklanej płytki, co wskazuje na dużą adhezję powłok do szklanego podłoża. Zdecydowana większość otrzymanych wyników mieściła się w zakresie 5–14 MPa. Z kolei połysk wytworzonych powłok ochronnych zbadano tylko dla układów modyfikowanych 7,5 cz. wag. monomeru sieciującego PETIA i 1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 184/100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji. Uzyskane powłoki charakteryzowały się też wysokim połyskiem pod kątem 20°, otrzymane wartości wynosiły od 80 do 92 GU (rys. 6).

Zbalansowane wartości twardości (111 j.u.), adhezji (8,25 MPa) i połysku pod kątem 20° (85 GU) uzyskano dla układu na bazie roztworu polimeru fosforoorganicznego T2 z 0,75 cz. wag. fotoinicjatora/100 cz. wag. mieszaniny monomerów, modyfikowanego 7,5 cz. wag. monomeru sieciującego PETIA i 1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 184/100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji, utwardzanego dawką UV 6 J/cm².

Kompozycje powłokowe oraz wytworzone z nich powłoki ochronne poddano również badaniu metodą FTIR. Na rysunku 7 przedstawiono widmo kompozycji T2 modyfikowanej 7,5 cz. wag. monomeru sieciującego PETIA i 1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 184/100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji oraz powłoki otrzymanej w wyniku sieciowania powyższej kompozycji dawką UV 6 J/cm². Z kolei



Rys. 4. Wartości twardości wytworzonych powłok ochronnych w zależności od dawki UV



Rys. 5. Wartości adhezji wytworzonych powłok ochronnych w zależności od dawki UV



Rys. 6. Wartości połysku pod kątem 20° powłok ochronnych w zależności od dawki UV



Rys. 7. Widma FTIR: a) kompozycji powłokowej T2_7,5P, b) powłoki T2_7,5P sieciowanej dawką UV 6 J/cm²



Rys. 8. Stopień przereagowania wiązań C=C pochodzących od (met)akrylanów (1637 cm⁻¹) w wytworzonych powłokach

wyniki obliczonych stopni przereagowania wiązań nienasyconych pochodzących od (met)akrylanów (1637 cm⁻¹) w wytworzonych powłokach ukazano na rysunku 8.

Z uzyskanych danych wynika, że najwyższy stopień konwersji wiązań nienasyconych (88%) zaobserwowano w kompozycji z syropem telomerowym (0,8 cz. wag. Omnirad 819/100 cz. wag. mieszaniny monomerów) modyfikowanym 7,5 cz. wag. monomeru sieciującego PETIA oraz 1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 184 (T3-7,5P). Najniższy wynik (59%) otrzymano natomiast w kompozycji z tym samym syropem telomerowym bez dodatku monomeru sieciującego PETIA. Ponadto w żadnych z zastosowanych warunków fotosieciowania (4; 6 czy 8 J/cm²) nie stwierdzono pełnego przereagowania wspomnianych monomerów.

W trakcie badań wykonano również syntezę T0 bez dodatku DPPh w obecności 0,75 cz. wag. fotoinicjatora/100 cz. wag. mieszaniny monomerów. Konwersja monomerów w otrzymanym syropie telomerowym wynosiła 51%, a lepkość 4,6 Pa·s (tabela 5), zatem wartości były zbliżone do syropu T2 (o takim samym składzie monomerów i fotoinicjatora z dodatkiem DPPh). Syrop telomerowy T0 również modyfikowano w celu wytworzenia powłok ochronnych. Wymieszano dwie kompozycje, których skład przedstawiono w tabeli 6. Wartości adhezji, twardości i połysku pod kątem 20° uzyskanych powłok, sieciowanych dawką UV 6 J/cm², porównane z wartościami tych samych parametrów dla powłoki wytworzonej z kompozycji T2, przedstawiono w tabeli 7.

Z przedstawionych danych wynika, że obecność polimerów fosforoorganicznych w kompozycji powłokowej T2-7,5P daje powłoki o dużej twardości (111 j.u.), ale także bardzo dużej adhezji i połysku. Powłoki niezawierające polimeru fosforoorganicznego charakteryzuje tylko nieco mniejsza twardość, ale znacząco mniejsza adhezja (ok. 6 MPa). Ponadto stwierdzono, że dodatek DPPh do syropu z polimerami akrylanowo-styrenowymi (kompozycja T0-7,5P-3,5DPPh) spowodował znaczne obniżenie twardości powłok (o ok. 50%), co świadczy o tym, że fosforyn difenylu niewbudowany w strukturę polimerów działa jak plastyfikator, obniżając twardość wytworzonych produktów. Potwierdzono, że obecność

	wonomen	y [% wag.]		[cz. wag.*]	SC [%]	Lankoćć
akrylan outylu (BA)	metakrylan metylu (MMA)	akrylan 2-hydroksy- etylu (HEA)	styren (Sty)	Omnirad 819	(po ok. 40 min)	[Pa·s]
40	35	15	10	0,75	51	4,6
	akrylan utylu (BA) 40	akrylan utylu (BA) 40 35	akrylan utylu (BA) 40 35 15	akrylan utylu (BA)metakrylan metyluakrylan 2-hydroksy- etylu (HEA)40351510	akrylan utylu (BA)metakrylan metylu (MMA)akrylan 2-hydroksy- etylu (HEA)[cz. wag.*] Omnirad 819403515100,75	InterventionInterventionInterventionInterventionInterventionSC [%] (po ok. 40 min)akrylan utylu (BA)metakrylan metylu (MMA)akrylan 2-hydroksy- etylu (HEA)Omnirad 819SC [%] (po ok. 40 min)403515100,7551

Tabela 5. Skład mieszaniny T0 poddawanej procesowi fototelomeryzacji

* Na 100 cz. wag. mieszaniny monomerów.

Tabela 6. Skład kompozycji powłokowych z syropem telomerowym T0

Symbol kompozycij	Monome	Monomer sieciujący		Fotoinicjator		Związek fosforowy	
powłokowej	rodzaj	ilość [cz. wag.*]	nazwa	ilość [cz. wag.*]	rodzaj	ilość [cz. wag.*]	
T0-7,5P		7 6	Omnirad 194	1	_	_	
T0-7,5P-3,5DPPh	FEIIA		Offininau 164	1	DPPh	3,5	

* Na 100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji.

Tabela 7. Porównanie wartości adhezji, twardości i połysku pod kątem 20° dla powłok T2-7,5P; T0-7,5P;
Symbol powłoki	Twardość [j.u.]	Adhezja [MPa]	Połysk pod kątem 20° [GU]
T2-7,5P	111 ± 2	8,2 ± 0,4	85 ± 2
T0-7,5P	106 ± 2	5,9 ± 0,5	89 ± 2
T0-7,5P-3,5DPPh	56 ± 1	9,2 ± 0,6	88 ± 3

DPPh zarówno w strukturze polimerów fosforoorganicznych (powłoka T2-7,5P), jak i w formie niezwiązanej (powłoka T0-7,5P-3,5DPPh) ma duży wpływ na wzrost adhezji do podłoża szklanego. Można również stwierdzić, że połysk materiałów powłokowych pod kątem 20° nie jest zależny od obecności fosforynu difenylu (otrzymano zbliżone wartości dla każdej z powłok).

PODSUMOWANIE

Wykonane badania wykazały, że metodą fotoindukowanej telomeryzacji w masie wybranych monomerów (met)akrylanowych (BA, MMA, HEA, Sty) z fosforynem difenylu (jako telogenem i źródłem fosforu) można otrzymać polimery fosforoorganiczne, jednakże jedynie mieszaniny zawierające fotoinicjator w ilości od 0,7 do 0,85 cz. wag./100 cz. wag. mieszaniny monomerów pozwoliły na wytworzenie syropów telomerowych mających właściwości odpowiednie do wytworzenia powłok (konwersja monomerów 49–53% oraz niska lepkości 4-8 Pa·s). Najbardziej zbalansowane wartości twardości (111 j.u.), adhezji (8,2 MPa) i połysku pod kątem 20° (85 GU) uzyskano dla układu na bazie roztworu polimeru fosforoorganicznego z 0,75 cz. wag. fotoinicjatora/100 cz. wag. mieszaniny monomerów, modyfikowanego 7,5 cz. wag. monomeru sieciującego PETIA i 1 cz. wag. fotoinicjatora Omnirad 184/100 cz. wag. produktu fototelomeryzacji, utwardzanego dawką UV 6 J/cm². Badania dowiodły, że powłoki ochronne na bazie polimerów fosforoorganicznych cechuje wyjątkowo wysoka adhezja do szkła oraz twardość w porównaniu z próbką odniesienia. Ponadto wykazano, że zastosowanie związku fosforoorganicznego jedynie jako modyfikatora kompozycji powłokowej znacząco obniża twardość powłok ochronnych. Podsumowując, metodą fototelomeryzacji z udziałem fosforynu difenylu można uzyskać nowego typu żywice akrylanowe wzbogacone w atomy fosforu, które są unikatowymi materiałami powłokowymi.

LITERATURA

- Andrzejewska E., Jęczalik J., Andrzejewski M., Siwiński W., Kuklińska-Łakomy H., Sterzyński T. Zastosowanie fotoutwardzalnych kompozycji na bazie akrylowych żywic lakierniczych do otrzymywania wyrobów grubościennych. Przem. Chem. 2007, 86, 637–642.
- [2] Marcinkowska A., Andrzejewska E., Prządka D., Zgrzeba A. Światłoutwardzalne uretanoakrylowe materiały hybrydowe zawierające oktametakryloksypropylooktasilseskwioksan. Przem. Chem. 2012, 91, 1873–1875.
- [3] Liu F., Liu A., Tao W., Yang Y. Preparation of UV curable organic/inorganic hybrid coatings-a review. Prog. Org. Coat. 2020, 145, 105685.
- [4] Shukla V., Bajpai M., Singh D.K., Singh M., Shukla R. Review of basic chemistry of UV-curing technology. Pigment. Resin Technol. 2004, 33, 272–279.
- [5] Decker C. New developments in UV radiation curing of protective coatings. Surf. Coat. Int. B: Coat. Trans. 2005, 88, 1–82.
- [6] Kunwong D., Sumanochitraporn N., Kaewpirom S. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. Songklanakarin J. Sci. Technol. 2011, 33, 201–207.
- [7] Hoyle C.E., Kinstle J.F. Radiation curing of polymeric materials. ACS Symposium Series 417. American Chemical Society, 1990.
- [8] Sasaki T. An introduction to radiation curing, workshop on surface finishing by radiation curing technology. Unit Tenaga Nuclear, 1993.
- [9] Gziut K., Kowalczyk A. Fotopolimeryzacja (met)akrylanów w masie. Wiad. Chem. 2019, 73, 443–459.
- [10] Khudyakov I.V. Fast photopolymerization of acrylate coatings: Achievements and problems. Prog. Org. Coat. 2018, 121, 151–159.
- [11] Pączkowski J. Fotochemia polimerów: teoria i zastosowanie. Wydaw. UMK, 2003
- [12] Monge S., Ghislain D. Phosphorus-based polymers. From synthesis to applications. Royal Society of Chemistry, 2014.
- [13] Kazicyna L.A., Kupletska N.B. Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych. PWN, 1976.
- [14] Hua H., Dubè M.A. Off-line monitoring of butyl acrylate, methyl methacrylate and vinyl acetate homoand copolymerizations in toluene using ATR-FTIR spectroscopy. Polymer 2001, 42, 6009–6018.

BADANIA WERYFIKUJĄCE RÓWNOWAGI FAZOWE W STANIE STAŁYM W DWUSKŁADNIKOWYM UKŁADZIE TLENKÓW V₂O₅-Sm₂O₃

Kamil KWIATKOWSKI, Mateusz PIZ, Elżbieta FILIPEK

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

WSTĘP

W związku z postępem technologicznym wszystkich gałęzi przemysłu rośnie zapotrzebowanie na materiały o szczególnych właściwościach chemicznych, elektrycznych, magnetycznych, mechanicznych czy też katalitycznych, które znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Duży potencjał aplikacyjny wykazują materiały odporne chemicznie i termicznie, wykorzystywane do konstrukcji pieców hutniczych, reaktorów chemicznych czy filtrów gorących gazów odlotowych. Prowadzone są również intensywne badania dotyczące efektywnych katalizatorów, których zastosowanie, zwłaszcza w tzw. ciężkim przemyśle chemicznym, przełoży się w znaczny sposób na zmniejszenie zużycia surowców i energii. Szczególnie ważną z uwagi na liczne zastosowania grupą związków chemicznych są zarówno tlenki, jak i związki typu oksosoli tworzące się z ich udziałem. Obie wspomniane grupy stosuje się do produkcji m.in. katalizatorów, ceramiki użytkowej, pigmentów nieorganicznych, materiałów optycznych czy też czujników gazu [1–4]. Ze względu na unikatowe właściwości optyczne szczególnie interesującą grupą materiałów są związki, roztwory stałe oraz ich mieszaniny, które zawierają pierwiastki ziem rzadkich.

Na podstawie danych literaturowych dotyczących dwuskładnikowych układów tlenków, których jednym ze składników jest tlenek pierwiastka ziem rzadkich, ustalono, że m.in. układ V_2O_5 – Sm_2O_3 został dotychczas zbadany w bardzo ograniczonym zakresie [5–9].

O ile składniki budujące ten układ, tj. tlenek wanadu(V) oraz tlenek samaru(III), są dobrze poznane, i to zarówno pod względem właściwości fizykochemicznych, jak i zastosowań [1-4,10-15], o tyle takie dane odnośnie do związków tworzących się w reakcjąch pomiędzy V₂O₅ i Sm₂O₃ są fragmentaryczne i często sprzeczne [5–8]. Ze znanych dwóch wersji diagramu równowag fazowych układu V₂O₅–Sm₂O₃ [7, 8] wynika, że tworzą się w nim trzy związki, tj. Sm₂V₄O₁₃, SmVO₄ oraz Sm₆V₂O₁₄, natomiast z innych, nielicznych prac [5, 6] wiadomo, że w tym układzie tworzą się również diwanadany(V) samaru(III) o wzorach Sm₈V₂O₁₇ oraz Sm₁₀V₂O₂₀. Autorzy publikacji [5–9, 16–21] są jedynie zgodni, że w układzie V₂O₅– Sm₂O₃ tworzy się ortowanadan(V) samaru(III) – SmVO₄. O tym związku wiadomo m.in., że jest szarym ciałem stałym, krystalizującym w dwóch odmianach polimorficznych [21] – tetragonalnej o strukturze cyrkonu (ZrSiO₄) oraz tetragonalnej o strukturze szelitu (CaWO₄). Ortowanadan(V) samaru(III) otrzymano dotąd metodą wysokotemperaturowych reakcji zachodzących w stanie stałym pomiędzy tlenkiem samaru(III) a tlenkiem wanadu(V), a także metodami mechanochemiczną, zol-żel, hydrotermalną, czy też współstrącania z wodnych roztworów soli wanadu i samaru [5–9, 16–21]. W literaturze [7, 8] jedynie zasygnalizowano, że SmVO₄ z tlenkiem wanadu(V) tworzy mieszaninę eutektyczną zawierającą ok. 10% Sm_2O_3 (w przeliczeniu na składniki układu V_2O_5 – Sm_2O_3) o temperaturze topnienia 660°C, a eutektyk SmVO₄ ze związkiem Sm₆V₂O₁₄ topi się w 1420°C [7, 8]. Z tych samych danych wynika, że SmVO₄ topi się kongruentnie w 1440°C, a Sm₆V₂O₁₄ w 1510°C.

Spośród rozważanych powyżej układów tylko SmVO₄ znalazł zastosowanie, w szczególności jako katalizator reakcji m.in. utleniającego odwodornienia etylobenzenu do styrenu [9] czy też fotokatalizator w procesie oczyszczania wody [18]. Ponadto ortowanadan(V) samaru(III) może być stosowany jako źródło promieniowania laserowego [19].

Dostępne w literaturze dane o układzie V₂O₅–Sm₂O₃, a przede wszystkim brak informacji o związkach Sm₂V₄O₁₃, Sm₆V₂O₁₄, Sm₈V₂O₁₇ oraz Sm₁₀V₂O₂₀, zadecydowały, że głównym celem pracy było przeprowadzenie badań weryfikujących informacje na temat typu i właściwości tworzących się w tym układzie związków oraz równowag fazowych ustalających się w obszarze subsolidus.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Sposób przygotowania próbek oraz metodyka badań

Do badań weryfikujących dane o układzie V_2O_5 -Sm $_2O_3$ z tlenku wanadu(V) i tlenku samaru(III) przygotowano 10 próbek, których składy podano w tabeli 1.

Nr próbki	Zawartość V₂O₅ [% mol.]	Zawartość Sm ₂ O ₃ [% mol.]	Próbka odpowiadająca stechiometrii związku	Literatura
1	95,00	5,00	-	-
2	90,00	10,00	-	[7]
3	85,00	15,00	-	-
4	75,00	25,00	-	-
5	66,67	33,33	$Sm_2V_4O_{13}$	[7]
6	50,00	50,00	SmVO ₄	[7]
7	25,00	75,00	$Sm_6V_2O_{14}$	[7]
8	20,00	80,00	$Sm_8V_2O_{17}$	[6]
9	16,67	83,33	$Sm_{10}V_2O_{20}$	[5]
10	10,00	90,00	-	-

Tabela 1. Składy próbek przygotowanych do badań w przeliczeniu na procenty molowe

Składy poszczególnych próbek dobrano tak, aby reprezentowały różne zakresy stężeń składników badanego układu oraz żeby niektóre z nich odpowiadały stechiometrii związków sygnalizowanych w literaturze (próbki 5–9) [5–8]. Przed rozpoczęciem syntez substraty, tj. komercyjny V₂O₅ (99,6%, Reachim) i Sm₂O₃ (99,99%, Sigma Aldrich), poddano analizom metodami XRD oraz DTA–TG. W wyniku tych badań potwierdzono, że handlowe odczynniki zawierają odpowiednio rombowy V₂O₅ oraz regularny Sm₂O₃ z niewielką ilością jego jednoskośnej odmiany polimorficznej.

Składniki wszystkich 10 próbek (tabela 1) odważono z dokładnością do 0,0001 g, a następnie zhomogenizowano za pomocą mechanicznego moździerza agatowego. Następnie wszystkie mieszaniny poddano analizie metodą XRD, a wybrane próbki analizowano również metodą DTA–TG. Zhomogenizowane mieszaniny substratów spastylkowano, stosując w tym celu prasę hydrauliczną. Otrzymane pastylki o wymiarach 10×10×5 mm ogrzewano w powietrzu w elektrycznych piecach muflowych w 6-, 12- lub 20-godzinnych etapach w zakresie temperatur 600–1250°C. Po każdym etapie prażenia próbki ważono w celu kontroli zmiany masy mieszanin, a następnie ucierano w moździerzu i poddawano analizie metodą XRD. Ogrzewanie próbek kończono wówczas, gdy osiągnęły stan równowagi (identyczne wyniki XRD po dwóch kolejnych etapach syntezy). Próbki w stanie równowagi, tj. po ostatnim etapie ich ogrzewania, poddawano dodatkowo analizie metodą DTA–TG, a wybrane z nich zbadano również za pomocą metod UV–VIS–DRS, IR i LDS.

W przypadku próbek jednofazowych ich syntezy przeprowadzono także metodą mechanochemiczną, stosując wysokoenergetyczny planetarny młyn kulowy PULVERISITTE 6 (Fritsch). Jako mielnika użyto kulek wykonanych z ZrO₂, dla których BPR (ang. *ball to powder ratio*) wynosił 20 : 1. Syntezy prowadzono w trzygodzinnych cyklach z prędkością 550 obr./min.

Zastosowane metody badawcze

Badania syntezowanych próbek wykonano za pomocą takich technik badawczych, jak:

- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD) pomiary przeprowadzono, stosując dyfraktometr Empyrean II (PANalytical, Holandia); jako źródło promieniowania użyto lampy miedzianej z grafitowym monochromatorem; czas zliczania impulsów 150,45 s, przy kroku przesuwu goniometru wynoszącym 0,022°, w zakresie 7–45°; identyfikację faz przeprowadzano na podstawie danych zawartych w bazie PDF–4+ 2020.
- Różnicowa analiza termiczna połączona z termograwimetrią (DTA–TG) pomiary przeprowadzono za pomocą derywatografu F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (MOM, Węgry), badając próbki o masie 500 mg w zakresie temperatur 20–1000°C przy czułości galwanometru DTA 1/5, czułości TG 1/10 i stałej szybkości ogrzewania 10°C/min; zastosowano również termoanalizator SDT 2960 (TA Instruments, USA), badając próbki o masie ok. 20 mg w zakresie temperatur 20–1400°C, ze stałą szybkością ogrzewania 10°C/min.
- Spektroskopia w zakresie promieniowania podczerwonego (IR) pomiary przeprowadzono za pomocą spektrometru transmisyjnego IR SPECORD M–80 (Carl Zeiss, Niemcy), stosując wprasowanie w KBr w stosunku masowym 1 : 300 i rejestrując widmo w zakresie liczb falowych 2000–200 cm⁻¹.
- 4. Spektrometria dyfrakcji wiązki laserowej (LDS) pomiary przeprowadzono za pomocą analizatora wielkości cząstek Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Wielka Brytania), stosując jako dyspergant wodę zawierającą środek powierzchniowo czynny, model rozpraszania Mie; aglomeraty rozbijano w celi sonochemicznej z pomocą ultradźwięków o częstotliwości 20 kHz, amplitudzie 80% i czasie 15 min.

WYNIKI BADAŃ

Temperaturę pierwszego etapu ogrzewania wszystkich badanych próbek ustalono na podstawie przeprowadzonej analizy DTA–TG równomolowej mieszaniny V $_2O_5$ z Sm $_2O_3$. Na krzywej DTA, której fragment przedstawiono na rysunku 1, zarejestrowano egzotermiczny efekt o temperaturze początku wynoszącej ok. 600°C i ekstremum w 720°C.



Rys. 1. Fragment krzywej DTA równomolowej mieszaniny V₂O₅ z Sm₂O₃

Analiza składu fazowego badanej mieszaniny po jej ogrzewaniu w 600°C wykazała, że jest ona trójfazowa i oprócz wyjściowych tlenków zawiera związek SmVO₄. Wynik ten dowiódł, że egzotermiczny efekt na krzywej DTA, a rozpoczynający się w tej temperaturze, jest związany z reakcją tworzenia ortowanadanu(V) samaru(III) zgodnie z równaniem (1):

$$Sm_2O_{3(s)} + V_2O_{5(s)} = 2 SmVO_{4(s)}$$
 (1)

Biorąc dodatkowo pod uwagę, że zawarty w mieszaninach wyjściowych V₂O₅topi się w 675°C, w celu zapewnienia przebiegu reakcji w stanie stałym syntezy wszystkich badanych próbek rozpoczęto od ich ogrzewania w temperaturze 600°C. Temperatury kolejnych etapów syntez zależały od składu fazowego próbek po poprzednich etapach ich ogrzewania i nie były wyższe od 675°C, dopóki w mieszaninach reakcyjnych obecny był V₂O₅.

Skład fazowy wszystkich wybranych do badań próbek po ostatnim etapie ich ogrzewania, tj. w stanie równowagi, pokazano w tabeli 2.

Nr próbki	Zawartość Sm₂O₃ w mieszaninach wyjściowych reagentów [% mol.]	Warunki ostatniego etapu ogrzewania (temp./czas)	Skład fazowy próbek po ostatnim etapie syntezy
1	5,00	620°C (20 h)	$V_2O_5 + SmVO_4$
2	10,00	_	
3	15,00	-	
4	25,00	_	
5	33,33	_	
6	50,00	1000°C (6 h)	SmVO₄
7	75,00	1250°C (6 h)	$SmVO_4 + Sm_{10}V_2O_{20}$
8	80,00	_	
9	83,33		Sm ₁₀ V ₂ O ₂₀
10	90,00		$Sm_{10}V_2O_{20} + Sm_2O_3$

Tabela 2. Zawartość Sm₂O₃ w mieszaninach wyjściowych z V_2O_5 oraz skład fazowy próbek w stanie równowagi w stanie stałym

Przedstawione w tabeli 2 wyniki pozwoliły stwierdzić, że w badanym układzie w stanie stałym w atmosferze powietrza tworzą się tylko dwa związki, a mianowicie ortowanadan(V) samaru(III) oraz diwanadan(V) dekasamaru(III).

Syntezę SmVO₄ i Sm₁₀V₂O₂₀ przeprowadzono zarówno metodą wysokotemperaturowych reakcji, jak i wysokoenergetycznego mielenia w planetarnym młynie kulowym.

W celu otrzymania ortowanadanu(V) samaru(III) metodą wysokotemperaturową równomolową mieszaninę tlenku wanadu(V) i tlenku samaru(III) oznaczoną jako 6 poddano prażeniu w trzech etapach: 600°C (20 h), 620°C (20 h) oraz 1000°C (6 h). Natomiast syntezę diwanadanu(V) dekasamaru(III) przeprowadzono z mieszaniny tlenków o stosunku molowym tlenku samaru(III) do tlenku wanadu(V) wynoszącym 5 : 1 i oznaczoną jako 9, którą ogrzewano w sześciu następujących etapach: 600°C (20 h), 620°C (20 h), 1200°C (20 h), 1200°C (20 h), 1250°C (6 h). Synteza tego związku zachodzi zgodnie z sumaryczną reakcją (2):

$$5 Sm_2O_{3(s)} + V_2O_{5(s)} = Sm_{10}V_2O_{20(s)}$$
(2)

Analiza składu fazowego tej próbki po kolejnych etapach jej ogrzewania pozwoliła stwierdzić, że w mieszaninie reakcyjnej w pierwszej kolejności zachodzi reakcja (1), tj. tworzenia się ortowanadanu(V) samaru(III). W następnych etapach utworzony SmVO₄ reaguje z Sm₂O₃ do Sm₁₀V₂O₂₀ wg równania (3):

$$2 \text{ SmVO}_{4(s)} + 4 \text{ Sm}_2 \text{O}_{3(s)} = \text{Sm}_{10} \text{V}_2 \text{O}_{20(s)}$$
(3)

Na podstawie badań XRD dodatkowo stwierdzono, że reakcja (3) rozpoczyna się dopiero w temperaturze 1200°C.

Na rysunku 2 pokazano fragment dyfraktogramu otrzymanego SmVO₄ (b) oraz fragment dyfraktogramu równomolowej mieszaniny tlenków, z której otrzymano ten związek (a).



Rys. 2. Fragmenty dyfraktogramów próbki 6: a) równomolowej mieszaniny V2O5 z Sm2O3, b) SmVO4

Stwierdzono, że zarejestrowany zbiór linii dyfrakcyjnych XRD (fragment b) dla próbki 6 po ostatnim etapie jej ogrzewania jest zgodny z kartą PDF ortowanadanu(V) samaru(III) o numerze 04-012-7513.

Otrzymany w ramach tej pracy SmVO₄ barwy szarej zbadano dodatkowo metodami DTA–TG, IR, UV–VIS–DRS i LDS oraz wyznaczono jego gęstość, stosując ultrapiknometr gazowy.

Na krzywych DTA–TG SmVO₄ w zakresie temperatur od 20 do 1400°C nie zarejestrowano żadnych wyraźnych efektów cieplnych, co upoważnia do stwierdzenia, że związek ten w atmosferze powietrza jest trwały co najmniej do tej temperatury.

W dalszej części pracy ortowanadan(V) samaru(III) zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni. Na rysunku 3 przedstawiono zestawienie widm IR, zarejestrowanych w zakresie liczb falowych 2000–200 cm⁻¹ dla równomolowej mieszaniny substratów V₂O₅ z Sm₂O₃ (rys. 3a) oraz otrzymanego SmVO₄ (rys. 3b).

Zarejestrowane w widmie IR (rys. 3a) pasma absorpcji w zakresie liczb falowych od 1000 do 700 cm⁻¹ związane są z drganiami rozciągającymi wiązań między atomami tlenu i wanadu w cząsteczkach V₂O₅ [22], natomiast pasmo zarejestrowane między 700 a 400 cm⁻¹ odpowiada drganiom wibracyjnym wiązań pomiędzy atomami samaru i tlenu [23]. Obserwowane w widmie IR SmVO₄ (rys. 3b) szerokie



Rys. 3. Zestawienie widm IR próbki 6: a) mieszaniny wyjściowej zawierającej, b) otrzymanego SmVO4

pasmo, zarejestrowane w zakresie od 1000 do 600 cm⁻¹, zgodnie z informacjami literaturowymi [20] jest związane z drganiami rozciągającymi wiązań V-O w poliedrach budujących strukturę ortowanadanu(V) samaru(III), co dodatkowo potwierdza zsyntezowanie SmVO₄.

W celu zweryfikowania danych dotyczących wartości przerwy energetycznej dla SmVO₄ w toku prac przeprowadzono badania metodą UV–VIS–DRS. Rysunek 4 przedstawia przekształcenie Kubelka–Munka widma refleksyjnego otrzymanego ortowanadanu(V) samaru(III). Po wykreśleniu stycznej do prostoliniowego odcinka wykresu odczytano wartość, w jakiej styczna przecina oś odciętych. Otrzymana wartość jest równa wielkości przerwy energetycznej i wynosi ok. 3,1 eV. Na podstawie pomiaru UV–VIS–DRS zaklasyfikowano otrzymany SmVO₄ do grupy półprzewodników elektrycznych [24].

Otrzymana wartość *E*_g pozostaje w dość dobrej zgodności z danymi literaturowymi [25], według których wartość przerwy energetycznej dla ortowanadanu(V) samaru(III) wynosi 2,92 eV.

W następnym etapie badań, w celu wyznaczenia rozkładu wielkości krystalitów SmVO₄, związek zsyntezowany metodą wysokotemperaturowych reakcji zachodzących w stanie stałym poddano analizie metodą LDS. Wykonano dziesięć powtórzeń pomiaru, korzystając z modelu Mie [26]. Z otrzymanych wyników obliczono średnią, a następnie sporządzono wykres ilustrujący zależność udziału objętościowego od wielkości cząstek obecnych w próbce (rys. 5).

Analiza wykresu wykazała, że SmVO₄ otrzymany w wyniku wysokotemperaturowych reakcji zachodzących w stanie stałym ma rozmiary mikrometryczne. Średnica większości krystalitów zsyntezowanego tą metodą ortowanadanu(V) samaru(III) zawiera się w przedziale od ~2 do ~16 μm.



Rys. 4. Przekształcenie Kubelka–Munka widma refleksyjnego SmVO₄



Rys. 5. Wykres zależności udziału objętościowego od wielkości cząstek obecnych w SmVO₄

Żeby otrzymać SmVO₄ metodą mechanochemiczną, równomolową mieszaninę tlenków, tj. V₂O₅ i Sm₂O₃ (próbka nr 11), ucierano w dwóch trzygodzinnych cyklach, wykonując po każdym cyklu analizę metodą XRD celem ustalenia jej składu fazowego. Analiza dyfraktogramu tej próbki po dwóch trzygodzinnych cyklach jej mielenia (rys. 6) wskazała, że otrzymany produkt stanowił mieszaninę dwóch odmian polimorficznych SmVO₄. Fazą dominującą w próbce był ortowanadan(V) samaru(III) o strukturze cyrkonu, z niewielką ilością fazy o strukturze szelitu. Ponadto linie XRD na dyfraktogramie tej próbki były wyraźnie poszerzone (rys. 6), co wskazało na mniejsze rozmiary ziaren w stosunku do ortowanadan(V) samaru(III) otrzymanego metodą wysokotemperaturowego prażenia.

Żeby wyznaczyć rozkład wielkości krystalitów SmVO₄ otrzymanego metodą mechanochemiczną, próbkę po jego syntezie poddano analizie metodą LDS. Sposób oraz warunki przygotowania próbki do pomiaru były analogiczne jak w przypadku ortowanadanu(V) samaru(III) otrzymanego metodą wysokotemperaturowych reakcji zachodzących w stanie stałym.



Rys. 6. Fragment dyfraktogramu SmVO₄ otrzymanego metodą mechanochemiczną: α – o strukturze cyrkonu, β – o strukturze szelitu



Rys. 7. Fragment dyfraktogramu $Sm_{10}V_2O_{20}$

Analiza wyników przeprowadzonych badań LDS wykazała, że synteza SmVO₄ metodą mechanochemiczną pozwala na otrzymanie produktu w postaci bardzo rozdrobnionych krystalitów. Przeważająca ilość cząstek ma nanometryczne rozmiary, tj. poniżej 100 nm.

Równolegle z badaniami właściwości związku SmVO₄ prowadzono badania drugiego związku tworzącego się w układzie V_2O_5 -Sm₂O₃, a mianowicie Sm₁₀ V_2O_{20} .

Jednofazową próbkę zawierającą tylko ten związek otrzymano po szóstym etapie ogrzewania próbki nr 9 (zawierającej w mieszaninie wyjściowej tlenków 83,33% mol. Sm₂O₃) w temperaturze 1250°C w ciągu 6 h. Dalsze prażenie zsyntezowanego związku w temperaturach 1300, 1350 i 1400°C nie spowodowało zmian w profilu dyfrakcyjnym otrzymanego związku. Fragment dyfraktogramu $Sm_{10}V_2O_{20}$ pokazano na rysunku 7.

Analiza wyników badań metodą XRD wykazała, że większość linii dyfrakcyjnych jest zgodna z charakterystyką przedstawioną w bazie PDF 4+, tj. kartą nr 00-031-1219. Pozostałe refleksy, których nie można było przypisać do diwanadanu(V) dekasamaru(III) na podstawie tej karty, przypisano charakterystyce XRD tego związku, biorąc pod uwagę charakterystyki innych znanych wanadanów(V) metali ziem rzadkich o wzorze ogólnym $M_{10}V_2O_{20}$ [27].

W tabeli 3 przedstawiono ustaloną w tej pracy charakterystykę XRD Sm₁₀V₂O₂₀.

2Theta [°]	d_{hkl} [Å]	/// ₀ [%]	2Theta [°]	d_{hkl} [Å]	/// ₀ [%]
9,9275	8,9095	14,0	29,7545	3,0025	57,0
11,0794	7,9857	6,3	30,0723	2,9715	11,0
12,7087	6,9653	6,9	31,0149	2,8833	6,0
18,3777	4,8275	4,1	31,7340	2,8196	6,3
22,4094	3,9673	5,4	32,8810	2,7238	86,6
27,6104	3,2306	63,5	33,8761	2,6461	6,6
27,9063	3,1971	65,3	34,3544	2,6103	5,8
28,3111	3,1523	100,0	41,7796	2,1620	7,1

Tabela 3. Charakterystyka XRD związku $Sm_{10}V_2O_{20}$

Na dalszym etapie badań za pomocą ultrapiknometru gazowego wyznaczono nieznaną dotychczas gęstość otrzymanego związku, wynoszącą 6,05 g/cm³. Jednofazową próbkę zawierającą Sm₁₀V₂O₂₀ poddano także analizie metodami DTA–TG oraz UV–VIS–DRS. Podobnie jak w przypadku SmVO₄ na krzywych DTA-TG Sm₁₀V₂O₂₀ w zakresie temperatur 20–1400°C, tj. w zakresie przeprowadzonych badań, nie zarejestrowano żadnych efektów. Upoważnia to do stwierdzenia, że związek ten jest stabilny w atmosferze powietrza co najmniej do tej temperatury.

W wyniku badania za pomocą spektroskopii UV–VIS–DRS otrzymano przekształcone metodą Kubelka–Munka widmo refleksyjne fazy $Sm_{10}V_2O_{20}$ (rys. 8), na podstawie którego, analogicznie jak w przypadku $SmVO_4$, oszacowano nieznaną wcześniej wartość przerwy energetycznej na ~2,7 eV.

Oszacowana wartość E_g dla Sm₁₀V₂O₂₀ pozwala zaklasyfikować otrzymany związek do grupy półprzewodników, podobnie jak SmVO₄.



Rys. 8. Przekształcenie Kubelka–Munka widma refleksyjnego próbki 9

W dalszej kolejności podjęto próbę otrzymania diwanadanu(V) dekasamaru(III) na drodze mielenia w wysokoenergetycznym młynie kulowym. W tym celu przygotowano mieszaninę tlenku wanadu(V) z tlenkiem samaru(III) o stosunku molowym 1 : 5, którą oznaczono numerem 12. Po trzecim etapie trzygodzinnego cyklu mielenia mieszaniny reakcyjnej na dyfraktogramie otrzymanej próbki zarejestrowane zostały tylko nieliczne szerokie linie dyfrakcyjne XRD, należące do zbioru charakteryzującego związek Sm₁₀V₂O₂₀, świadczące o powstaniu oczekiwanego produktu. Badania LDS (niepokazane w tej pracy) wykazały, że synteza mechanochemiczna Sm₁₀V₂O₂₀ pozwala na otrzymanie produktu w postaci bardzo rozdrobnionych krystalitów. Przeważająca populacja cząstek ma rozmiary poniżej 0,1 μ m.

Na rysunku 9 przedstawiono fragment dyfraktogramu próbki 12 po ostatnim etapie jej mielenia.



Rys. 9. Fragment dyfraktogramu próbki 12 po ostatnim etapie mielenia

Na podstawie pokazanego na rysunku 9 dyfraktogramu próbki 12 zsyntezowanej metodą mechanochemiczną stwierdzono, że w mieszaninie może być obecna faza amorficzna, o czym świadczy m.in. tło tego widma XRD.

Na tym etapie badań można jedynie przypuszczać, że pod wpływem ogrzewania mieszaniny wykształciłaby się sieć krystaliczna syntezowanego związku, obserwowana w postaci pozostałych linii dyfrakcyjnych należących do charakterystyki rentgenowskiej związku Sm₁₀V₂O₂₀. To przypuszczenie wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań w zakresie wykraczającym poza ramy tej pracy.

Skład fazowy wszystkich zbadanych próbek w stanie równowagi (tabela 2) upoważnił do stwierdzenia, że w zakresie stężeń składników badanego układu V₂O₅–Sm₂O₃ od 0 do 50,00% mol. Sm₂O₃ w równowadze w stanie stałym pozostaje SmVO₄ z V₂O₅, a w zakresie od 50,00 do 83,33% mol. Sm₂O₃ w równowadze pozostają SmVO₄ z Sm₁₀V₂O₂₀. W pozostałym zakresie stężeń badanego dwuskładnikowego układu tlenków, a mianowicie powyżej 83,33% mol. Sm₂O₃, związek Sm₁₀V₂O₂₀ współistnieje z Sm₂O₃.

Na krzywych DTA próbek w stanie równowagi, a stanowiących mieszaniny SmVO₄ z V_2O_5 , zarejestrowano jeden dobrze wykształcony endotermiczny efekt o temperaturze początku w ~640°C (rys. 10).



Rys. 10. Fragment krzywej DTA próbki zawierającej 10% mol. SmVO₄ w mieszaninie z V₂O₅

Efekt ten, związany z topnieniem mieszaniny eutektycznej tworzącej się pomiędzy SmVO₄ i V₂O₅ i topiącej się w ~640°C, był największy dla próbki zawierającej w mieszaninie wyjściowej tlenków 5% mol. Sm₂O₃, co dowodzi, że skład eutektyku jest poniżej tej zawartości. Wynik różni się od danych literaturowych [7, 8], zgodnie z którymi mieszanina eutektyczna w przeliczeniu na składniki układu V₂O₅– Sm₂O₃ zawiera ok. 10% Sm₂O₃. Na krzywych DTA pozostałych próbek w stanie równowagi do 1400°C nie rejestrowano żadnych efektów termicznych, co wskazało, że związek Sm₁₀V₂O₂₀ współistnieje w stanie stałym zarówno z SmVO₄, jak i Sm₂O₃, co najmniej do tej temperatury.

Dokładne wyznaczenie tych temperatur wymaga badań dodatkowych w znacznie wyższych temperaturach, co na tym etapie prac było niemożliwe ze względu na ograniczenia techniczne zastosowanej aparatury DTA–TG.

WNIOSKI

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań potwierdzono, że w dwuskładnikowym układzie tlenków V₂O₅–Sm₂O₃ tworzą się dwa związki, tj. ortowanadan(V) samaru(III) oraz diwanadan(V) samaru(III) o wzorze Sm₁₀V₂O₂₀. Pozostałych sygnalizowanych w literaturze faz, tj. Sm₂V₄O₁₃, Sm₆V₂O₁₄ oraz Sm₈V₂O₁₇, nie otrzymano metodą wysokotemperaturowych reakcji zachodzących w stanie stałym w atmosferze powietrza pomiędzy tlenkiem wanadu(V) a tlenkiem samaru(III).

Potwierdzono, że tworzący się w układzie V₂O₅–Sm₂O₃ ortowanadan(V) samaru(III) jest stabilny co najmniej do temperatury 1400°C, a na podstawie wyznaczonej wartości przerwy energetycznej zakwalifikowano go do grupy półprzewodników. Stwierdzono także, że Sm₁₀V₂O₂₀ tworzący się w wyniku reakcji SmVO₄ z tlenkiem samaru(III) jest stabilny do temperatury co najmniej 1400°C i podobnie jak ortowanadan(V) samaru(III) jest półprzewodnikiem.

Ustalono również, że V₂O₅ pozostaje w równowadze z SmVO₄ do temperatury 640°C, w której topi się mieszanina eutektyczna, zawierająca ok. 5% mol. tlenku samaru(III) w przeliczeniu na składniki układu. Ponadto wykazano, że ortowanadan(V) samaru(III) współistnieje z Sm₁₀V₂O₂₀ oraz Sm₂O₃ do co najmniej 1400°C.
LITERATURA

- [1] Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. Geosci. Front. 2019, 10, 1285–1303.
- [2] McGill I. Rare earth elements. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley–VCH, 2005.
- [3] Peelman S., Sun Z., Sietsma J., Yanget Y. Leaching of rare earth elements: review of past and present technologies. In: De Lima I.B., Leal Filho W. Rare earths industry. Technological, economic and environmental implications. Elsevier, 2015.
- [4] Jamnani S.R., Milani Moghaddam H., Leonardi S.G., Donatoa N., Neri G. Synthesis and characterisation of Sm2O3 nanorods for application as a novel CO sensor. Appl. Surf. Sci. 2019, 487, 793–800.
- [5] Kitayama K., Katsura T. Phase equilibria in Sm2O3–V2O5–V2O3 system at 1200°C. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977, 50(4), 889–894.
- [6] Brusset H., Madaule-Aubry F., Blanck B., Glaziou J.P., Laude J.P. Etude des oxydes mixtes de lanthanides et de vanadium(V). Can. J. Chem. 1971, 49(22), 3700–3707.
- [7] Remizov V.G., Molodkin A.K., Skorikov V.M. Systemi oksid vanadia(V)–oksid neodyma i oksid vanadia(V)– oksid samaria. Zh. Neorg. Khim. 1976, 21(5), 1323–1327.
- [8] Vanadaty Sostav, Sintez, Struktura, Svoystva (Eds. Plentev, R.N. et al.), Nauka, 1988.
- [9] Sugunan S., Renuka N.K. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over Sm2O3–V2O5 system. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002, 75(3), 463–471.
- [10] Smirnov M.B., Roginskii E.M., Smirnov K.S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P. Unraveling the structure – raman spectra relationships in V2O5 polymorphs via a comprehensive experimental and DFT Study. Inorg. Chem. 2018, 57, 9190–9204.
- [11] Yue Y., Liang H. Micro- and nano-structured vanadium pentoxide (V2O5) for electrodes of lithium-ion batteries. Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1602545.
- [12] Abd-Alghafour N.M., Ahmed N.M., Hassan Z., Almessiere M.A. Hydrothermal synthesis and structural properties of V2O5 nanoflowers at low temperatures. J. Phys. Conf. Ser. 2018, 1083, 012036.
- [13] Liu S., Xue W., Wang L. Extraction of the rare element vanadium form vanadium-containing materials by chlorination method: A critical review. Metals. 2021, 11(8), 1301.
- [14] Shiri H.M., Ehsani A., Khales M.J. Electrochemical synthesis of Sm2O3 nanoparticles: Application in conductive polymer composite films for supercapacitors. J. Colloid Interface Sci. 2017, 505, 940–946.
- [15] Barad C., Kimmet G., Hayun H., Shamir D., Hirshberg K., Gelbstein Y. Phase stability of nanocrystalline grains of rare-earth oxides (Sm2O3 and Eu2O3) confined in Magnesia (MgO) matrix. Materials. 2020, 13(9), 2201.
- [16] Tojo T., Zhang Q., Saito F. Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R2O3 (R = rare earth elements) and V2O5 powders. J. Alloys Compd. 2007, 427(1), 219–222.
- [17] Li Q., Zuo W., Li F. Chelating ligand-mediated hydrothermal synthesis of samarium orthovanadate with decavanadate as vanadium source. Sci. World J. 2013, 2013, 127816.
- [18] Li T., Zhao L., He Y., Cai J., Luo M., Lin J. Synthesis of g-C3N4/SmVO4 composite photocatalyst with improved visible light photocatalytic activities in RhB degradation. Appl. Catal. B. 2013, 129, 255–263.
- [19] Sun Y., Zheng W. Ultrathin SmVO4 nanosheets: ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis, characterization, formation mechanism and optical property. Dalton Trans. 2010, 39(30), 7098–7103.
- [20] Ge X., Wu H., Zhou M., Lin T. SmVO4 nanocrystals with dodecahedral shape controlled synthesis, growth mechanism and photoluminescence properties. Mater. Res. Bull. 2018, 97, 81–88.
- [21] Popescu C., Garg A.B., Errandonea D., Sans J.A., Rodriguez-Hernández P., Radescu S., Muñoz A., Achary S.N., Tyagi A.K. Pressure-induced phase transformation in zircon-type orthovanadate SmVO4 from experiment and theory. J. Phys. Condens. Matter. 2016, 28(3), 035402.
- [22] Frederickson L.D. Jr., Hausen D.M. Infrared spectra-structure correlation study of vanadium-oxygen compounds. Anal. Chem. 1963, 35(9), 818–827.
- [23] Nguyen T.D., Mrabet D., Do T.O. Controlled self-assembly of Sm2O3 nanoparticles into nanorods: simple and large scale synthesis using bulk Sm2O3 powders. J. Phys. Chem. 2008, 112(39), 15226–15235.
- [24] Bielański A. Podstawy chemii nieorganicznej, t. 1. Wydaw. Naukowe PWN, 2012.

- [25] Eghbali-Arani M., Sobhani-Nasab A., Rahimi-Nasrabadi M., Pourmasoud S. Green synthesis and characterization of SmVO4 nanoparticles in the presence of carbohydrates as capping agents with investigation of visible-light photocatalytic properties. J. Electron. Mater. 2018, 47, 3757–3769.
- [26] De Boer G.B., de Weerd C.M., Thoenes D., Goossens H.W. Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus mie scattering. Part. Charact. 1987, 4(1-4), 14–19.
- [27] Yamaguchi O., Mukaida Y., Shigeta H., Takemura et al. Preparation of alkoxy-derived yttrium vanadate. J. Electrochem. Soc. 1989, 136(5), 1557–1560.

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI CIECZY JONOWYCH Z KATIONEM ALKILODIMETYLOGLICYNY I ANIONEM 4-CHLORO-2-METYLOFENOKSYOCTANOWYM

Adriana OLEJNICZAK, Witold STACHOWIAK, Damian Krystian KACZMAREK, Michał NIEMCZAK Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

WSTĘP

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) są związkami chemicznymi o budowie jonowej, charakteryzującymi się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Fakt ten jest spowodowany różnicą w wielkości rozbudowanego, asymetrycznego kationu (organicznego) i niewielkiego anionu (organicznego lub nieorganicznego). Choć intensywne prace nad rozwojem cieczy jonowych rozpoczęto stosunkowo niedawno, ich historia sięga nawet XIX w., kiedy to po raz pierwszy zaobserwowano niskotopliwą sól organiczną. Nadano jej nazwę "czerwony olej" (ang. *red oil*), a jej identyfikacja mogła zostać przeprowadzona dopiero 100 lat później, dzięki rozwinięciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

Obecnie ciecze jonowe usystematyzowano na kilka grup, bazując na rodzaju użytego kationu i anionu, stanie skupienia w temperaturze pokojowej oraz zastosowaniu. Oprócz tego ich istotną klasyfikacją jest podział na trzy generacje, wprowadzony przez Rogersa i współpracowników, który uwzględnia rodzaj właściwości, jakimi można sterować poprzez odpowiednią kombinację kation-anion (rys. 1) [1].



Rys. 1. Generacje cieczy jonowych [1]

Ciecze jonowe otrzymać można na dwa sposoby. Pierwszym jest synteza jednoetapowa, polegająca na reakcji aminy trzeciorzędowej z czynnikiem czwartorzędującym, takim jak siarczan(VI) dimetylu. Drugi natomiast polega na otrzymaniu w pierwszej kolejności, halogenku aminy czwartorzędowej, by następie poddać go reakcji wymiany na określony anion organiczny bądź nieorganiczny. Ze względu na wysoką projektowalność cieczy jonowych szacuje się, że liczba kombinacji użytych jonów może wynosić nawet 10¹⁸. Daje to szerokie pole eksploracji dla wielu badaczy na różnych polach naukowych, a co za tym idzie – równie duże spektrum zastosowań [1, 2].

Jednym z możliwych zastosowań jest rolnictwo. Ze względu na wykształcenie przez chwasty odporności na używane herbicydy oraz ich szkodliwość dla środowiska rozpoczęto poszukiwania alternatywy dla używanych dotychczas środków ochrony roślin. Dzięki połączeniu ich właściwości oraz możliwej projektowalności cieczy jonowych otrzymano herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*, HILs). Ich przewagą nad powszechnie stosowanymi komercyjnymi środkami jest niska lotność, co ułatwia transport oraz przechowywanie, a także sprawia, że nie stwarzają one niebezpieczeństwa dla stosujących ich operatorów. Zważywszy na wysoką aktywność biologiczną herbicydowych cieczy jonowych, można ograniczyć ilość stosowanych substancji, zmniejszając tym samym udział dodawanych adiuwantów (środków usprawniających działanie substancji aktywnej), jednocześnie uzyskując wysoką skuteczność działania [3]. Możliwe jest również uzyskanie herbicydowych cieczy jonowych o podwójnym sposobie działania, w których oba z wprowadzonych jonów wykazują aktywność biologiczną [4, 5].

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Użyte reagenty i rozpuszczalniki

Aceton (99,6%, P.O.Ch.), acetonitryl (99,5%, P.O.Ch.), butylodimetyloamina (99,0%, Sigma-Aldrich), chloroform (98,0%, P.O.Ch.), dodecylodimetyloglicyna (EMPIGEN ® BB detergent; ~35%, Sigma-Aldrich), decylodimetyloamina (90,0%, Sigma-Aldrich), DMSO (99,0%, P.O.Ch.), heksadecylodimetyloamina (95,0%, Sigma-Aldrich), heksan (99,0%, P.O.Ch.), heksylodimetyloamina (99,0%, Sigma-Aldrich), izopropanol (99,0%, P.O.Ch.), kwas chlorowodorowy (35% roztwór wodny, P.O.Ch.), kwas chlorooc-towy (98,0%, Alfa Aesar), kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) (95,0%, Organika–Sarzyna), metanol (99,8%, P.O.Ch.), octan etylu (99,5%, P.O.Ch.), oktylodimetyloamina (95,0%, Sigma-Aldrich), tetradecylodimetyloamina (95,0%, Sigma-Aldrich), toluen (99,0%, P.O.Ch.), woda destylowana (przewodnictwo poniżej 2 mS/m, Zakład Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej), wodorotlenek potasu (≥86%, P.O.Ch.).

Synteza

Ciecze jonowe otrzymano metodą dwuetapową, w której w pierwszej kolejności zsyntezowano odpowiednie chlorowodorki alkilobetain oraz sole potasowe, by następnie w reakcji wymiany anionu otrzymać pożądane substancje wraz z produktami ubocznymi. Z uwagi na dobrą biodegradowalność i strukturę zbliżoną do naturalnych aminokwasów (takich jak glicyna) jako źródło kationu zastosowano pochodne alkilodimetyloglicyny. Dzięki wykorzystaniu jej szeregu homologicznego, zawierającego się w przedziale od 4 do 16 atomów węgla w nierozgałęzionym łańcuchu alkilowym, można uzyskać szeroki pogląd na różne właściwości wykazywane przez zsyntezowane produkty. Badania nad zaprojektowanym szeregiem homologicznym pozwalają na wyselekcjonowanie optymalnej długości łańcucha alkilowego w kationie, który w połączeniu z anionem MCPA umożliwi otrzymanie nowych atrakcyjnych form aktywnych dla tego herbicydu.

1. Synteza prekursorów cieczy jonowych

W celu otrzymania chlorooctanu potasu do kolby okrągłodennej wprowadzono kwas chlorooctowy rozpuszczony w metanolu. Następnie dodano małymi porcjami, ciągle mieszając, wodorotlenku potasu,

który rozpuszczono w tym samym rozpuszczalniku. Reakcję prowadzono przez 45 min w temperaturze pokojowej, po czym kolbę umieszczono na 30 min w temperaturze –20°C. Wytrącony osad odsączono, przemyto 3-krotnie metanolem i suszono próżniowo przez okres 48 h w temperaturze 50°C.

By uzyskać sól potasową kwasu organicznego, w kolbie okrągłodennej umieszczono kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA) oraz wodorotlenek potasu, rozpuszczone w metanolu. Następnie do mieszaniny poreakcyjnej dodano aceton w celu wytrącenia soli z roztworu, a powstały osad odsączono, przemyto 3-krotnie acetonem i suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 50°C przez okres 24 h.

W celu otrzymania chlorowodorków alkilodimetyloglicyny o 4, 6, 8, 10, 14 i 16 atomach węgla w łańcuchu alkilowym w pierwszym etapie rozpuszczono poszczególne alkilodimetyloaminy w metanolu oraz stechiometryczną ilość chlorooctanu potasu (rys. 2). Całość mieszano w temperaturze 60°C pod chłodnicą zwrotną przez 96 h. Wytrącony osad chlorku potasu odsączono, a rozpuszczalnik odparowano. W drugim etapie otrzymany produkt zważono i dodano aceton oraz stechiometryczną ilość kwasu chlorowodorowego (rys. 3). Całość mieszano przez 15 min w temperaturze otoczenia, po czym umieszczono w temperaturze –5°C na okres 2 h. Następnie wytrącony produkt odsączono i suszono próżniowo w temperaturze 50°C przez 24 h.



Rys. 2. Pierwszy etap reakcji otrzymywania chlorowodorków alkilodimetyloaminy, gdzie R – łańcuch alkilowy o 4, 6, 8, 10, 14 i 16 atomach węgla



Rys. 3. Drugi etap reakcji otrzymywania chlorowodorków alkilodimetyloaminy, gdzie R – łańcuch alkilowy o 4, 6, 8, 10, 14 i 16 atomach węgla

W przypadku syntezy chlorowodorku dodecylodimetyloglicyny najpierw w naczyniu reakcyjnym umieszczono dostępny komercyjnie roztwór wodny detergentu EMPIGEN® BB zawierający 30% dodecylodimetyloglicyny (w formie zwitterjonowej), po czym odparowano wodę na wyparce próżniowej. Następnie do kolby dodano aceton w roli rozpuszczalnika oraz stechiometryczną ilość kwasu chlorowodorowego. Reakcję prowadzono przez 30 min w temperaturze otoczenia. Następnie kolbę umieszczono w temperaturze –20°C na 2 h, po czym odsączono wytrącony osad, przemyto 3-krotnie acetonem i suszono w suszarce pod obniżonym ciśnieniem przez 24 h w temperaturze 50°C.

2. Synteza cieczy jonowych

Do kolby okrągłodennej wprowadzono odpowiedni chlorowodorek, który rozpuszczono w metanolu. Następnie, mieszając, dodano z 2-procentowym nadmiarem sól potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego rozpuszczoną w tym samym rozpuszczalniku (rys. 4). Całość intensywnie mieszano



Rys. 4. Reakcja wymiany anionu, gdzie R – łańcuch alkilowy o 4, 6, 8, 10, 12, 14 i 16 atomach węgla

w temperaturze otoczenia przez 2 h, po czym umieszczono roztwór w temperaturze –20°C na okres 2 h. Po tym czasie odsączono wytrącony produkt uboczny w postaci soli nieorganicznej, a metanol odparowano. Następnie zawartość kolby rozpuszczono w mieszaninie metanol : aceton, w stosunku 1 : 3, po czym osad będący pozostałością produktu ubocznego i substratu użytego w nadmiarze odsączono. Po odparowaniu rozpuszczalników produkt suszono próżniowo w temperaturze 50°C przez 24 h.

Badanie rozpuszczalności

Badanie rozpuszczalności zsyntezowanych związków przeprowadzono zgodnie z metodą Vogela [6]. Do fiolek wprowadzono dokładnie odmierzoną masę próbek w ilości 0,10 g. Następnie dodawano po 1,0 cm³ określonego rozpuszczalnika i mieszano przez 30 s. W przypadku braku rozpuszczalności związku dodano 2,0 cm³ rozpuszczalnika. Badanie rozpuszczalności prowadzono w temperaturze 25°C i zastosowano rozpuszczalniki o różnej polarności: wodę destylowaną, aceton, izopropanol, acetonitryl, metanol, DMSO, octan etylu, chloroform, heksan oraz toluen.

Związek uznano za:

- dobrze rozpuszczalny (+), jeśli rozpuścił się w 1,0 cm³ rozpuszczalnika,
- słabo rozpuszczalny (+/-), jeśli rozpuścił się w 3,0 cm³ rozpuszczalnika,
- nierozpuszczalny (–), jeśli nie rozpuścił się w 3,0 cm³ 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 od 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 1°C/min. Moment topnienia określono wizualnie.

Analiza spektroskopowa

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

Współczynnik refrakcji

Pomiary współczynnika refrakcji otrzymanych cieczy jonowych przeprowadzono przy użyciu refraktometru automatycznego J357 (Rudolph Research Analytical) z elektroniczną regulacją temperatury (15–100°C) o dokładności 0,05°C, błąd pomiaru wynosił 10⁻⁵. Kalibrację aparatu wykonuje się, używając wody jako materiału odniesienia. Pomiary dla analizowanych związków zrealizowano w zakresie temperatur od 20 do 90°C.

Aktywność chwastobójcza – badania szklarniowe

Badania aktywności chwastobójczej herbicydowych cieczy jonowych wykonano w warunkach szklarniowych na przykładzie wybranych roślin testowych. Były to komosa biała (*Chenopodium album*) oraz rzepak ozimy (*Brassica napus*).

Nasiona wysiewano do doniczek napełnionych glebą na równą głębokość 1 cm i umieszczono w szklarni dla zapewnienia optymalnych warunków do wzrostu. Po wytworzeniu liścieni dokonano przerywki, pozostawiając po cztery rośliny w każdej doniczce. Następnie badane ciecze jonowe rozpuszczono w mieszaninie woda : etanol (1 : 1) w ilości odpowiadającej dawce 400 g herbicydu (MCPA) w przeliczeniu na 1 ha. Jako środki porównawcze zastosowano zarejestrowany w Polsce herbicyd: Chwastox Extra 300 SL, zawierający MCPA w postaci soli sodowo-potasowej w dawce 300 g·dm⁻³.

Po wytworzeniu czterech liści rośliny opryskiwano roztworami badanych cieczy jonowych za pomocą opryskiwacza. Zużycie cieczy jonowej wyniosło 200 dm³ w przeliczeniu na 1 ha. Po wykonaniu zabiegu oprysku rośliny zostały ponownie umieszczone w szklarni w temperaturze 20°C (±2°C) i wilgotności powietrza 60%. Następnie po upływie dwóch tygodni rośliny zostały ścięte tuż nad glebą i została określona ich masa z dokładnością do 0,01 g, oddzielnie dla każdej doniczki. Badanie zostało wykonano w czterech powtórzeniach w układzie całkowicie losowym.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono redukcję świeżej masy roślin w porównaniu z próbką kontrolną, kiedy rośliny nie były opryskiwane badanymi związkami. Wyniki przedstawiono jako procent redukcji świeżej masy w skali od 0 (próba kontrolna) do 100% (całkowite zniszczenie chwastów).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Synteza

1. Synteza prekursorów cieczy jonowych

Otrzymany chlorooctan potasu był białym ciałem stałym w temperaturze pokojowej o temperaturze topnienia 275–278°C. Wykorzystano go do przeprowadzenia reakcji *N*-alkilowania alkilodimetyloamin. W efekcie uzyskano 7 chlorowodorków alkilodimetyloglicyny z wydajnością przekraczającą 70% (tabela 1). Wszystkie związki były białymi ciałami stałymi w temperaturze pokojowej, których temperatura topnienia mieściła się w zakresie od 119 do 160°C.

2. Synteza cieczy jonowych

Zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4 w reakcji wymiany anionu pomiędzy chlorowodorkami alkilodimetyloglicyny oraz solą potasową kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MPA) otrzymano 7 nowych, nieznanych w literaturze herbicydowych cieczy jonowych. Wydajność przepro-

Sól	Symbol	Wydajność [%]	Postać	Temp. topnienia [°C]
1	[C ₄ -Bet][HCl]	80	ciało stałe	119–123
2	[C ₆ -Bet][HCl]	70	ciało stałe	150–156
3	[C ₈ -Bet][HCl]	75	ciało stałe	154–160
4	[C ₁₀ -Bet][HCl]	89	ciało stałe	152–158
5	[C ₁₂ -Bet][HCl]	90	ciało stałe	158–160
6	[C ₁₄ -Bet][HCl]	91	ciało stałe	142–148
7	[C ₁₆ -Bet][HCl]	93	ciało stałe	129–134

Tabela 1. Otrzymane chlorowodorki alkilodimetyloglicyny

Tabela 2. Otrzymane 4-chloro-2-metylofenoksyoctany alkilodimetyloglicyny

Sól	Skrót	Wydajność [%]	Postać
1	[C ₄ -Bet][MCPA]	92	żółta maź
2	[C ₆ -Bet][MCPA]	96	żółta maź
3	[C ₈ -Bet][MCPA]	95	żółta maź
4	[C ₁₀ -Bet][MCPA]	90	żółta maź
5	[C ₁₂ -Bet][MCPA]	94	żółta maź
6	[C ₁₄ -Bet][MCPA]	97	żółta maź
7	[C ₁₆ -Bet][MCPA]	91	żółta maź

wadzonych reakcji była wysoka i najczęściej przekraczała wartość 90%, co zaprezentowano w tabeli 2. Zsyntezowane produkty w temperaturze pokojowej były żółtymi substancjami mazistymi.

Struktury otrzymanych cieczy jonowych oraz ich prekursorów zostały potwierdzone za pomocą protonowego i węglowego rezonansu jądrowego. Wyniki tych badań zostały zestawione poniżej:

Chlorowodorek oktylodimetyloglicyny [C₈-**Bet][HCI]:** ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,90 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H), 1,34 (s, 10H), 1,78 (m, 2H), 3,31 (s, 6H), 3,60 (m, 2H), 4,35 (s, 2H); ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 167,3; 66,6; 61,9; 52,1; 32,9; 30,2; 27,3; 23,7; 23,6; 14,5.

Chlorowodorek decylodimetyloglicyny [C_{10} -Bet][HCl]: ¹H NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,86 (t, J = 6,7 Hz, 3H), 1,24 (s, 14H), 1,67 (m, 2H), 3,22 (s, 6H), 3,52 (m, 2H), 4,42 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO- d_6) δ [ppm] = 166,2; 64,0; 60,5; 50,5; 31,2; 28,6; 25,7; 22,0; 21,7; 13,9.

Chlorowodorek dodecylodimetyloglicyny [C₁₂-**Bet][HCl]:** ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,89 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H), 1,29 (s, 18H), 1,78 (m, 2H), 3,31 (s, 6H), 3,60 (m, 2H), 4,34 (s, 2H); ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 167,3; 66,5; 61,9; 52,1; 33,1; 30,5; 27,3; 23,7; 23,6; 14,5.

Chlorowodorek tetradecylodimetyloglicyny [C₁₄-Bet][HCl]: ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,89 (t, J = 6,8 Hz, 3H), 1,28 (s, 22H), 1,78 (m, 2H), 3,30 (s, 6H), 3,59 (m, 2H), 4,33 (s, 2H); ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 167,3; 66,5; 61,9; 52,1; 33,1; 30,6; 27,3; 25,6; 23,7; 14,5.

Chlorowodorek heksadecylodimetyloglicyny [C_{16} -**Bet**][**HCI**]: ¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,90 (t, J = 6,9 Hz, 3H), 1,28 (s, 26H), 1,77 (m, 2H), 3,30 (s, 6H), 3,58 (m, 2H), 4,32 (s, 2H); ¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 167,3; 66,5; 61,9; 52,1; 33,1; 30,7; 27,3; 25,6; 23,7; 14,5.

4-chloro-2-metylofenoksy)octan butylodimetyloglicyny [C₄-Bet][MCPA]: ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,93 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H), 1,31 (m, 2H), 1,60 (m, 2H), 2,22 (s, 3H), 3,15 (s, 6H), 3,46 (m, 2H), 3,89 (s, 2H), 4,56 (s, 2H), 6,66 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,03 (dd, $J_{1,2}$ = 8,6 Hz, $J_{1,3}$ = 2,3 Hz, 1H), 7,08 (d, *J* = 3,2 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 171,7; 166,4; 155,0; 130,2; 128,7; 126,0; 125,1; 112,4; 66,1; 64,3; 63,9; 50,9; 24,4; 19,4; 16,0; 13,4.

4-chloro-2-metylofenoksyoctan oktylodimetyloglicyny [C₈-Bet][MCPA]: ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,86 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,26 (s, 10H), 1,61 (m, 2H), 2,17 (s, 3H), 3,10 (s, 6H), 3,46 (m, 2H), 3,59 (s, 2H),

4,61 (s, 2H), 6,80 (d, *J* = 8,8 Hz, 1H), 7,14 (dd, *J*_{1,2} = 8,2 Hz, *J*_{1,3} = 2,6 Hz, 1H), 7,20 (d, *J* = 3,3 Hz, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 170,1; 164,5; 155,0; 129,8; 128,2; 126,1; 123,8; 112,8; 65,5; 63,8; 62,8; 49,9; 31,1; 28,4; 25,9; 22,0; 21,8; 15,8; 13,9.

4-chloro-2-metylofenoksyoctan decylodimetyloglicyng [C₁₀-Bet][MCPA]: ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,86 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,24 (s, 14H), 1,61 (m, 2H), 2,18 (s, 3H), 3,13 (s, 6H), 3,47 (m, 2H), 3,69 (s, 2H), 4,61 (s, 2H), 6,81 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H), 7,14 (dd, *J*_{1,2} = 8,6 Hz, *J*_{1,3} = 2,7 Hz, 1H), 7,19 (d, *J* = 2,6 Hz, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 170,2; 165,2; 155,1; 129,8; 128,2; 126,1; 123,8; 112,8; 65,6; 63,6; 62,9; 50,6; 31,3; 28,7; 28,5; 25,9; 22,1; 15,8; 13,9.

4-chloro-2-metylofenoksyoctan dodecylodimetyloglicyny [C₁₂-Bet][MCPA]: ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,86 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,24 (m, 18H), 1,61 (s, 2H), 2,18 (s, 3H), 3,12 (s, 6H), 3,48 (m, 2H), 3,67 (s, 2H), 4,56 (s, 2H), 6,78 (d, *J* = 8,7 Hz, 1H), 7,11 (dd, $J_{1,2}$ = 8,7 Hz, $J_{1,3}$ = 2,7 Hz, 1H), 7,18 (d, *J* = 2,7 Hz, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 170,4; 165,2; 155,2; 129,8; 128,2; 126,1; 123,7; 112,8; 77,9;63,4; 62,9; 49,9; 31,7; 29,2; 26,9; 25,1; 22,1; 15,9; 13,9.

4-chloro-2-metylofenoksyoctan tetradecylodimetyloglicyny [C₁₄-Bet][MCPA]: ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,85 (t, *J* = 6,7 Hz, 3H), 1,24 (s, 22H), 1,60 (m, 2H), 2,17 (s, 3H), 3,10 (s, 6H), 3,46 (m, 2H), 3,58 (s, 2H), 4,59 (s, 2H), 6,78 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,13 (dd, *J*_{1,3} = 8,6 Hz, *J*_{1,2} = 2,6 Hz, 1H), 7,20 (d, *J* = 2,5 Hz, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 170,2; 164,6; 155,1; 129,8; 128,2; 126,1; 123,8; 112,8; 65,6; 63,9; 62,8; 49,9; 31,3; 29,0; 28,7; 25,9; 22,1; 15,8; 13,9.

4-chloro-2-metylofenoksyoctan heksadecylodimetyloglicyny [C₁₆-Bet][MCPA]: ¹H NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H), 1,26 (s, 26H), 1,63 (m, 2H), 2,23 (s, 3H), 3,16 (s, 6H), 3,46 (m, 2H), 3,88 (s, 2H), 4,54 (s, 2H), 6,66 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 7,03 (dd, $J_{1,3} = 8,4$ Hz, $J_{1,2} = 2,6$ Hz, 1H), 7,08 (d, J = 2,6 Hz, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 172,3; 166,3; 155,2; 130,2; 128,8; 126,0; 125,1; 112,4; 66,5; 64,6; 57,3; 50,9; 31,7; 29,5; 26,1; 24,0; 22,5; 16,1; 13,9.

Rozpuszczalność syntezowanych czwartorzędowych soli amoniowych

Syntezowane herbicydowe ciecze jonowe przebadano pod kątem rozpuszczalności w temperaturze 25°C w popularnych rozpuszczalnikach charakteryzujących się różną polarnością: wodzie, metanolu, DMSO, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu, izopropanolu, chloroformie, toluenie i heksanie. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3. Wszystkie otrzymane herbicydowe ciecze jonowe z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym nie rozpuszczały się w wodzie. Rozpuszczały się natomiast w innych rozpuszczalnikach polarnych, takich jak metanol czy DMSO. Zmniejszenie polarności rozpuszczalników nie wpływało znacząco na zmianę tej własności fizykochemicznej. Jedynie w przypadku octanu etylu

Sól	Symbol	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
1	[C ₄ -Bet][MCPA]	-	+	+	+	+	+	-	+	-	-
2	[C ₆ -Bet][MCPA]	-	+	+	+	+	+	-	+	_	-
3	[C ₈ -Bet][MCPA]	-	+	+/-	+	+	+	+	+	+	-
4	[C ₁₀ -Bet][MCPA]	-	+	+/-	+	+	+/-	+/-	+	+	-
5	[C ₁₂ -Bet][MCPA]	-	+	+	+/-	+	+	+	+	+/-	-
6	[C ₁₄ -Bet][MCPA]	-	+	+/-	+	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-
7	[C ₁₆ -Bet][MCPA]	-	+	+/-	+	+/-	+/-	+	+	+/-	+/-

Tabela 3. Rozpuszczalność 4-chloro-2-metylofenoksyoctanów alkilodimetyloglicyny w temperaturze 25°C

+ dobrze rozpuszczalny, +/- średnio rozpuszczalny, - nierozpuszczalny,

rozpuszczeniu nie uległy sole zawierające krótkie łańcuchy alkilowe w kationie: $[C_4$ -Bet][MCPA] oraz $[C_6$ -Bet][MCPA]. Rozpuszczalność w rozpuszczalnikach o niskiej polarności zmieniała się wraz ze zmianą długości podstawnika alkilowego w kationie, w wyniku czego powinowactwo do toluenu wykazały sole posiadające podstawnik oktylowy lub dłuższy. Natomiast w heksanie rozpuściły się tylko sole z najdłuższymi łańcuchami węglowymi: $[C_{14}$ -Bet][MCPA] oraz $[C_{16}$ -Bet][MCPA].

Współczynnik refrakcji

Pomiar współczynnika refrakcji wykonano zgodnie z opisem zamieszczonym w metodyce badań. Zbadano ciecze jonowe z anionem MCPA. Wykonano trzy powtórzenia, a wyniki uśredniono i przedstawiono na rysunku 5.



Ryc. 5. Współczynnik refrakcji cieczy jonowych z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym

Najwyższą wartość (1,52) uzyskano dla [C₈-Bet][MCPA] w temperaturze 20°C, najniższą wartością (1,48) natomiast charakteryzował się związek [C₁₆-Bet][MCPA]. Nie zaobserwowano bezpośredniej zależności pomiędzy spadkiem wartości współczynnika refrakcji a zwiększającą się długością łańcucha alkilowego w kationie tych związków.

Aktywność chwastobójcza – badania szklarniowe

Badania aktywności chwastobójczej cieczy jonowej z anionem herbicydowym (MCPA) przeprowadzono zgodnie z uprzednio przedstawioną metodyką. Zabieg oprysku wykonano na chwastach komosy białej (*Chenopodium album*) oraz na rzepaku ozimym (*Brassica napus*), powszechnie znanym jako roślina oleista, stanowiąca surowiec pozyskiwany dla przemysłu spożywczego. Należy jednak podkreślić, że roślina ta często pojawia się na polach uprawnych jako gatunek niepożądany (np. w postaci samosiewów), konkurując z uprawianymi roślinami o substancje odżywcze, minerały i światło niezbędne do wzrostu. Fakt ten sprawia, że kontrola rozwoju rzepaku ozimego stanowi wyzwanie dla współczesnej agrochemii w świetle opracowania odpowiednio selektywnych formulacji herbicydowych. Zaznaczyć należy, że kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy jest głównie wykorzystywany w komercyjnie używanych preparatach herbicydowych wobec roślin dwuliściennych, jakimi są właśnie zaproponowane w opisywanym teście gatunki. Związki rozpuszczono w mieszaninie woda : etanol w dawce odpowiadającej 400 g herbicydu na 1 ha. Jako środek porównawczy zastosowano zarejestrowany w Polsce herbicyd Chwastox Extra 300 SL – zawierający sól sodowo-potasową kwasu MCPA. Skuteczność chwastobójczą cieczy jonowych z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym (z dawką substancji aktywnej 400 g/ha) przedstawiono w tabeli 4.

Zwiazak	Redukcja świeżej masy [%]			
ZWIązek		komosa biała	rzepak ozimy	
[C ₄ -Bet][MCPA]	58		30	
[C ₆ -Bet][MCPA]	60		43	
[C ₈ -Bet][MCPA]	61		52	
[C ₁₀ -Bet][MCPA]	61		41	
[C ₁₂ -Bet][MCPA]	65		51	
[C ₁₄ -Bet][MCPA]	72		60	
[C ₁₆ -Bet][MCPA]	69		51	
Chwastox Extra 300 SL	38		4	

Tabela 4. Skuteczność chwastobójcza otrzymanych cieczy jonowych z MCPA

Uzyskane wyniki pokazują, że połączenie pochodnej glicyny z anionem herbicydowym MCPA nie skutkuje utratą jego aktywności biologicznej. 4-chloro-2-metylofenoksyoctany alkilodimetyloglicyny charakteryzowały się wyższą aktywnością chwastobójczą dla komosy białej oraz rzepaku ozimego w porównaniu z komercyjnym preparatem. Redukcja świeżej masy komosy białej przez herbicydowe ciecze jonowe zawierała się w przedziale od 58% dla związku z najkrótszym łańcuchem alkilowym do 72% dla cieczy z podstawnikiem tetradecylowym. Podobną zależność zaobserwowano w przypad-ku rzepaku ozimego – najniższą aktywność wykazywała sól o najkrótszym łańcuchu alkilowym – 30%. Wyniki badań wskazują na wysoką skuteczność działania otrzymanych produktów wobec zaproponowanych obiektów testowych. Należy podkreślić, że była ona widocznie wyższa dla roślin komosy białej, co może wskazywać na ich większą wrażliwość na zaaplikowany herbicyd. Ponadto ciecze jonowe okazały się siedmiokrotnie bardziej skuteczne od standardu w zwalczaniu roślin rzepaku ozimego, który w zastosowanej dawce był całkowicie nieefektywny. Zarówno w przypadku komosy białej, jak i rzepaku ozimego związek – [C₁₄-Bet][MCPA] wykazywał najwyższą skuteczność redukcji świeżej masy, która wynosiła odpowiednio: 72% oraz 60%.

WNIOSKI

W niniejszej pracy dokonano syntezy herbicydowych cieczy jonowych, wykorzystując dwuetapową metodę, polegającą w pierwszej kolejności na otrzymaniu prekursorów pożądanych substancji, by następnie w reakcji wymiany anionu otrzymać docelowy produkt z wydajnością co najmniej 90%. Otrzymane sole występowały w temperaturze otoczenia w postaci żółtych substancji mazistych. Prawidłowość struktury potwierdzono dzięki wykonaniu badań protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR i ¹³C NMR). Przy użyciu odpowiedniej metodyki zbadano ich właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczną. Dla cieczy jonowej z anionem MCPA wartość współczynnika refrakcji mieściła się w zakresie od 1,48 do 1,52, jednak zauważono spadek jego wartości wraz ze wzrostem temperatury. Analizując ich rozpuszczalność, można wnioskować, że dobrze rozpuszczają się w metanolu, DMSO, chloroformie, acetonitrylu oraz acetonie, a rozpuszczalność w pozostałych rozpuszczalnikach zależy od długości łańcucha w kationie oraz od budowy przeciwjonu. Badania szklarniowe herbicydowych cieczy jonowych pozwoliły stwierdzić zachowanie aktywności biologicznej pochodzącej od anionu MCPA. Ponadto w większości była ona wyższa w porównaniu z komercyjnie stosowanymi preparatami zawierającymi MCPA.

PODZIĘKOWANIA

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

LITERATURA

- [1] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych "w pigułce". Chemik 2016, 70(9), 471–480.
- [2] 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(47), 13661–13671.
- [3] Wilms W., Woźniak-Karczewska M., Syguda A., Niemczak M., Ławniczak Ł., Pernak J., Rogers R. D., Chrzanowski Ł. Herbicidal ionic liquids: A promising future for old herbicides? Review on synthesis, toxicity, biodegradation, and efficacy studies. J. Agric. Food Chem. 2020, 68(39), 10456–10488.
- [4] Marcinkowska K., Niemczak M., Kędzia I., Bartoszewska Z. Herbicydowe ciecze jonowe z anionem 2-(2,4-dichlorofenoksy)propionianowym. Chemik 2016, 70(9), 555–563.
- [5] Syguda A., Wojcieszak M., Materna K., Woźniak-Karczewska M., Parus A., Ławniczak Ł., Chrzanowski Ł. Double-action herbicidal ionic liquids based on dicamba esterquats with 4-CPA, 2,4-D, MCPA, MCPP, and clopyralid anions. ACS Sustain. Chem. Eng. 2020, 8(38), 14584–14594.
- [6] Vogel A.I., Furniss B.S. Preparatyka organiczna. WNT, 2006.

PORÓWNANIE AKTYWNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ ALKOHOLOWYCH EKSTRAKTÓW Z SUSZONYCH LIŚCI MORELI ZWYCZAJNEJ (*PRUNUS ARMENIACA*) PRZED I PO UPŁYWIE 18 MIESIĘCY

Anna PIETRZYK¹, Daria MAMROCHA¹, Łukasz KUCHARSKI², Adam KLIMOWICZ²

¹ Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej

Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie

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

WSTĘP

Morela zwyczajna, zwana inaczej pospolitą (*Prunus armeniaca L.*), należy do rodziny różowatych (Rosacea), w której znajdują się również jabłka, brzoskwinie czy śliwki. Pochodzi z Azji Centralnej, po raz pierwszy była uprawiana w Chinach ponad 4 tysiące lat temu. Przez wiele lat wierzono, że morela pochodzi z Armenii, stąd też wywodzi się jej łacińska nazwa. Jej owoc ma kształt od okrągłego do lekko podłużnego, kolor od żółtego do jasnopomarańczowego, z dużą pestką w środku. W dzisiejszych czasach trudno ją znaleźć rosnącą dziko, ale jest uprawiana na każdym kontynencie poza Antarktydą. Morela jest bogatym źródłem karotenoidów, witamin A i C, a także składników mineralnych, takich jak żelazo i potas, które odpowiadają za jej właściwości prozdrowotne oraz przeciwstarzeniowe. Owoce, a także liście i pestki moreli mają właściwości antyoksydacyjne dzięki zawartości polifenoli oraz flawonoidów [1, 2]. Olej morelowy, wytłaczany z pestek, jest bogaty w nienasycone kwasy tłuszczowe, które są bardzo cenione w przemyśle kosmetycznym. Używany jest do produkcji kremów, balsamów, mleczek do skóry twarzy i ciała, a także włosów. Kwas oleinowy i linolowy nadają mu właściwości łagodzące i nawilżające, dzięki czemu można go stosować do każdego rodzaju cery [3].

Trzv ałówne grupy antyoksydantów, które znajdują się w moreli, to lipofilowe karotenoidy, hydrofilowa witamina C oraz polifenole – szeroka grupa składników hydro- i lipofilowych. W grupie polifenoli możemy wyróżnić kwasy fenolowe i flawonoidy, które znajdziemy w dużych ilościach w owocach i warzywach. Przeciwutleniacze są jednymi z najbardziej pożądanych składników w dietetyce oraz kosmetyce, dlatego coraz częściej rośliny są poddawane badaniom pod kątem ich zawartości. Zawartość fenoli w moreli może zależeć od wielu czynników, takich jak jej odmiana lub dojrzałość, niemniej jednak wiele badań potwierdziło już, że Prunus armeniaca jest bogatym źródłem polifenoli [4]. Jak wspomniano, te związki fitochemiczne dzielimy na fenolokwasy oraz flawonoidy. Do pierwszej grupy zaliczamy kwasy hydroksybenzoesowe, kwasy hydroksycynamonowe, stilbeny i lignany [5]. W owocach moreli dominującym fenolokwasem jest kwas chlorogenowy, zawierają one również kwas ferulowy, neochlorogenowy, kawowy, p-kumarowy i galusowy. Flawonoidy dzieli się na wiele podgrup, ale najliczniejsze w owocach moreli sa flawanole i flawonole. Do flawanoli zaliczamy (+)-katechine oraz (–)-epikatechine. a flawonole występują najczęściej pod postacią rutynozydów i glukozydów kwercetyny i kemferolu [6, 7]. Poza owocnią także inne części moreli, które nie znalazły zastosowania i są traktowane jako materiał odpadowy (np. liście czy pestki), zawieraja składniki o działaniu antyoksydacyjnym. Pestki zawieraja m.in. duża ilość amigdaliny, glikozydu cyjanogennego wykazującego działanie prozdrowotne, a liście moreli sa bogate w kwas chlorogenowy, rutyne, katechiny i naryngenine [8, 9]. Polifenole sa bardzo silnymi "zmiataczami" wolnych rodników. Neutralizują je głównie przez oddawanie elektronu lub atomu wodoru. Mają również zdolność hamowania działania enzymów oksydacyjnych oraz zwiększania aktywności endogennych enzymów antyoksydacyjnych, takich jak dysmutaza ponadtlenkowa czy katalaza i peroksydaza glutationowa [10]. Scebba i in. [11] zbadali aktywność trzech najważniejszych

enzymów – dysmutazy ponadtlenkowej, katalazy, peroksydazy glutationowej oraz askorbinianowej w dwóch odmianach moreli – Monaco Bello i San Castrese podczas dojrzewania. Surowiec został zebrany w trzech różnych okresach wegetacji. Zauważono tendencję spadkową ilości karotenoidów i chlorofilu wraz z późniejszym okresem zbioru liści. Katalaza i peroksydaza askorbinianowa nie wykazywały znaczących zmian w swojej aktywności, różnice zaobserwowano natomiast w przypadku peroksydazy glutationowej oraz dysmutazy ponadtlenkowej. Aktywność peroksydazy glutationowej wzrosła w obu odmianach wraz z okresem wegetacji, a dysmutazy ponadtlenkowej zależała dodatkowo od odmiany. Badanie wskazuje na powiązanie pomiędzy okresem wegetacji, dojrzałości rośliny oraz zmianami w aktywności enzymów antyoksydacyjnych [11]. Kolejnym mechanizmem antyoksydacyjnym polifenoli jest chelatowanie jonów żelaza, co chroni komórki przed peroksydacją lipidów oraz spowalnia przebieg reakcji Fentona, której produktami są silnie reaktywne rodniki hydroksylowe [12].

Nadmiar wolnych rodników jest jednym z czynników, które prowadzą do przedwczesnego starzenia się organizmu oraz do powstawania schorzeń cywilizacyjnych, takich jak choroby układu sercowo-naczyniowego, choroby neurodegeneratywne, cukrzyca oraz nowotwory. Według oficjalnych danych Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) z 2020 r. choroba niedokrwienna serca oraz udar mózgu były najczęstszymi przyczynami zgonów na świecie w 2019 r. [13]. Większość chorób XXI w. rozwija się w wyniku działania czynników zewnętrznych, takich jak zanieczyszczenia środowiska, nieprawidłowa dieta czy stres związany z obecnym szybkim tempem życia. Przyczyniają się one również do powstawania nadmiaru wolnych rodników. Są to atomy lub cząsteczki zawierające przynajmniej jeden niesparowany elektron na swojej zewnętrznej powłoce – orbitalu atomowym. Z tego powodu są bardzo niestabilne i reaktywne, łatwo wchodzą w reakcje z cząsteczkami białek, kwasów nukleinowych czy kwasów tłuszczowych, niszcząc je. Występujące w efekcie modyfikacje w kwasach nukleinowych mogą prowadzić do zmiany DNA i wielu mutacji.

Stres oksydacyjny to sytuacja, w której liczba wolnych rodników przewyższa liczbę antyoksydantów. W 1956 r. Denham Harman sformułował wolnorodnikową teorię starzenia się. Postawił hipotezę, że starzenie się organizmów jest spowodowane nagromadzeniem się uszkodzeń komórkowych wywołanych przez niespecyficzne reakcje reaktywnych form tlenu (RFT). Stwierdził, że m.in. promieniowanie UV i peroksydacja tłuszczy są przyczynami powstawania wolnych rodników [14]. Powstają one również w naszym organizmie naturalnie, podczas procesów metabolicznych takich jak łańcuch oddechowy czy synteza prostaglandyn. Wolne rodniki odgrywają ogromną rolę w przedwczesnym starzeniu się skóry. Aktywują metaloproteinazy – enzymy takie jak kolagenaza czy elastaza, które prowadzą do degradacji kolagenu oraz elastyny i tym samym do powstawania zmarszczek i utraty jędrności skóry. Z tego powodu antyoksydanty, których bogatymi źródłami są owoce i warzywa, powinny być nieodłączną częścią naszej diety oraz składnikami kosmetyków używanych do codziennej pielęgnacji.

Morela jest rośliną cieszącą się bardzo dużym zainteresowaniem wśród naukowców. Zarówno owoc, jak i inne jej części zostały już wielokrotnie zbadane pod kątem składu, właściwości antyoksydacyjnych czy przeciwdrobnoustrojowych. Antyoksydanty zawarte w surowcach roślinnych mają dobroczynny wpływ na organizm człowieka. Istnieje szereg badań wykazujących wysoki potencjał antyoksydacyjny badanych surowców roślinnych, co pozwala na ich wykorzystanie w przemyśle kosmetycznym oraz farmaceutycznym. Wojdyło i Nowicka przeprowadziły badanie, którego celem była identyfikacja i charakterystyka profilu polifenolowego liści *Prunus armeniaca*. Ekstrakty zostały również zbadane pod kątem aktywności antyoksydacyjnej i przeciwzapalnej. Materiał do badań stanowiły liście trzech odmian moreli – Somo, Harcot i Early orange, które zostały zamrożone ciekłym azotem, a następnie wysuszone. Dowiedziono obecności kilku pochodnych kwasu kawoilochinowego, w tym kwasu 3-O-kawoilochinowego, 5-O-kawoilochinowego, a także kwasu kumarylochinowego, glukozydu feruloilowego, 3-O-rutozydu kwercetyny, rutozydu 3-O-kemferolu oraz wielu glukozydów. Odmiana Early orange wykazała najwyższe

stężenie polifenoli, natomiast Somo – najniższe. Największą frakcją okazały się kwasy hydroksycynamonowe, następnie flawonole i proantocyjanidyna. Najwyższą aktywność antyoksydacyjną miała odmiana Somo. Wszystkie odmiany liści przejawiały również aktywność enzymatyczną do blokowania α-amylazy, α-glukozydazy i lipazy trzustkowej, co udowadnia ich wielotorowe działanie prozdrowotne [1].

Jak już wcześniej wspomniano, morela zwyczajna w swoim składzie zawiera także flawonoidy, a konkretnie flawanole takie jak katechina i epikatechina, oraz polifenole. Ze względu na zdolność do wygaszania wolnych rodników surowiec ten może być wykorzystywany wspomagająco przy różnych schorzeniach, a także w profilaktyce m.in. chorób układu sercowo-naczyniowego czy nerwowego. Drużyńska i in. zbadali zależność pomiędzy zawartością katechin i polifenoli w owocach moreli a ich zdolnością do "zmiatania" wolnych rodników, zwracając uwagę na różnice otrzymanych wyników, mogące pojawić się w zależności od gatunku owocu, jego dojrzałości oraz sposobu przechowywania. Badacze dowiedli, że zawartość katechin oraz polifenoli w badanym surowcu w istotny sposób przyczynia się do zwalczania wolnych rodników 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu (DPPH). Wykazano, że morele stanowią cenne źródło składników, istotnych dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka [15].

Istnieje wiele badań dotyczących aktywności antyoksydacyjnej lub składu biochemicznego moreli. Fan i in. sprawdzili zależność pomiędzy zawartością składników fenolowych oraz zdolnością przeciwutleniającą miąższu i skórki owocu moreli. We wszystkich badanych odmianach najwyższe stężenie fenoli i flawonoidów otrzymywano w skórkach odmian późno dojrzewających. Podobne wnioski dotyczą aktywności antyoksydacyjnej. Ekstrakty ze skórki wykazywały wyższą aktywność niż wyciągi z miąższu. Kwas 3-O-kawoilochinowy, 5O-kawoilochinowy, kawowy, ferulowy, p-kumarynowy, a także (+)-katechina, (–)-epikatechina i 3-O-rutynozyd kwercetyny okazały się głównymi składnikami obu badanych części moreli. Uzyskane wyniki dowiodły związku pomiędzy aktywnością przeciwutleniającą a składem biochemicznym. Kwercytyno-3-rutynozyd najbardziej wpływał na zdolności wygaszania wolnych rodników przez ekstrakty ze skórki moreli, a w przypadku miąższu była to (+)-katechina [16].

Kazemi i Ghasemi Bezdi przeprowadzili badanie sprawdzające wartości odżywcze liści drzew owocowych, w tym moreli. Materiał został zebrany po zakończeniu okresu wegetacji, a następnie wysuszony. Wyniki wykazały, że zarówno liście moreli, jak i innych badanych drzew, m.in. brzoskwini, wiśni czy figi, są bogate w składniki mineralne – sód, potas, wapń, magnez, żelazo, kobalt, mangan i cynk. Sugeruje to nowe możliwości wykorzystywania odpadowych części roślin w diecie zwierząt [17].

CEL BADAŃ

Celem badań było porównanie aktywności antyoksydacyjnej alkoholowych ekstraktów z liści moreli zebranych po okresie wegetacji, wysuszonych i przechowywanych przez 18 miesięcy z aktywnością ekstraktów alkoholowych otrzymanych z tego samego materiału, ale wykonanych bezpośrednio po uzyskaniu wysuszonego materiału. Sporządzone wcześniej ekstrakty przechowywano w chłodnym i ciemnym miejscu do czasu analizy.

MATERIAŁY I METODY

DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl), który jest syntetycznym, stabilnym wolnym rodnikiem, pochodził z firmy Sigma-Aldrich z USA. Alkohol etylowy o czystości cz.d.a. został dostarczony przez firmę Linegal Chemicals z Warszawy, natomiast metanol, propan-1-ol oraz propan-2-ol (cz.d.a.) przez firmę Chempur (Piekary Śląskie). Surowiec do badań stanowiły liście moreli zebrane po zakończeniu okresu wegetacji. Zbiór liści nastąpił w październiku 2020 r. w okolicach miasta Cedynia niezanieczyszczonych przemysłowo. Do przygotowania ekstraktów alkoholowych użyto 0,5 g surowca na 10 cm³ wyciągu i zastosowano ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami o częstotliwości 40 kHz. Surowiec ekstrahowano w trzech czasach: 15, 30 lub 60 min. Zastosowanymi ekstrahentami były: alkohol etylowy (40%, 70%, 96%(v/v)), alkohol metylowy (40%, 70%, 99,5%(v/v)), propan-1-ol (40%, 70%, 99,5%(v/v)) oraz propan-2-ol (40%, 70%, 99,7%(v/v)). Ekstrakty sporządzono bezpośrednio po zebraniu i wysuszeniu liści oraz po upływie 18 miesięcy. Do oznaczenia aktywności antyoksydacyjnej liści moreli wykorzystano metodę DPPH. Sposób postępowania był zgodny z metodyką opisaną przez Nowak i in. oraz Muzykiewicz i in. [18, 19].

W celu przygotowania roztworu DPPH, za pomocą wagi analitycznej odważono 0,012 g syntetycznego, fioletowego rodnika DPPH, który następnie został rozpuszczony w 100 cm³96-procentowego (v/v) alkoholu etylowego z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Uzyskany roztwór rozcieńczono przy użyciu 70-procentowego (v/v) etanolu, aż do uzyskania absorbancji w zakresie 1,00 ± 0,02, przy długości fali 517 nm. Pomiar absorbancji przeprowadzono z wykorzystaniem spektrofotometru UV/VIS U-5100 firmy Hitachi (Japonia). W celu zbadania potencjału antyoksydacyjnego badanych ekstraktów, za pomocą pipety automatycznej pobrano do oddzielnych probówek 2500 µl roztworu roboczego oraz dodano 132 µl każdego z ekstraktów alkoholowych. Próbki energicznie wstrząśnięto, a następnie inkubowano przez 10 min w temperaturze pokojowej, po czym dokonano pomiarów absorbancji przy długości fali 517 nm.

Potencjał antyoksydacyjny (%RSA) obliczono, stosując poniższy wzór:

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

gdzie: A_p – absorbancja próby badanej, A_0 – absorbancja próby kontrolnej.

Zamieszczony wzór wykorzystano przy obliczeniach aktywności antyoksydacyjnej każdej z przebadanych próbek. Sporządzono trzy próbki dla każdego wyciągu alkoholowego. Obliczeń dokonano za pomocą programu Microsoft Excel 2010, który również wykorzystano do wyznaczenia średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego (SD).

WYNIKI

W tabeli 1 przedstawione zostały wyniki pomiarów właściwości przeciwutleniających ekstraktów sporządzonych w 2020 r., oznaczonych metodą DPPH i ekstrahowanych zaraz po zebraniu w czasie 15, 30 lub 60 min, przy wspomaganiu ultradźwiękami. Zdolności antyoksydacyjne alkoholowych wyciągów pozyskanych z badanego surowca wyrażone zostały w postaci RSA [%]. Wyniki mieściły się w zakresie od 35,06 \pm 1,05% do 89,70 \pm 1,41%RSA.

Spośród wyciągów alkoholowych sporządzonych w 2020 r. najwyższą zdolnością antyoksydacyjną wykazały się wyciągi ekstrahowane w czasie 60 min w 40-procentowym etanolu (89,70 ±1,41%) oraz w 70-procentowym etanolu (87,46 ± 2,54%). Najniższy wynik uzyskano dla wyciągu ekstrahowanego w czasie 30 min w 99-procentowym n-propanolu (35,06 ± 1,05%).

W tabeli 2 zebrano wyniki pomiarów zdolności antyoksydacyjnej alkoholowych wyciągów sporządzonych po upływie 18 miesięcy z suszonych liści moreli, zebranych w 2020 r., w celu wykazania trwałości przeciwutleniającej surowca wykorzystanego do sporządzenia ekstraktów (w 2022 r.).

Zamieszczone w tabeli 2 wyniki aktywności przeciwutleniającej wyciągów z suszonych liści moreli kształtowały się w granicach od 15,59 ± 2,06% do 84,51 ± 0,73%.

Metoda ekstrakcji	Rozpuszczalnik	%RSA	SD
	metanol 40%	44,63	0,93
	metanol 70%	47,37	1,6
	metanol 99%	56,07	3,97
	etanol 40%	79,30	2,17
	etanol 70%	72,43	2,05
Ultradźwięki	etanol 96%	62,00	2,51
15 min	izopropanol 40%	53,03	1,54
	izopropanol 70%	67,13	1,50
	izopropanol 99%	56,70	2,27
	n-propanol 40%	44,27	1,62
	n-propanol 70%	58,30	2,65
	n-propanol 99%	61,83	2,05
	metanol 40%	53,79	0.98
	metanol 70%	54,52	1,22
	metanol 99%	58,63	2,30
	etanol 40%	78,05	1,86
	etanol 70%	81,11	0,30
Ultradźwięki	etanol 96%	66,24	2,79
30 min	izopropanol 40%	60,49	0,94
	izopropanol 70%	69,49	1,93
	izopropanol 99%	47,48	2,47
	n-propanol 40%	53,45	1,97
	n-propanol 70%	58,04	1,45
	n-propanol 99%	35,06	1,05
	metanol 40%	63,46	1,39
	metanol 70%	72,99	2,46
	metanol 99%	80,04	1,78
	etanol 40%	89,70	1,41
	etanol 70%	87,46	2,54
Ultradźwięki	etanol 96%	75,76	1,46
60 min	izopropanol 40%	81,98	0,35
	izopropanol 70%	84,72	1,83
	izopropanol 99%	57,34	2,89
	n-propanol 40%	80,61	1,19
	n-propanol 70%	82,72	1,46
	n-propanol 99%	78,37	4,15

Tabela 1. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonych liści moreli ekstrahowanych przez 15, 30 lub 60 min w 2020 r., od razu po zebraniu, oznaczone metodą DPPH, wyrażone jako %RSA

W przypadku badanych wyciągów z suszonych liści moreli po upływie 18 miesięcy najwyższą zdolność antyoksydacyjną wykazano dla wyciągów ekstrahowanych w czasie 30 min w 99-procentowym metanolu (84,51 \pm 0,73%) oraz w czasie 60 min w tym samym rozpuszczalniku (81,89 \pm 1,00%). Najniższy wynik odnotowano zaś dla wyciągu ekstrahowanego przez 60 min w 99-procentowym izopropanolu (15,59 \pm 2,06%).

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność antyoksydacyjna alkoholowych wyciągów z suszonych liści moreli utrzymywała się na stosunkowo wysokim poziomie. Największą różnicę aktywności antyoksydacyjnej pomiędzy ekstraktami wykonanymi 18 miesięcy temu oraz sporządzonymi obecnie z tego sa-

Metoda ekstrakcji	Rozpuszczalnik	%RSA	SD
	metanol 40%	75,72	1,44
	metanol 70%	78,89	0,61
	metanol 99%	79,02	0,84
	etanol 40%	72,29	1,98
	etanol 70%	77,78	1,56
Ultradźwięki	etanol 96%	45,29	1,55
15 min	izopropanol 40%	72,32	4,73
	izopropanol 70%	63,40	5,36
	izopropanol 99%	27,58	3,11
	n-propanol 40%	75,86	1,84
	n-propanol 70%	75,83	5,71
	n-propanol 99%	38,15	2,53
	metanol 40%	75,71	1,16
	metanol 70%	77,89	0,76
	metanol 99%	84,51	0,73
	etanol 40%	74,78	2,86
	etanol 70%	78,36	3,39
Ultradźwięki	etanol 96%	74,52	1,57
30 min	izopropanol 40%	79,19	1,26
	izopropanol 70%	78,52	0,61
	izopropanol 99%	18,27	1,25
	n-propanol 40%	74,48	0,90
	n-propanol 70%	79,19	2,19
	n-propanol 99%	22,91	0,64
	metanol 40%	75,41	2,24
	metanol 70%	67,86	1,90
	metanol 99%	81,89	1,00
	etanol 40%	71,14	3,93
	etanol 70%	80,34	0,88
Ultradźwięki	etanol 96%	30,89	3,98
60 min	izopropanol 40%	70,51	2,18
	izopropanol 70%	77,29	1,94
	izopropanol 99%	15,59	2,06
	n-propanol 40%	70,94	1,06
	n-propanol 70%	79,35	1,56
	n-propanol 99%	28,20	0,85

Tabela 2. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonych liści moreli ekstrahowanych przez 15, 30 lub 60 min w 2022 r., 18 miesięcy po zebraniu, oznaczone metodą DPPH, wyrażone jako %RSA

mego materiału, przechowywanego w stanie wysuszonym w temperaturze pokojowej, zaobserwowano w przypadku wyciągów ekstrahowanych w czasie 60 min w 99-procentowym n-propanolu. Istotnie niższe wyniki uzyskane w 2022 r. dla tego rozpuszczalnika mogą wskazywać, że wraz z upływem czasu pojawiają się związki trudniej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach bezwodnych.

Na rys. 1–4 porównano aktywności antyoksydacyjne ekstraktów z liści moreli sporządzonych w 2020 i 2022 r. pod kątem rozcieńczenia zastosowanego rozpuszczalnika do ekstrakcji. Rysunek 1 dotyczy ekstraktów metanolowych, rys. 2 – etanolowych, rys. 3 i 4 – odpowiednio ekstraktów sporządzonych w alkoholu izopropylowym i n-propylowym.



Ekstrakty metanolowe z 2020 i 2022 r.

Rys. 1. Wpływ stężenia metanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (%RSA) wyciągów z liści moreli: A – ekstrakty z 2020 r., B – ekstrakty z 2022 r.



Rys. 2. Wpływ stężenia etanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (%RSA) wyciągów z liści moreli: A – ekstrakty z 2020 r., B – ekstrakty z 2022 r.



Ekstrakty izopropanolowe z 2020 i 2022 r.

Rys. 3. Wpływ stężenia izopropanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (%RSA) wyciągów z liści moreli: A – ekstrakty z 2020 r., B – ekstrakty z 2022 r.



Ekstrakty n-propanolowe z 2020 i 2022 r.

Rys. 4. Wpływ stężenia n-propanolu i czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną (%RSA) wyciągów z liści moreli: A – ekstrakty z 2020 r., B – ekstrakty z 2022 r.

DYSKUSJA

Wyniki uzyskane w badaniu własnym wskazują na to, że warunki ekstrakcji wpływają na aktywność antyoksydacyjną alkoholowych ekstraktów z liści moreli zwyczajnej. Wpływ ma użyty ekstrahent, jego stężenie oraz czas ekstrakcji wyciągu. Najwyższe wyniki wykazywały ekstrakty przyrządzone w 40-procentowym etanolu podczas 60-minutowej ekstrakcji. Może być to spowodowane tym, że substancje aktywne zawarte w liściach moreli ulegają ekstrakcji w innym czasie – dzięki czemu ekstrakty przejawiają różne zdolności antyoksydacyjne. Madrau i in. [20] zbadali wpływ temperatury suszenia – 55°C oraz 75°C na zdolności "zmiatania" wolnych rodników oraz na skład polifenoli w świeżych owocach dwóch odmian moreli – Pelese i Cafona. Świeże owoce odmiany Cafona zawierały wyższe stężenie całkowite polifenoli w porównaniu z Pelese. Głównymi składnikami Cafona były kwas chlorogenowy, rutyna, katechina, kwas neochlorogenowy i epikatechina, natomiast Pelese zawierała największe ilości rutyny. Uzyskane wyniki pokazały, że owoce moreli Cafona suszone w temperaturze 75°C zawierały wyższe stężenie substancji aktywnych w porównaniu z owocem suszonym w temperaturze 55°C. W odmianie Pelese zarówno kwas hydroksycynamonowy, jak i katechina zostały zniszczone przez temperaturę. Ilość flawonoli zmniejszała się proporcjonalnie do wzrostu temperatury, z wyjątkiem rutyny, która utrzymywała się na podobnym poziomie. Aktywność antyoksydacyjna odmiany Cafona znacząco wzrosła wraz ze wzrostem temperatury, a w Pelese nie zmieniła się [20].

Jak sugerują wyniki badań własnych, liście moreli mają właściwości antyoksydacyjne. Wpływają na nie warunki ekstrakcji oraz czas przechowywania suszonych liści lub ekstraktów alkoholowych. Różnice mogą wynikać z trwałości zarówno poszczególnych związków fenolowych znajdujących się w liściach moreli, jak i enzymów antyoksydacyjnych. Widać również wpływ użytego ekstrahenta – rozpuszczalność poszczególnych antyoksydantów w badanych alkoholach i ich wodnych roztworach różni się. Kolejnym czynnikiem może być niepełne wysuszenie liści w 2020 r. Podczas 18-miesięcznego przechowywania część liści mogła wyschnąć bardziej, co wiąże się ze zmniejszoną zawartością wody, a tym samym mogło wzrosnąć stężenie związków fenolowych, które wpływają na aktywność antyoksydacyjną. Al-Najad i Mohamed [21] również badali wpływ czasu przechowywania na właściwości przeciwrodnikowe ekstraktów z daktyli. Autorzy zauważyli trzykrotne obniżenie się potencjału antyoksydacyjnego po 12-miesięcznym przechowywaniu. Ilość polifenoli uległa zwiększeniu, a aktywność peroksydazy i katalazy zmalała.

Podsumowując, uzyskane wyniki badania zdolności antyoksydacyjnej alkoholowych ekstraktów z suszonych liści moreli zwyczajnej wskazują na możliwość ich późniejszego zastosowania w preparatach o działaniu przeciwstarzeniowym.

WNIOSKI

- 1. Spośród przebadanych wyciągów roślinnych zarówno ekstrakty sporządzone od razu po zebraniu surowca, jak i po upływie 18 miesięcy wykazywały zdolność do wygaszania wolnych rodników DPPH.
- 2. Wyniki przeprowadzonych po upływie 18 miesięcy badań wskazują, że przechowywanie suszonych liści moreli w odpowiednich warunkach nie wpłynęło na obniżenie zdolności ekstraktów z surowca do zwalczania wolnych rodników z wyjątkiem najdłużej ekstrahowanych wyciągów n- i izopropanolowych.
- Właściwości antyoksydacyjne wyciągów wykonanych i poddanych pomiarom zaraz po zebraniu oraz sporządzonych po upływie 18 miesięcy utrzymywały się na stosunkowo wysokim poziomie, co może wskazywać na możliwość wykorzystania badanego surowca w preparatach kosmetycznych i farmaceutycznych.

LITERATURA

- [1] Wojdyło A., Nowicka P. Profile of phenolic compounds of Prunus armeniaca L. leaf extract determined by LC-ESI-QTOF-MS/MS and their antioxidant, anti-diabetic, anti-cholinesterase, and anti-inflammatory potency. Antioxidants 2021, 10, 1869
- [2] Tareen A.K, Panezai M.A., Sajjad A., Achakzai J.K., Kakar A.M., Khan N.Y. Comparative analysis of antioxidant activity, toxicity, and mineral composition of kernel and pomace of apricot (Prunus armeniaca L.) grown in Balochistan, Pakistan. Saudi J. Biol. Sci. 2021, 28, 2830–2839.
- [3] Lamer-Zarawska E., Chwała C., Gwardys A. Rośliny w kosmetyce i kosmetologii przeciwstarzeniowej. Wydaw. Lek PZWL, 2012, 152–153.
- [4] Iglesias-Carres L., Mas-Capdevila A., Bravo F.I., Bladé C., Arola-Arnal A., Muguerza B. Optimization of extraction methods for characterization of phenolic compounds in apricot fruit (Prunus armeniaca). Food Funct. 2019, 10, 6492–6502.
- [5] Kosiorek A., Oszmiański J., Golański J. Podstawy do zastosowania polifenoli roślinnych jako nutraceutyków o właściwościach przeciwpłytkowych. Post. Fitoter. 2013, 14, 108–117.
- [6] Gundogdu M., Ercisli S., Berk S., Kan T., Canan I., Gecer M.K. Diversity on color and phenolic compounds in apricot fruits. J. Food Meas. Charact. 2017, 11, 2087–2093.
- [7] Dragovic-Uzelac V., Levaj B., Mrkic V., Bursac D., Boras M. The content of polyphenols and carotenoids in three apricot cultivars depending on stage of maturity and geographical region. Food Chem. 2007, 102, 966–975.
- [8] Günther A., Bednarczyk-Cwynar B., Turała A. Usprawniona metoda ekstrakcji amigdaliny z nasion pestek moreli. Aparatura Bad. Dydakt. 2018, 23, 164–167.
- [9] Ugur Y., Erdogan S., Yilmaz I., Basgel S. Variation of Composition of Phenolic Compounds in the Apricot (Prunus armeniaca L.) Leaves by Seasons. J. Nat. Prod. Plant Resour. 2018, 8, 32–38.
- [10] Ji M., Gong X., Li X., Wang C., Li M. Advanced Research on the Antioxidant Activity and Mechanism of Polyphenols from Hippophae Species A Review. Molecules 2020, 25, 917.
- [11] Scebba F., Sebastiani L., Vitagliano C. Activities of antioxidant enzymes during senescence of Prunus armeniaca leaves. Biol. Plant. 2001, 44, 41–46.
- [12] Lakey-Beitia J, Burillo AM, La Penna G, Hegde ML, Rao KS. Polyphenols as Potential Metal Chelation Compounds Against Alzheimer's Disease. J. Alzheimers Dis. 2021, 82, S335–S357.

- [13] World Health Organization https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death (dostęp: 25.04.2022)
- [14] Strzyżewski K., Pioruńska-Stolzmann M. Historia wolnorodnikowej teorii starzenia się. Now. Lek. 2007, 76, 193-194.
- [15] Drużyńska B., Strzecha I., Wołosiak R., Worobiej E. Zawartość wybranych związków biologicznie aktywnych w ekstraktach z suszonych moreli oraz ich właściwości przeciwutleniające. Nauka. Technologia. Jakość. 2008, 6, 77-87.
- [16] Fan X., Jiao W., Wang X., Cao J., Jiang W. Polyphenol composition and antioxidant capacity in pulp and peel of apricot fruits of various varieties and maturity stages at harvest. Int. J. Food Sci. Technol. 2017, 53, 327–336.
- [17] Kazemi M., Ghasemi Bezdi K.The nutritional value of some fruit tree leaves for finishing lambs. Anim Biotechnol. 2021, 3, 1–12.
- [18] Nowak A., Duchnik W., Zielonka-Brzezicka J., Muzykiewicz A., Florkowska K., Klimowicz A., Kucharski Ł., Wysocka D., Dziedzic A. The antioxidant activity of ethanolic and aqueous extracts of dandelion (Taraxacum officinale L.). Pomeranian J. Life Sci. 2019, 65(4), 83–88.
- [19] Muzykiewicz A., Nowak A., Zielonka-Brzezicka J., Florkowska K., Duchnik W., Klimowicz A. Comparison of antioxidant activity of extracts of hop leaves harvested in different years. Herba Pol. 2019, 65(3), 1–9.
- [20] Madrau M.A., Piscopo A., Sanguinetti A.M., Del Caro A., Poiana M., Romeo F.V., Piga A. Effect of drying temperature on polyphenolic content and antioxidant activity of apricots. Eur. Food Res. Technol. 2009, 228, 441–448.
- [21] Al-Najada A.R., Mohamed S.A. Changes of antioxidant capacity and oxidoreductases of Saudi date cultivars (Phoenix dactylifera L.) during storage. Sci. Hortic. 2014, 170, 275–280.

CHARAKTERYSTYKA I ZASTOSOWANIE EKSTRAKTÓW ROŚLINNYCH POZYSKANYCH ZE SKÓRKI POMARAŃCZY

Patrycja PRZYBYŁ, Marta WOJCIESZAK, Filip WALKIEWICZ, Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK, Katarzyna MATERNA

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

WSTĘP

Na przestrzeni lat obserwuje się wzrost zainteresowania produktami zawierającymi ekstrakty roślinne. Rynek kosmetyczny oferuje coraz więcej produktów mających w składzie cenne związki pochodzenia naturalnego. Ekstrakty roślinne, inaczej wyciągi, otrzymuje się z suchych lub świeżych surowców roślinnych na drodze ekstrakcji. Jest to metoda oparta na zjawisku dyfuzji, które polega na oddzieleniu z tkanki roślinnej metabolitów wtórnych przy użyciu selektywnych rozpuszczalników. Efektywność oraz szybkość ekstrakcji zależą od różnych czynników, m.in. od rodzaju ekstrahenta czy technologii ekstrakcyjnych [1–3].

Surowce roślinne, w tym oleje oraz ekstrakty roślinne pozyskiwane z natury, były od wieków stosowane w celu zachowania młodości, a więc pięknego wyglądu skóry, włosów i pozostałych części ciała. Ze względu na postęp naukowy i technologiczny receptury kosmetyczne zaczęto opracowywać w taki sposób, aby pełniły rolę zarówno pielęgnacyjną, jak i leczniczą. Wzrost świadomości oraz zainteresowania konsumentów produktami naturalnymi determinuje rozwój i szeroką różnorodność nowych formuł fitokosmetycznych.

Fitokosmetyki definiuje się jako kosmetyki zawierające substancje czynne pochodzenia roślinnego. Wyróżnić można ekstrakty i olejki eteryczne, których skład określa aktywność biologiczną produktu. W celu dopuszczenia wyrobu do sprzedaży musi on przejść wszystkie etapy badań, m.in. zaproponowanie (stworzenie) kompozycji oraz testy stabilności, aby zapewnić pełne spektrum działania przez cały okres jego użytkowania. Ważnymi aspektami przy tworzeniu składu preparatów na bazie naturalnych produktów jest dostępność surowca roślinnego, a także jego wpływ na środowisko naturalne [1, 4].

Rośliny stanowią cenne źródło związków bioaktywnych wykazujących działanie farmakologiczne lub toksykologiczne na organizmy żywe. Chęć pozyskiwania nowych składników skłoniła przemysł kosmetyczny do nieustannego poszukiwania potencjalnych surowców roślinnych o konkretnym spektrum działania [5, 6]. Substancje wytwarzane przez rośliny dzieli się na:

— metabolity pierwotne (pełniące podstawowe funkcje energetyczne, budulcowe czy fizjologiczne): kwasy nukleinowe, aminokwasy, białka, chlorofil, enzymy, węglowodany, tłuszcze,

metabolity wtórne.

Do związków aktywnych biologicznie wtórnego metabolizmu należą m.in. alkaloidy, glikozydy, witaminy, kumaryny, sterole, związki fenolowe w tym flawonoidy i garbniki, terpenoidy dzielące się na olejki eteryczne, balsamy i żywice, saponiny oraz karotenoidy [7–9].

Limonen (4-izopropenylo-1-metylocykloheksen) to bezbarwny lub jasnożółty monoterpen o charakterystycznym zapachu cytrusowym R-(+)-limonen) bądź iglastym (S-(–)-limonen). Dzięki obecności centrum chiralnego na czwartym atomie węgla w pierścieniu cyklicznym limonen występuje w postaci dwóch izomerów. R-(+)-limonen znajduje się w skórkach owoców cytrusowych i wyróżnia się m.in. dobrą rozpuszczalnością w alkoholach (metylowym i etylowym) czy benzenie oraz wysoką temperaturą wrzenia (176°C). Do zalet R-(+)-limonenu można zaliczyć także jego małą toksyczność, biodegradowalność oraz niską cenę, natomiast do wad – zdolność do łatwego utleniania. R-(+)-limonen, który jest głównym składnikiem olejków eterycznych wyekstrahowanych ze skórki owoców cytrusowych, pozyskuje się dwiema metodami: w wyniku zebrania warstwy organicznej znad wyciśniętego soku z całych pomarańczy bądź przez destylację z parą wodną odpadowej skórki wspomnianych owoców. Szacuje się, że roczna produkcja R-(+)-limonenu sięga ok. 50–75 mln kg. Przy czym liczne badania prowadzone przez naukowców m.in. z Katedry Inżynierii Materiałów Katalitycznych i Sorpcyjnych Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technicznego w Szczecinie nad opracowaniem zgodnych z zasadami "zielonej chemii" metod otrzymywania pochodnych tlenowych limonenu dowodzą, jak ważna i obiecująca jest tematyka związana z otrzymywaniem naturalnego R-(+)-limonenu [2].

R-(+)-limonen uważany jest za związek o wielu zastosowaniach. Wykorzystuje się go np. w kosmetyce, w medycynie (do aromatoterapii), w przemyśle perfumeryjnym czy spożywczym, jako składnik m.in. soków owocowych i lodów. R-(+)-limonen stosowany jest do walki z cellulitem. Ponadto jest substratem i rozpuszczalnikiem w wielu syntezach organicznych. Natomiast w przemyśle polimerowym jest stosowany do produkcji tzw. pachnących i łatwo biodegradowalnych polimerów [2, 10].

W przemyśle stosuje się zintegrowane instalacje produkujące sok pomarańczowy z pomarańczy i jednocześnie pozyskujące olejek pomarańczowy ze skórek. Na przykład firma GEA Westfalia bazuje na otrzymywaniu olejku pomarańczowego z odpadów przemysłu spożywczego. Pierwszy etap procesu polega na pozyskaniu soku oraz olejku pomarańczowego ze świeżych owoców pomarańczy. Następnie otrzymany olejek poddawany jest ekstrakcji wodą. W ten sposób pozyskuje się surowy olejek pomarańczowy w postaci emulsji (typu O/W). Wspomniana emulsja zawiera 70–90% wag. olejku ze skórek pomarańczy. W kolejnych etapach surowy olejek oddziela się od warstwy wodnej, wykorzystując do tego hydrocyklon oraz rozdzielacze. Dalej oczyszcza się go z części stałych (piasku, nasion oraz fragmentów skórek). W tym procesie woda stosowana jest w kilku etapach ekstrakcji. Szacuje się, że w wodzie znajduje się ok. 2 do 5 kg olejku na 100 kg surowca, który został poddany obróbce. Należy pamiętać, że ilość olejku obecnego w wodzie zależy w głównie od rodzaju owoców, a także sposobu ich przechowywania. Warto podkreślić, że w niektórych odmianach procesu pozyskiwania olejku pomarańczowego ze skórek pomarańczy wykorzystuje się etap wymrażania, który umożliwia oddzielenie wosków od olejku [2, 10, 11].

Celem pracy była charakterystyka otrzymanych ekstraktów pozyskanych ze skórki pomarańczy (*Citrus sinensis* L.). W porównaniu ze znanymi z literatury substancjami syntetycznymi stosowanymi w kosmetyce w przypadku wyciągów naturalnych problem może stanowić właściwa identyfikacja oraz określenie konkretnego działania biologicznego (ze względu na występowanie mieszaniny metabolitów roślinnych). W związku z tym ważne jest podejmowanie badań polegających na rozpoznaniu charakterystyki poszczególnych fitoskładników, a także znajomość ich oddziaływań między sobą oraz poszukiwanie surowców roślinnych zawierających substancje bioaktywne o potencjalnym zastosowaniu nie tylko w przemyśle kosmetycznym i spożywczym, ale również w medycynie do leczenia różnorodnych schorzeń i chorób [1–6].

METODYKA PROWADZONYCH BADAŃ

Pozyskiwanie i obróbka surowca

Świeży surowiec w postaci pomarańczy słodkiej (*Citrus sinensis* L.) zakupiono na lokalnym rynku. Owoce obrano w celu pozyskania skórki będącej przedmiotem badań laboratoryjnych. Początkowa świeża masa surowca z pektynami wyniosła 606,81 g. Następnie oczyszczono skórki z bielma bogatego w pektyny (rys. 1). Do badań uzyskano 318,85 g świeżej masy (wyczyszczonej skórki pomarańczy). Ostatnim krokiem było rozdrobnienie surowca, aby zwiększyć efektywność procesu ekstrakcji.



Rys. 1. Świeża skórka pomarańczy przed oczyszczeniem (po lewej) oraz po oczyszczeniu (po prawej)

Ekstrakcja z wykorzystaniem aparatu Soxhleta

Do procesu użyto 106,3 g świeżej skórki oczyszczonej z mezokarpu oraz wykorzystano w formie rozpuszczalnika 500 ml n-heksanu (producent POCH). Aparatura składała się z:

- kolby destylacyjnej płaskodennej, w której umieszczono ekstrahent,
- ekstraktora wraz z surowcem,
- chłodnicy,
- płyty grzewczej i mieszadła magnetycznego.

W kolbie ogrzewano heksan do temperatury wrzenia (69°C). W efekcie pary ekstrahenta docierały do chłodnicy kulowej, gdzie się skraplały. Wskutek tego działania rozpuszczalnik docierał do ekstraktora, w którym obecne były skórki *Citrus sinensis* L. Po wymyciu z materiału roślinnego substancje biologicznie czynne wraz z rozpuszczalnikiem przepływały przez syfon do kolby destylacyjnej. Ekstrakcja z wykorzystaniem aparatu Soxhleta odbywała się w trybie ciągłym (jedna porcja rozpuszczalnika była wielokrotnie wykorzystywana). W ekstraktorze zastosowano watę bawełniano-wiskozową w celu zapewnienia dostępu ekstrahenta na całej powierzchni oczyszczonych skórek pomarańczy. Proces ekstrakcji prowadzono przez 48 h.

Hydrodestylacja

W pierwszym kroku zastosowano blender w celu zmiksowania surowca. Hydrodestylację przeprowadzono z wykorzystaniem 150,7 g świeżej masy (wyczyszczonej skórki pomarańczy) z dodatkiem 452,26 ml wody. W temperaturze 100°C olejki eteryczne oraz woda zaczęły parować, po czym skroplone dostawały się do odbieralnika. W ten sposób otrzymano hydrolat. Proces prowadzono przez 2 h. Następnie rozdzielono destylat za pomocą 50 ml rozpuszczalnika – chloroformu (producent POCH, czystość 98,5%). Zawarte w nim olejki eteryczne zostały wydzielone do warstwy chloroformowej. Po tym etapie rozpuszczalnik odparowano w wyparce.

Przygotowanie roztworów do kolejnych badań

Sporządzone metanolowe (producent Avantor, czystość 99,8%) roztwory olejku eterycznego (otrzymane w procesie hydrodestylacji) i ekstraktu (z aparatu Soxhleta) o danych stężeniach wykorzystano do przeprowadzenia oznaczeń. W tabeli 1 przedstawiono wartości oraz oznaczenia stosowane w kolejnych badaniach.

Oznaczenie zawartości suchej masy

Pozostałe 61,83 g oczyszczonej świeżej masy umieszczono na szalce Petriego. Naczynie to wraz z próbką włożono do suszarki i suszono w temperaturze 100°C do uzyskania stałej masy.

Olejek eteryczny		Ek	strakt
oznaczenie	stężenie [mg/ml]	oznaczenie	stężenie [mg/ml]
A1	2,50	A2	2,50
B1	2,00	B2	2,00
C1	1,50	C2	1,50
D1	1,00	D2	1,00
E1	0,50	E2	0,50
F1	0,25	F2	0,25
G1	0,05	G2	0,05
H1	0,025	H2	0,025

Tabela 1. Odpowiednie stężenia sporządzonych roztworów

Określenie skręcalności optycznej

W celu wyznaczenia skręcalności optycznej limonenu użyto 1,306 g próbki wyjściowej zawierającej olejki eteryczne. Przygotowano roztwór metanolowy w kolbie miarowej o pojemności 25 ml. Skręcalność limonenu określono za pomocą polarymetru Exacta Optech PL 1. Właściwość ta była badana przy długości fali 589,3 nm. Temperatura podczas pomiarów wynosiła 18,5°C. Średnia z pomiarów to kąt skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego α, który następnie został wykorzystany do obliczenia skręcalności właściwej. Otrzymane wartości zostały podane w %. Wynik oznacza zawartość odpowiednich enancjomerów.

Do badania skręcalności limonenu wykorzystano:

- metanol cz.d.a. o czystości 99,8% (Avator),
- chloroform cz.d.a. o czystości 98,5% (POCH).

Oznaczenie całkowitej zawartości fenoli

Całkowitą zawartość fenoli oznaczono, wykorzystując odczynnik Folina–Denisa. Kwas galusowy zastosowano w formie wzorca. Na jego podstawie uzyskano krzywą kalibracyjną (tabela 2). Z każdego stężenia kwasu galusowego pobrano po 2 ml oraz dodano 1 ml odczynnika Folina–Denisa, całość umieszczono na 3 min w kolbie miarowej o pojemności 10 cm³. Po tym czasie dodano 1,5 ml 10-procentowego roztworu węglanu sodu. Otrzymaną mieszaninę wytrząsano, a następnie pozostawiono na 15 min.

Przygotowano również w dwóch osobnych kolbach miarowych po 2 ml próbki A1 oraz A2 odpowiednio o stężeniu 2,5 mg/ml zgodnie z powyższą procedurą. Zmierzono absorbancję wzorców oraz próbek za pomocą spektrofotometru Rayleigh UV-1601, przy długości fali równej 765 nm. Wyniki wyrażono w miligramach równoważników kwasu galusowego na 100 g świeżej oraz suchej masy oczyszczonej.

Substancja	Stężenie [ppm]
Kwas galusowy	8
(kwas 3,4,5-trihydroksybenzoesowy)	16
	32
	64
	128

Tabela 2.	Steżenia	wzorca	kwasu	galuso	wego

Odczynniki, które wykorzystano do przeprowadzenia oznaczenia całkowitej zawartości fenoli w otrzymanych ekstraktach, to:

- kwas galusowy (Sigma-Aldrich),
- odczynnik Folina–Denisa (Sigma-Aldrich),
- węglan sodu o czystości ≥ 99,5% (Sigma-Aldrich).

WYNIKI

Ekstrakcja z wykorzystaniem aparatu Soxhleta

W wyniku prowadzenia procesu w aparacie Soxhleta otrzymano ekstrakt ze świeżej wyczyszczonej skórki *Citrus sinensis* L., który zawierał różnorodne związki bioaktywne. Występowanie ciemnożółtego zabarwienia wskazuje na obecność karotenoidów, tj. ksantofili oraz flawonoidów (rys. 2). Otrzymano 1,2 g wyekstrahowanych substancji, co przekłada się na wydajność równą 4,31%.



Rys. 2. Zmiana zabarwienia ekstraktu od lewej po upływie 1, 19, 24 oraz 48 h

Hydrodestylacja

Uzyskano olejki eteryczne ze świeżej wyczyszczonej skórki pomarańczy. Otrzymany produktu miał masę 5,66 g, a wydajność procesu wyniosła 14,35%. Ciemnożółte zabarwienie prawdopodobnie świadczy o obecności karotenoidów oraz flawonoidów (rys. 3).



Rys. 3. Aparatura służąca do przeprowadzenia procesu hydrodestylacji

Oznaczenie zawartości suchej masy

W wyniku przeprowadzenia procedury uzyskano 73,83 g suchej masy na 100 g świeżej masy oczyszczonej. Oznacza to, że w użytej oczyszczonej skórce pomarańczowej znajdowało się 26,17 g olejków eterycznych w przeliczeniu na 100 g surowca wykorzystanego w badaniach.

Skręcalność optyczna

Skręcalność optyczną limonenu przedstawiono na rysunku 4. Otrzymany wynik odniesiono do teoretycznej skręcalności limonenu, która wynosi 125° według [1]. Wykonano 5 pomiarów, z których dwa skrajne odrzucono:

 $- \alpha = 1,60 \pm 0,05^{\circ},$

- α = 1,50 ± 0,05°,
- α = 1,55 ± 0,05°,
- $\alpha = 1,60 \pm 0,05^{\circ},$
- $\alpha = 1,60 \pm 0,05^{\circ}.$



Rys. 4. Procentowa zawartość enancjomerów w przygotowanej próbce skórki pomarańczy (opracowano na podstawie własnych badań)

Na podstawie otrzymanych wyników określono obecność R-(+)-limonenu na poziomie 24,5%. W porównaniu z [2], gdzie R-(+)-limonen występuje na poziomie ok. 96%, otrzymany wynik znacznie odbiega od teoretycznej wartości charakterystycznej dla pomarańczy. Przypuszcza się, że na tak niską zawartość tego enancjomeru może mieć wpływ sposób magazynowania zbioru.

Bazując na danych literaturowych i badaniach [3], które przeprowadzono na cytrynach, określono, że najwyższa zawartość limonenu jest obecna w fazie niedojrzałej. W związku z tym w celu uzyskania olejku eterycznego o wysokiej wydajności i zawartości limonenu należy pozyskiwać ekstrakty z niedojrzałych owoców cytrusowych. Innym powodem tak niskiej zawartości limonenu może być fakt, że surowiec roślinny wykorzystany do badań pochodził z rynku lokalnego. Próbka stosowana do badań składała się z pomarańczy różnego pochodzenia geograficznego, co również może mieć wpływ na wynik pomiaru skręcalności optycznej.

Oznaczenie całkowitej zawartości fenoli

W tabeli 3 przedstawiono dane użyte do przygotowania krzywej wzorcowej kwasu galusowego. Natomiast na rysunku 5 zilustrowano krzywą wzorcową kwasu galusowego.

Równanie regresji liniowej oraz współczynnik korelacji wyznaczono za pomocą programu Excel. Na tej podstawie obliczono całkowitą zawartość fenoli w przeliczeniu na mg kwasu galusowego.

Stężenie [mg/l]	Absorbancja [–]
8	0,086 ± 0,004
16	0,133 ± 0,026
32	0,221 ± 0,007
64	0,389 ± 0,019
128	0,714 ± 0,021

Tabela 3. Wartości absorbancji dla badanych stężeń kwasu galusowego





Rys. 5. Krzywa wzorcowa kwasu galusowego

Dla próbek o stężeniach 1,5–2,5 mg/ml otrzymano wyniki, które zebrano w tabeli 4:

średnia wartość uzyskanych dla próbek z hydrodestylacji (A1, B1, C1) 210,5 ± 6,2 [mg GAE/ 100 g ekstraktu],

średnia wartość uzyskanych dla próbek z ekstrakcji z użyciem aparatu Soxhleta (A2, B2, C2)
254,3 ± 9,3 [mg GAE/ 100 g ekstraktu].

Próbka	Absorbancja	mg GAE/100 g ekstraktu
Al	0,078 ± 0,008	217,3 ± 0,6
A2	0,084 ± 0,005	259,6 ± 0,4
B1	0,072 ± 0,007	209,1 ± 0,7
B2	0,077 ± 0,006	259,6 ± 0,6
C1	0,066 ± 0,010	205,1 ± 1,3
C2	0,069 ± 0,011	243,6±1,4

Tabela 4. Zestawienie absorbancji i całkowitej zawartości fenoli w otrzymanych ekstraktach

Stężenia związków fenolowych, które otrzymano, zostały przeliczone na mg kwasu galusowego zawartego w 100 g świeżej oczyszczonej i nieoczyszczonej skórki pomarańczowej oraz 100 g suchej skórki pomarańczowej. Kwas galusowy (GAE) w tym przypadku pełni rolę wzorca, który ułatwia określenie w przybliżeniu zawartości polifenoli w surowcach roślinnych. W tabeli 5 podsumowano uzyskane wyniki.

Związki fenolowe przez wzgląd na obecność grup hydroksylowych oraz wiązań podwójnych mają zdolność wychwytywania wolnych rodników i ich neutralizowania. Zatem określenie zawartości związków fenolowych jest kluczowym wyznacznikiem do wykorzystania danego ekstraktu w produktach kosmetycznych. Im większa zawartość związków fenolowych, tym można spodziewać się silniejszych właściwości przeciwutleniających.

Surowiec	Olejek eteryczny (hydrodestylacja) [mg GAE/100 g surowca]	Ekstrakt (Soxhlet) [mg GAE/100 g surowca]
Świeża skórka oczyszczona	7,904 ± 0,032	2,871 ± 0,008
Świeża skórka nieoczyszczona	4,153 ± 0,017	1,508 ± 0,005
Sucha skórka oczyszczona	10,705 ± 0,044	3,889 ± 0,012

Tabela 5. Całkowita zawartość fenoli w	v poszczególnych surowcach
--	----------------------------

Na podstawie wyników zawartych w tabeli 5 zaobserwowano, że zawartość polifenoli zarówno w olejku eterycznym, jak i w ekstrakcie jest na tym samym poziomie. Minimalnie wyższa zawartość w ekstrakcie może być spowodowana sposobem prowadzenia procesu.

WNIOSKI

Na podstawie niniejszych wyników badań doświadczalnych można stwierdzić, że:

- 1. W wyniku ekstrakcji z wykorzystaniem aparatu Soxhleta otrzymano produkt, który zawiera różnorodne związki biologicznie czynne, m.in. karotenoidy, które wpływają na zabarwienie oraz związki fenolowe o zdolnościach antyoksydacyjnych.
- 2. Po procesie hydrodestylacji otrzymano hydrolat, z którego za pomocą chloroformu wyekstrahowano olejek eteryczny.
- 3. Wydajność pozyskiwania ekstraktów ze skórki *Citrus sinensis* L. wyniosła 14,35% dla procesu hydrodestylacji, natomiast 4,31% dla ekstrakcji z wykorzystaniem aparatu Soxhleta.
- Ekstrakt uzyskany za pomocą aparatu Soxhleta zawiera więcej związków fenolowych (2,543 ± 0,093 mg GAE/1 g ekstraktu) niż olejek eteryczny (2,105 ± 0,062 mg GAE/1 g). Minimalnie większa zawartość może wynikać z obecności związków fenolowych, które nie uległy destylacji z parą wodną.
- 5. Pozyskane ekstrakty ze skórki pomarańczy mogą znaleźć zastosowanie w preparatach o działaniu przeciwzmarszczkowym i chroniących skórę przed promieniowaniem UV, a także w kosmetykach do cery trądzikowej oraz jako składniki kompozycji perfum. Zawarte w nich związki fenolowe i karotenoidy pełnią rolę antyoksydantów, które wspomagają odbudowę uszkodzonych komórek wskutek stresu oksydacyjnego spowodowanego m.in. czynnikami zewnętrznymi (np. promieniowaniem ultrafioletowym), wiekiem czy złą dietą. Ponadto substancje te wykazują działanie przeciwzapalne i wyrównują koloryt cery, co w połączeniu z przeciwbakteryjnymi i przeciwgrzybiczymi właściwościami limonenu wspomoże leczenie trądziku.
- 6. Przewiduje się, że różnice między wydajnościami mogą wynikać ze stopnia rozdrobnienia surowca oraz zastosowanej metody wyodrębniania limonenu.
- 7. Źródło pochodzenia owoców pomarańczy, okres ich zbioru oraz sposób magazynowania mogą wpływać na zawartość związków fenolowych oraz R-(+)-limonenu.

PODZIĘKOWANIA

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (0912/SBAD/2209).

LITERATURA

- [1] Experiment: The Isolation of R-(+)-Limonene from Orange peel, https://www.studocu.com/en-us/document/johnson-county-community-college/organic-chemistry-i/experiment-the-isolation-of-limonene--from-orange-peel/7436634.
- [2] Malko M., W., Wróblewska A. Znaczenie R-(+)-limonenu jako surowca do syntez w chemii organicznej i dla przemysłu organicznego. Chemik 2016, 70(4), 193–202.
- [3] Bourgou S., Rahai F., Ourghemmi I., Tounsi M. Changes of peel essential oil composition of four Tunisian citrus during fruit maturation. Sci. World J. 2012, 1–10.
- [4] Sawicka B., Hameed T., Noaema A., Kiełtyka-Dadasiewicz A. Safety of plant cosmetic raw materials. Int. J. Soc. Res. 2016, 2(4), 7–14.
- [5] Xiong K., Chen Y. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oil from tangerine peel: Experimental optimization and kinetics modeling. Chem. Eng. Res. Des. 2020, 3.
- [6] Barbulova A., Colucci M.G., Apone F. New trends in cosmetics: By-products of plant origin and their potential use as cosmetic active ingredients. Cosmetics 2015, 2, 82–92.
- [7] Karsheva M., Georgieva S. Flow properties of phytocosmetic formulations. Effect of plant extracts and thickeners. C. R. Acad. Bulg. Sci. 2010, 63(12), 1725–1729.
- [8] Cravotto G., Boffa L., Mantegna S., Perego P., Avogadro M., Cintas P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. Ultrason. Sonochem. 2008, 15(5), 898–899.
- [9] Li X., Shi J., Chen L., Liu Y. Determination of diethanolamine in cosmetics based on micellar extraction in situ derivatization coupled with high performance liquid chromatography. Food Anal. Methods. 2016, 8(14), 2916–2917.
- [10] Wei L.S., Wee W. Chemical composition and antimicrobial activity of Cymbopogon nardus citronella essential oil against systemic bacteria of aquatic animals. Iran. J. Microbiol. 2013, 5(2), 147–152.
- [11] Kulkarni R.N., Mallavarapu G.R., Baskaran K., Ramesh S., Kumar S. Essential oil composition of a citronella-like variant of lemongrass. J. Essent. Oil Res. 1997, 9, 393–395.

FOLIE SKROBIOWE PLASTYFIKOWANE CIECZAMI GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYMI NA BAZIE KWASU CYTRYNOWEGO

Dorota SKOWROŃSKA, Katarzyna WILPISZEWSKA

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

WSTĘP

Skrobia to biopolimer semikrystaliczny powszechnie występujący w środowisku naturalnym. Można ją znaleźć w korzeniach, nasionach i liściach wielu roślin oraz w niektórych algach. Na skrobię składają się dwa rodzaje makrocząsteczek – liniowa amyloza oraz rozgałęziona amylopektyna. Ze względu na dostępność i łatwość pozyskania jest typowana jako alternatywa dla niektórych obecnie stosowanych niebiodegradowalnych polimerów pochodzenia petrochemicznego. Szerokie techniczne zastosowanie skrobi ogranicza jej budowa. Rozbudowana sieć wiązań wodorowych występujących pomiędzy makrocząsteczkami sprawia, że zarówno jej temperatura zeszklenia, jak i topnienia są wyższe od temperatury degradacji. Uniemożliwia to przetwórstwo skrobi metodami typowymi dla polimerów termoplastycznych, takimi jak wytłaczanie, prasowanie czy wtrysk. Przy zastosowaniu odpowiednich substancji modyfikujących, nazywanych plastyfikatorami, możliwe jest obniżenie temperatury zeszklenia oraz topnienia skrobi, w wyniku czego otrzymuje się tzw. skrobię termoplastyczną.

Plastyfikatory to zazwyczaj małocząsteczkowe substancje zdolne do tworzenia wiązań wodorowych z polisacharydem. Najprostszym plastyfikatorem skrobi jest woda. Inne popularnie stosowane substancje to np. glicerol (oraz inne poliole), mocznik i cukry [1]. W obecności plastyfikatora, podwyższonej temperatury i sił ścinających cząsteczki plastyfikatora wnikają pomiędzy łańcuchy skrobi (spęcznienie granul), a następnie zastępują oddziaływania polimer–polimer na odziaływania polimer–plastyfikator. Dochodzi do zniszczenia struktury granularnej skrobi oraz obniżenia stopnia krystaliczności, co w konsekwencji powoduje obniżenie temperatury zeszklenia i uzyskanie skrobi termoplastycznej [2]. Tak otrzymany materiał nie jest wolny od wad. Do najważniejszych należą duża wrażliwość na wilgoć oraz retrogradacja materiału. Aby temu zapobiec, poszukuje się substancji, które byłyby zdolne do tworzenia trwałych połączeń z łańcuchami skrobi, co pozwoliłoby zmniejszyć wrażliwość materiału na wilgoć, ograniczyło migrację plastyfikatora oraz zapobiegało rekrystalizacji skrobi. Ponadto stosowane plastyfikatory powinny być nietoksyczne i biodegradowalne, aby uzyskany z nich materiał nie stanowił obciążenia dla środowiska naturalnego [3]. Obecnie bada się m.in. wykorzystanie cieczy głęboko eutektycznych do otrzymywania skrobi termoplastycznej.

Ciecze głęboko eutektyczne to najczęściej dwuskładnikowe mieszaniny. Charakteryzują się tym, że temperatury topnienia poszczególnych komponentów są znacząco wyższe od temperatury topnienia mieszaniny. Wykazują wiele podobieństw do cieczy jonowych – małą lotność czy niepalność. Z tego względu przez niektórych traktowane są jak podgrupa cieczy jonowych [4]. Ich zaletą jest łatwość przygotowania. Ponadto można je otrzymać z substratów zarówno nietoksycznych, jak i biodegradowalnych. Mnogość potencjalnych kombinacji dwuskładnikowych (która szacowana jest na ok. 10⁶–10⁸) sprawia, że możliwe jest dostosowanie właściwości cieczy głęboko eutektycznych pod wybrane zastosowania [5]. Coraz częściej badaniom poddaje się układy trójskładnikowe. Opisano m.in. wpływ dodatku glicerolu na ciecz głęboko eutektyczną powstałą w wyniku zmieszania chlorku choliny i kwasu cytrynowego w stosunku molowym 7 : 3 [6].

Dotychczas w badaniach nad plastyfikacją skrobi stosowano najczęściej ciecze głęboko eutektyczne na bazie chlorku choliny. Jako drugi komponent wykorzystywano poliole (glicerol i glikol etylenowy [7]), mocznik [8], cukry i alkohole cukrowe (sacharoza [9], sorbitol [10], maltitol, ksylitol [11]) oraz kwasy karboksylowe (m.in. cytrynowy i bursztynowy [12]). W przypadku prób plastyfikowania skrobi w prasie hydraulicznej kwasowymi cieczami głęboko eutektycznymi zaobserwowano, że w podwyższonych temperaturach (autorzy publikacji stosowali 140°C) dochodzi do hydrolizy skrobi, co uniemożliwia otrzymanie folii. Charakteryzowano również filmy skrobiowe plastyfikowane trójskładnikowymi cieczami głęboko eutektycznymi na bazie: chlorku choliny, glicerolu i mocznika [10]; chlorku choliny, sorbitolu i mocznika [10]; cytrynianu choliny, glicerolu i mocznika [10]; mocznika, fruktozy i glicerolu [13]; mocznika glukozy i glicerolu [13]; mocznika, sorbitolu i glicerolu [13].

W pracy określono wpływ cieczy głęboko eutektycznych składających się z: chlorku choliny i kwasu cytrynowego (CCCYTR); chlorku choliny, kwasu cytrynowego i glicerolu (CCCYTRG) oraz mieszaniny kwasu cytrynowego i glicerolu (CYTRG) na właściwości fizykochemiczne skrobi ziemniaczanej (S) i folii na bazie skrobi (FW_S).

MATERIAŁY I METODY

Materiały

Do badań wykorzystano natywną skrobię ziemniaczaną (S) firmy Zetpezet o wilgotności ok. 19%, chlorek choliny (CC, ≥98%, Sigma-Aldrich), kwas cytrynowy jednowodny (CYTR, cz.d.a., P.P.H. Stanlab Sp. J.) oraz glicerol (G, cz.d.a., Eurochem BDG Sp. z o.o.).

Wykonanie cieczy głęboko eutektycznych

Odpowiednie ilości kwasu cytrynowego, chlorku choliny i/lub glicerolu umieszczono w szklanych naczyniach, które szczelnie zamknięto. Następnie wstawiono je do łaźni wodnej o temperaturze 90°C i mieszano na mieszadle magnetycznym do otrzymania przejrzystej, homogenicznej cieczy. W tabeli 1 zestawiono skład stosowanych układów plastyfikujących.

	CCCYTR			CCCYTRG			CYTRG		
składnik mieszaniny	chlorek choliny	kwas cytrynowy	glicerol	chlorek choliny	kwas cytrynowy	glicerol	chlorek choliny	kwas cytrynowy	glicerol
Stosunek molowy	7	3	_	7	3	10	_	1	2
Udział masowy [%]	63	37	_	40	23	37	_	51	49
Masa [g] na 1 g skrobi	0,27	0,16	_	0,17	0,10	0,16	_	0,22	0,21

Tabela 1. Zawartość poszczególnych komponentów układów plastyfikujących

Otrzymywanie folii skrobiowej

Skrobię ziemniaczaną, plastyfikator (30% wag. na masę skrobi suchej) i wodę mieszano mieszadłem mechanicznym w łaźni wodnej w temperaturze 90°C przez 30 min. Zawartość skrobi w wodzie wynosiła 3,75% wag. Następnie mieszaninę wylano na szalki Petriego i suszono w temperaturze 45°C. Folie umieszczono w komorze klimatycznej na co najmniej 24 h przed badaniem.

Badanie rozpuszczalności skrobi

Badanie przeprowadzono w celu określenia, czy wybrane układy plastyfikujące rozpuszczają skrobię bez zastosowania dodatkowego mieszania i/lub ciśnienia. Sporządzono mieszaniny 5% skrobi w cieczach głęboko eutektycznych. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu optycznego TetraView Celestron układu po zmieszaniu i po 60-minutowym traktowaniu w temperaturze 90, 110 i 130°C.

Modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa (MDSC)

Termogramy MDSC, wykonane za pomocą aparatu Q100 firmy TA Instruments, posłużyły do określenia wypływu cieczy głęboko eutektycznych na temperaturę żelowania skrobi. Skrobię i układ plastyfikujący zmieszano w moździerzu, a otrzymaną pastę umieszczono w szklanym naczyniu i szczelnie zamknięto. Stosunek masy plastyfikatora do suchej skrobi wynosił 3 : 7. Mieszaniny skrobi sporządzono na co najmniej dobę przed przeprowadzeniem badania. Naważki ok. 10 mg umieszczono w hermetycznych aluminiowych tyglach. Pomiar prowadzono w temperaturze od –80 do 250°C z szybkością ogrzewania wynoszącą 10°C/min.

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR)

Widma FTIR uzyskano, stosując aparat Nexus (Thermo-Nicolet) z przystawką ATR, w zakresie liczby falowej od 4000 do 500 cm⁻¹, 32-krotne skanowanie. Do analizy widm wykorzystano program Omnic.

Badania mechaniczne

Z folii skrobiowej o grubości ok. 0,3 mm za pomocą prasy hydraulicznej wycięto próbki o wymiarach 10 × 100 mm, które zbadano maszyną do badań wytrzymałościowych Instron 5982. Długość odcinka pomiarowego wynosiła 50 mm, a prędkość rozciągania 10 mm/min.

Absorpcja wilgoci

Z folii skrobiowej wycięto próbki o wymiarach 10 × 20 mm, które wysuszono do stałej masy i zważono z dokładnością do 0,1 mg. Następnie umieszczono je w komorze klimatycznej w temperaturze 23°C i RH 50%. Próbki ponownie zważono po upływie 1, 3, 6, 24, 48 i 120 h.

WYNIKI

Badanie rozpuszczalności

Na rys. 1 przedstawiono zdjęcia mikroskopowe zawiesin skrobi w układach plastyfikujących. Na zdjęciach układu nietraktowanego termicznie można zaobserwować granule skrobi oraz czarne punkty (pęcherzyki powietrza, które powstały wskutek mieszania stosowanych cieczy głęboko eutektycznych – wykazujących znaczną lepkość). W żadnym z zastosowanych układów nie zaobserwowano rozpuszczania granul skrobiowych w badanych temperaturach, jedynie w przypadku układu zawierającego najwięcej glicerolu (CYTRG) po 60 min w temperaturze 130°C można zaobserwować rozmycie wokół krawędzi granul, co może świadczyć o częściowym rozpuszczaniu skrobi. Na zdjęciach mikroskopowych układu ogrzewanego w 130°C można zaobserwować oznaki degradacji skrobi – granule o brązowym kolorze.

Modulowana skaningowa kalorymetria różnicowa

Na rys. 2 przedstawiono termogramy procesu żelowania skrobi natywnej w obecności stosowanych układów plastyfikujących (30% zawartość plastyfikatora w stosunku do masy skrobi), z uwzględnieniem



Rys. 1. Zdjęcia z mikroskopu optycznego (powiększenie 40×) mieszanin skrobi z cieczami głęboko eutektycznymi: po wymieszaniu oraz po 60 min w 90, 110 i 130°C

przemian odwracalnych i nieodwracalnych. Jedynie dodatek cieczy głęboko eutektycznej składającej się z chlorku choliny i kwasu cytrynowego (w stosunku molowym 7 : 3) skutkował obniżeniem temperatury żelowania biopolimeru (tabela 2). W przypadku układów zawierających glicerol można zaobserwować wyraźne przesunięcie temperatury żelowania w kierunku wyższych wartości w porównaniu ze skrobią bez dodatku plastyfikatora. Kształt termogramu próbki plastyfikowanej mieszaniną glicerolu i kwasu cytrynowego odbiega od pozostałych (rys. 2 C). Żelowanie skrobi przebiega w znacznie węższym zakresie temperatur, a temperatura żelowania jest znacząco wyższa od temperatury żelowania skrobi wilgotnej (rys. 2 D).

Próbka	S_CCCYTR	S_CCCYTRG	S_CYTRG	S
Temperatura żelowania [°C]	83,3	118,3	130,5	103,8
Entalpia żelowania [J/g]	126,4	67,6	152,7	265,2

Tabela 2. Temperatury oraz entalpie żelowania skrobi

Kolejną obserwowaną różnicą pomiędzy stosowanymi układami plastyfikującymi jest wartość entalpi żelowania. Najniższą przyjmuje dla układu trójskładnikowego, a najwyższą dla mieszaniny kwasu cytrynowego i glicerolu.

Spektroskopia w podczerwieni

W widmach badanych filmów skrobiowych obserwuje się pasma charakterystyczne dla tego biopolimeru – ok. 3300 cm⁻¹, świadczące o obecności grup hydroksylowych (charakter pasma, tj. szeroki zakres, świadczy o obecności wiązań wodorowych), ok. 2900 cm⁻¹ odpowiadające grupom metylenowym, ok. 1000 cm⁻¹ – wiązaniom pomiędzy tlenem a węglem oraz ok. 1650 cm⁻¹ – przypisywane obecności wilgoci w skrobi. W widmach folii skrobiowych można zaobserwować nieznaczne przesu-



Rys. 2. Zestawienie termogramów z modulowanej skaningowej kalorymetrii różnicowej skrobi (S) z różnymi mieszaninami plastykującymi (udział plastyfikatora do suchej skrobi wynosił 3 : 7): A – skrobia z mieszaniną chlorku choliny i kwasu cytrynowego; B – skrobia z mieszaniną chlorku choliny, kwasu cytrynowego i glicerolu; C – skrobia z mieszaniną kwasu cytrynowego i glicerolu; D – skrobia bez dodatku plastyfikatora

nięcia pasma w zakresie 3000–3700 cm⁻¹, odpowiadającego grupom hydroksylowym, w odniesieniu do skrobi natywnej. Może to wynikać z różnic wilgotności badanych materiałów. Ponieważ wszystkie wykonane folie zawierają kwas cytrynowy, w ich widmach pojawia się dodatkowe pasmo (ok. 1750 cm⁻¹) świadczące o obecności grup karbonylowych. W przypadku folii zawierających chlorek choliny można zaobserwować przesunięcia pasma odpowiadającego grupom karbonylowym w odniesieniu do widma plastyfikatora. W przypadku folii zawierającej ciecz głęboko eutektyczną składającą się z chlorku choliny i kwasu karboksylowego widoczne jest przesunięcie z 1698 do 1722 cm⁻¹. W przypadku układu trójskładnikowego również widoczne jest niewielkie przesunięcie w kierunku niższych wartości liczby falowej (z 1732 do 1722 cm⁻¹). Takich zmian nie obserwuje się w przypadku folii bez dodatku chlorku choliny. Przesunięcie pasma odpowiadającego grupom karbonylowym w kierunku wyższych wartości liczby falowej może świadczyć o reakcji estryfikacji pomiędzy kwasem cytrynowym a skrobią [14]. Co ciekawe, w przypadku folii niezawierających chlorku choliny nie obserwuje się tego typu zmian.


Rys. 3. Widmo FTIR-ATR skrobi (S), cieczy głęboko eutektycznej CCCYTR oraz folii skrobiowej (FW_S_CCCYTR)



Rys. 4. Widmo FTIR-ATR skrobi (S), cieczy głęboko eutektycznej CCCYTRG oraz folii skrobiowej (FW_S_CCCYTRG)





Badania mechaniczne

Spośród badanych folii najwyższe wartości wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Younga zanotowano dla układów plastyfikowanych mieszaniną chlorku choliny i kwasu cytrynowego. Najwyższe wartości wydłużenia przy zerwaniu odnotowano dla folii plastyfikowanych mieszaniną kwasu cytrynowego i glicerolu. Dodatek glicerolu do cieczy głęboko eutektycznej na bazie kwasu cytrynowego i chlorku choliny spowodował obniżenie wytrzymałości na rozciąganie badanych materiałów. Folie plastyfikowane wyłącznie glicerolem [10] wykazują wyższą wartość wydłużenia oraz niższą wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga w porównaniu z folią zawierającą CYTRG. Zwiększona wytrzymałość na rozciąganie połączona z mniejszym wydłużeniem folii może świadczyć o reakcji sieciowania pomiędzy skrobią a kwasem cytrynowym.

Folia skrobiowa	Wytrzymałoś [N	ć na rozciąganie 1Pa]	Wydłużenie [przy zerwaniu %]	Moduł Younga [MPa]		
FW_S_CCCYTR	9,03 ±(0,90)		18,9	±(3,6)	430,96	±(75,63)	
FW_S_CCCYTRG	6,59	±(0,64)	25,7	±(8,9)	232,46	±(17,14)	
FW_S_CYTRG	7,40	±(0,51)	30,3	±(4,5)	290,54	±(29,99)	

Tabela 3. Wyniki badań właściwości mechanicznych folii skrobiowych

Absorpcja wilgoci

Najmniejszą wartość absorbcji wilgoci z otoczenia wykazywały folie zawierające mieszaninę kwasu cytrynowego i glicerolu, a najwyższą – zawierające układ trójskładnikowy (rys. 6). Zarówno chlorek choliny, jak i glicerol są substancjami higroskopijnymi. W przypadku filmów skrobiowych z CCCYTRG na 1 g skrobi przypadało łącznie 0,33 g glicerolu i chlorku choliny, a w przypadku folii z CYTRG było to tylko 0,21 g (tabela 1), co skutkowało faktem, że spośród badanych folii te zawierające mieszaninę trójskładnikową absorbowały najwięcej wilgoci z otoczenia, a układy zawierające mieszaninę kwasu cytrynowego i glicerolu – najmniej. Wynika stąd, że udział poszczególnych składników mieszaniny plastyfikującej ma znaczy wpływ na chłonność wilgoci folii skrobiowej.



Rys. 6. Wyniki chłonności wilgoci folii skrobiowych plastyfikowanych stosowanymi cieczami głęboko eutektycznymi

PODSUMOWANIE

Otrzymano folie skrobiowe, wykorzystując do tego ciecze głęboko eutektyczne na bazie kwasu cytrynowego. Wykorzystywane ciecze nie rozpuszczają granul skrobi. Spośród badanych układów tylko mieszanina chlorku choliny z kwasem cytrynowym (CCCYTR) powodowała obniżenie temperatury żelowania skrobi. Największe obniżenie entalpii żelowania zaobserwowano dla układu zawierającego CCCYTRG. Wyłącznie w przypadku folii plastyfikowanych układami zawierającymi chlorek choliny obserwuje się w widmach FTIR przesunięcia pasm absorpcji mogące świadczyć o reakcji estryfikacji. Folia plastyfikowana trójskładnikową cieczą głęboko eutektyczną charakteryzowała się najmniejszą wytrzymałością na rozciąganie oraz mniejszym wydłużeniem przy zerwaniu w porównaniu z filmem plastyfikowanym mieszaniną kwasu cytrynowego i glicerolu. Ponadto ze względu na znaczną zawartość glicerolu i chlorku choliny wykazywała najwyższe wartości absorpcji wilgoci pośród badanych folii.

LITERATURA

- [1] Nafchi A.M., Moradpour M., Saeidi M., Alias A.K. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. Starch – Stärke 2013, 65, 61–72.
- [2] Wilpiszewska K., Spychaj T. Termoplastyfikacja skrobi na drodze wytłaczania w obecności plastyfikatorów. Polimery 2006, 51, 327–332.
- [3] Vieira M.G., Da Silva M.A., Dos Santos L.O., Beppu M.M. Natural-based plasticizers and biopolymers films: A review. Eur. Polym. J. 2001, 47, 254–263.
- [4] Płotka-Wasylka J., de la Guardia M., Andruch V., Vilková M. Deep eutectic solvents vs ionic liquids: Similarities and differences. Microchem. J. 2020, 159, 105539
- [5] Hansen B.B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J.M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B.W. et al. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. Chem. Rev. 2021, 121, 1232–1285.
- [6] Taysun M.B., Sert E., Atalay F.S. Synthesis, characterisation and acid-catalyzed application of ternary deep eutectic solvent: effect of glycerol addition. Brazilian J. Chem. Eng. 2021, 1–9.
- [7] Abbott A.P., Abolibda T.Z., Davis S.J., Emmerling F., Lourdin D., Leroy E., Wise W.R. Glycol based plasticizers for salt modified starch. RCS Adv. 2014, 4, 40421–40427,
- [8] Abbott A.P., Ballantyne A.D., Conde J.P., Ryder K.S., Wise W.R. Salt modified starch: sustainable, recyclable plastics. Green Chem. 2012, 14, 1302.
- [9] Martins M., Aroso I.M., Reis R.L., Duarte A.R., Craveiro R., Paiva A. Enhanced performance of supercritical fluid foaming of natural-based polymers by deep eutectic solvents. AIChE J. 2014, 60, 3701–3706.
- [10] Zdanowicz M., Johansson C. Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with twoor three component deep eutectic solvents. Carbohydr. Polym. 2016, 151, 103112.
- [11] Zdanowicz M., Staciwa P., Jędrzejewski R., Spychaj T. Sugar alcohol-based deep eutectic solvents as potato starch plasticizers. Polymers. 2019, 11, 1385.
- [12] Zdanowicz M., Spychaj T. Ionic liquids as starch plasticizers or solvents. Polimery. 2011, 56, 861–864.
- [13] Zdanowicz M. Deep eutectic solvents based on urea, polyols and sugars for starch treatment. Int. J. Biol. Macromol. 2021, 176, 387–393.
- [14] Wilpiszewska K., Antosik A.K., Spychaj T. Novel hydrophilic carboxymethyl starch/montmorillonite nanocomposite films. Carbohydr. Polym. 2015, 128, 82–89.

ESTROKWATY AMONIOWE ZBUDOWANE Z SUROWCÓW POCHODZENIA NATURALNEGO – SYNTEZA, ANALIZA SPEKTRALNA I WŁAŚCIWOŚCI

Witold STACHOWIAK, Adriana OLEJNICZAK, Damian KACZMAREK, Marta WOJCIESZAK, Michał NIEMCZAK Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

WSTĘP

Od zarania dziejów ludzie zaspokajają swoje potrzeby, wytwarzając dobra i wykonując usługi, wykorzystując przy tym dostępne zasoby. Rozwój techniki umożliwił produkcję pożądanych towarów na masową skalę, postęp nauk medycznych wywołał zaś gwałtowny wzrost populacji. Surowce naturalne mają zdolność do samoregeneracji, jednak wymagają do tego odpowiednich warunków i czasu. Z tego powodu zasoby naturalne dzielimy na nieodnawialne, których czas regeneracji trwa znacznie dłużej niż tempo ich zużycia, oraz odnawialne, które przy odpowiednio zbilansowanym wykorzystaniu możemy eksploatować niemal wiecznie. Potrzeba zastąpienia surowców nieodnawialnych surowcami odnawialnymi stanowi jedno z najważniejszych wyzwań dzisiejszego świata. Z tego powodu powstaje coraz więcej prac skupiających się na wykorzystaniu surowców odnawialnych do otrzymania dóbr produkowanych do tej pory w sposób obciążający środowisko naturalne. Ilustracją tego trendu jest otrzymywanie mleczanów betainianów alkilowych opisane w niniejszej pracy, przy którym używa się m.in. betainy – odpadu powstającego podczas produkcji cukru z buraków cukrowych i kwasu mlekowego – powstającego w wyniku fermentacji mlekowej.

Estrokwaty amoniowe to podgrupa czwartorzędowych soli amoniowych. Tym, co wyróżnia je na tle pozostałych związków z tej grupy, jest obecność wiązania estrowego w strukturze kationu. Sam kation amoniowy zbudowany jest z dodatnio naładowanego atomu azotu, do którego przyłączone są wiązaniami kowalencyjnymi cztery podstawniki organiczne. Atom azotu charakteryzuje się hybrydyzacją sp3, a fragment cząsteczki w okolicy ładunku dodatniego przyjmuje kształt tetraedru. Przy jednym z podstawników atomu azotu znajduje się wspomniane wcześniej wiązanie estrowe [1]. Obecność grupy estrowej sprawia, że związki te znacznie łatwiej ulegają rozkładowi przez mikroorganizmy niż analogiczne sole nieposiadające wspomnianej struktury [2]. Wspomniana właściwość bardzo dobrze realizuje zasadę zielonej chemii dotyczącą projektowania związków o analogicznych właściwościach, różniących się biodegradowalnością. Ładunek dodatni kationu w estrokwatach jest równoważony przez anion. Zazwyczaj anionem jest powstały w reakcji syntezy soli anion halogenowy. Dzięki takiej budowie estrokwaty amoniowe mogą posiadać bardzo zróżnicowane właściwości zależne m.in. od rodzaju anionu oraz przyłączonych do azotu podstawników. Związki te można w prosty sposób modyfikować, dobierając odpowiedni anion w reakcji wymiany lub podstawniki organiczne przy azocie i wiązaniu estrowym w reakcji alkilowania.

METODYKA PROWADZENIA BADAŃ

Użyte reagenty i odczynniki

Bromki betainianów alkilowych (etylu, heksylu, decylu, tetradecylu i oktadecylu) zostały otrzymane w reakcji *O*-alkilowania betainy (99%, Sigma Aldrich) przy użyciu bromków alkilowych (99%, Sigma Aldrich) w acetonitrylu (>99%, Avantor Performance Materials Poland) zgodnie z metodyką opisaną w literaturze [3]. Ponadto wykorzystano: mleczan potasu (>99%, Wydział Technologii Chemicznej PP), aceton (>99%, Avantor Performance Materials Poland), acetonitryl (>99%, Avantor Performance Materials

Poland), chloroform (>99%, Avantor Performance Materials Poland), dimetylosulfotlenek (DMSO, >99%, Avantor Performance Materials Poland), heksan (>99%, Avantor Performance Materials Poland), izopropanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), metanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), octan etylu (>99%, Avantor Performance Materials Poland), toluen (>99%, Avantor Performance Materials Poland), wodę destylowaną (przewodnictwo <2 mS/m, Wydział Technologii Chemicznej PP).

Metodyka prowadzenia syntez

Produkty otrzymano metodą wymiany jonowej przeprowadzonej w stosunku stechiometrycznym w metanolu pomiędzy odpowiednimi bromkami betainianów alkilowych a mleczanem potasu. Wymiany prowadzono w czasie 5 min w temperaturze 40°C, w wyniku czego wypadł osad soli nieorganicznej, który odsączono. Następnie z przesączu odparowywano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej, po czym pozostałość ługowano izopropanolem w celu wytrącenia reszty soli nieorganicznych, które odsączono, a przesącz ponownie zatężano na wyparce próżniowej w celu otrzymania surowego produktu. Następnie pozostałość suszono w warunkach obniżonego ciśnienia (0,2 mbar) w ciągu 4 h.

Analiza UV

Dla opisywanych związków wykonano pomiar absorbcji promieniowania UV. Analiza została przeprowadzana za pomocą spektrofotometru firmy Rayleigh (model UV-1601). Pomiar prowadzono w zakresie fal o długości od 200 do 400 nm. Próbki badanego związku rozpuszczono w metanolu. Czysty metanol wykorzystano jako standard odniesienia. Otrzymane roztwory umieszczono w kuwecie kwarcowej o drodze optycznej 1 cm i wykonano pomiar. Po zaobserwowaniu absorpcji przy zadanej długości fal dokonano rozcieńczenia próbek, tak by wartość absorbancji mieściła się w okolicy 1.

Analiza FT-IR

W celu potwierdzenia obecności grup funkcyjnych charakterystycznych dla badanych związków zmierzono absorbcje w podczerwieni. Badanie zostało wykonane na reaktorze półautomatycznym EasyMax 102 firmy Mettler Toledo za pomocą przystawki ReactIR iC15 z detektorem MCT wyposażonym w sondę 9,5 mm AgX z diamentową soczewką. Pomiar przeprowadzono w zakresie liczby falowej od 650 cm⁻¹ do 3000 cm⁻¹ z rozdzielczością 8 cm⁻¹. Próbki 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 Naukowej na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu. Badanie przeprowadzono zarówno dla atomów węgla (¹³C NMR), jak i dla atomów wodoru (¹H NMR). Pomiar wykonano za pomocą spektrometru Varian model XL 300 o częstotliwości generowania 300 MHz dla widma protonowego oraz 75 MHz dla widma węglowego. Próbki związków rozpuszczono w deuterowanym metanolu. Rolę wzorca wewnętrznego pełnił tetrametylosilan.

Pomiar temperatury topnienia

Dla związków w postaci ciała stałego wyznaczono temperaturę topnienia za pomocą aparatu kapilarnego Mettler Toledo Melting Point System MP 90. Próbki badanej substancji umieszczono w aparacie, a następnie ogrzewano. Szybkość ogrzewania próbki wynosiła 2°C min⁻¹. Wartość mierzonej temperatury podano z dokładnością ± 1°C. Temperaturę topnienia wyznaczono, mierząc zmianę przepuszczalności światła przez próbkę w trakcie ogrzewania związku. Zmiana transparentności była rejestrowana przez diodę światłoczułą, co pozwoliło na wyeliminowanie błędów spowodowanych czynnikiem ludzkim.

Badanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność opisywanych związków zbadano za pomocą metody zaproponowanej przez A. I. Vogla [4]. W tym celu wybrane rozpuszczalniki uporządkowano zgodnie z malejącą polarnością. Polarność określono według skali Snydera [5]: 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 0,10 g badanej substancji. W kolejnym etapie do każdej fiolki dodano 1 cm³ wybranego rozpuszczalnika i wytrząsano w ciągu 30 s. W przypadku gdy związek się nie rozpuścił, próbkę ogrzewano do 30°C. Jeżeli próbka wciąż się nie rozpuściła, dodawano dodatkowe 2 cm³ rozpuszczalnika i ponownie wytrząsano przez 30 s. Związek, który rozpuścił się w 1 cm³, uznawano za dobrze rozpuszczalny. Związek, który rozpuścił się w 3 cm³ rozpuszczalnika, uznawano za trudno rozpuszczalny. Związek, który nie rozpuścił w żadnym etapie. uznawano za nierozpuszczalny.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Synteza

Bromki betainianów alkilowych (**S1–S5**) otrzymano zgodnie z literaturą [3] w reakcji O-alkilowania betainy odpowiednimi bromkami alkilowymi w acetonitrylu (rys. 1). Reakcje przebiegły z wydajnością 90–95%. Otrzymane sole posłużyły do syntezy mleczanów betainianów alkilowych (**1–5**) w wyniku reakcji metatezy z mleczanem potasu (**S6**) w metanolu (rys. 1) w podwyższonej temperaturze. Wszystkie produkty otrzymano z wysoką wydajnością w zakresie 98–99%.

Krok 1: O-alkilowanie (S1-S5)



Rys. 1. Schemat syntezy bromków i mleczanów betainianów alkilowych

Analiza spektralna

Analiza UV

Opisywane estrokwaty na bazie betainy i kwasu mlekowego posiadają w swojej strukturze dwie grupy karbonylowe. Jedna pochodzi od zdeprotonowanej grupy karboksylowej w anionie mleczanowym, druga od grupy estrowej w kationie betainianu. Grupa karbonylowa zawiera tlen połączony z węglem wiązaniem wielokrotnym. Elektrony tworzące te wiązanie są w stanie absorbować światło UV. Ponadto na atomach tlenu znajdują się wolne pary elektronowe, które również mogą uczestniczyć w pochłanianiu promieniowania z wspomnianego zakresu. Na podstawie powyższej teorii postanowiono przeprowadzić pomiar absorbcji w świetle UV. W zadanym zakresie długości fal odnotowano jedno maksimum absorbcji. Maksimum zaobserwowano u wszystkich badanych estrokwatów oraz w widmie mleczanu potasu. Wspomniane maksimum zlokalizowano w okolicach 202 nm. Jego lokalizacja sugeruje, że jest to pasmo R pochodzące od przejścia n $\rightarrow \pi^*$ z udziałem pary elektronowej tlenu. Pomiar absorpcji światła UV wykonano również dla substratów. Na podstawie powyższej obserwacji można wnioskować, że wspomniany sygnał pochodzi od grupy karbonylowej. Z przeprowadzonej analizy wynika, że sygnał pochodzący od grupy karboksylowej oraz estrowej występuje niemal w tym samym miejscu.

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że estrokwaty betainy z anionem bromkowym charakteryzują się ponad dwukrotnie wyższym molowym współczynnikiem absorpcji niż opisywane estrokwaty z anionem mleczanowym. Wykazano również, że mleczan potasu ma niemal ośmiokrotnie niższy molowy współczynnik absorbcji niż mleczany estrów betainy. Na podstawie powyższych obliczeń można wnioskować, że anion mleczanowy obniża molowy współczynnik absorbcji w podanym zakresie. Wywiera on więc efekt hipochromowy. Wyniki analizy oraz przeprowadzonych obliczeń przedstawiono w tabelach 1 oraz 2. Przykładowe widmo otrzymane dla mleczanu betainianu etylu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Widmo absorbcji w ultrafiolecie mleczanu betainianu etylu

Tabela 1. W	vniki r	omiaru a	absorbcii v	w ultrafio	lecie bada	nvch	prekursorów	estrokwatów
	, r					,	p. c. c. c . c	

Nr	Związek	Stężenie [mol·dm ⁻³]	Długość fali [nm]	Absorbancja [–]	Molowy współczynnik absorpcji [dm³·mol ⁻¹ · cm ⁻¹]
S1	[Bet-C ₂][Br]	0,68.10-3	203	1,3591	2003
S2	[Bet-C ₆][Br]	0,63.10-3	203	1,3858	2212
S3	[Bet-C ₁₀][Br]	0,55.10-3	204	1,3690	2479
S4	[Bet-C ₁₄][Br]	0,41·10 ⁻³	203	1,0757	2649
S5	[Bet-C ₁₈][Br]	0,38.10-3	203	0,9984	2643
S6	[K][Lac]	1,43.10-3	206	0,1516	106

Nr	Związek	Stężenie [mol∙dm³]	Długość fali [nm]	Absorbancja [⁻]	Molowy współczynnik absorpcji [dm³·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
1	[Bet-C ₂][Lac]	1,17·10 ⁻³	202	1,0230	874
2	[Bet-C ₆][Lac]	0,91·10 ⁻³	202	0,9913	1089
3	[Bet-C ₁₀][Lac]	0,79·10 ⁻³	201	0,7301	921
4	[Bet-C ₁₄][Lac]	1,17·10 ⁻³	202	0,9362	803
5	[Bet-C ₁₈][Lac]	1,0.10-3	202	0,9362	739

Tabela 2. Wyniki pomiaru absorbcji w ultrafiolecie badanych estrokwatów

Analiza FT-IR

Zgodnie z procedurą opisaną wcześniej wykonano pomiary absorbcji w podczerwieni zarówno użytych substratów, jak i produktów. Następnie poszczególnym maksimom absorpcji przypisano odpowiednie grupy funkcyjne absorbujące promieniowanie z danego zakresu.

Na rysunku 3 porównano widma prekursorów (mleczanu potasu oraz estrokwatów z anionem bromkowym). Sygnały zestawiono w tabeli 3. Na wspomnianym zestawieniu wyraźnie widać, które sygnały pochodzą od anionu (np. pik 14), a które od grupy estrowej (sygnał nr 15). Porównując widma, można zauważyć, że część sygnałów została wzmocniona (np. sygnał nr 6), a część ukryta pod sygnałami o mocniejszej absorbancji.

Na rysunkach 4–8 przedstawiono widma opisywanych estrokwatów na bazie betainy i kwasu mlekowego, a w tabelach 4–8 zestawiono wszystkie zaobserwowane sygnały. Pomiary potwierdziły obecność charakterystycznych grup funkcyjnych w strukturze opisywanych związków. Między 1260 a 1200 cm⁻¹ rozpoznano dwa sygnały charakterystyczne dla asymetrycznych drgań między atomami węgla a czwartorzędowym atomem azotu. W okolicach 1750 cm rozpoznano wyraźny sygnał, który pochodzi od podwójnego wiązania węgiel–tlen w grupie estrowej. Struktury te są charakterystyczne dla kationu betainianowego. Silny sygnał w okolicy 1600 cm⁻¹ pochodzi od podwójnego wiązania węgiel–tlen w grupie karboksylowej anionu mleczanowego.

Na rysunku 9 porównano mleczan betainy z podstawnikiem etylowym oraz mleczan betainy z podstawnikiem oktadecylowym. Można na nim zaobserwować wzrost intensywności sygnałów w okolicy 3000 cm⁻¹. Sygnały te pochodzą od drgań rozciągających pomiędzy wodorem a węglem grup alkilowych. Wartość sygnałów rośnie wraz ze wzrostem długości podstawnika węglowego przy wiązaniu estrowym.



Rys. 3. Zestawienie widm absorbcji w podczerwieni mleczanu potasu (czerwony) oraz bromku betainianu etylu (różowy)

Pozycja pozostałych sygnałów nieznacznie się zmienia, co jest obserwacją zgodną z teorią i potwierdza prawidłową strukturę opisywanych związków.

Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
1	719	C-Ηα	9	1205	C-Νγ
2	773	C-Ηα	10	1256	C-O-C
3	845	C-Hơ	11	1342	C- Hα
4	914	C-Νγ	12	1401	C-Hσ
5	960	C-Νγ	13	1475	C-Hσ
6	1032	C-Cγ	14	1608	C=Oγ
7	1086	C-Cγ	15	1751	C=Oγ
8	1131	C-0			

Tabela 3. Analiza widma absorbcji w podczerwieni mleczanu potasu oraz bromku betainianu etylu

 $\alpha-drgania$ kołyszące, $\sigma-drgania zginające, <math display="inline">\gamma-drgania$ rozciągające



Rys. 4. Widmo absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu etylu

Tabala / Analiza	تمطيبهم ملمه مسامني			الام بيجر مثمان مالام ما	
Tabela 4. Analiza	widma absorbcj	i w poaczerwieni	mieczanu	betainianu et	.yiu

Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
1	713	C-Hα	9	1211	C-Nγ
2	770	C-Ηα	10	1259	C-O-C
3	847	C-Hσ	11	1343	C- Ηα
4	933	C-Νγ	12	1391	C-Hσ
5	957	C-Νγ	13	1458	C-Hσ
6	1030	C-Cγ	14	1605	C=Oγ
7	1089	C-Cγ	15	1744	C=Oγ
8	1129	C-0	16	2971	C-Hγ

 α – drgania kołyszące, σ – drgania zginające, γ – drgania rozciągające



Rys. 5. Widmo absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu heksylu

Tabela 5. Analiza widma	absorbcji w pod	dczerwieni mleczanu	betainianu heksylu

Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
1	723	C-Ηα	10	1258	C-O-C
2	773	C-Ηα	11	1342	C- Ηα
3	848	C-Hơ	12	1407	C-Hσ
4	963	C-Νγ	13	1459	C-Hσ
5	979	C-Νγ	14	1601	C=Oγ
6	1035	C-Cγ	15	1746	C=Oγ
7	1087	C-Cγ	16	2862	C-Hγ
8	1127	C-0	17	2935	C-Hγ
9	1208	C-Νγ			

 $\alpha-drgania$ kołyszące, $\sigma-drgania$ zginające, $\gamma-drgania$ rozciągające



Rys. 6. Widmo absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu decylu

Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
1	721	C-Ηα	10	1258	C-O-C
2	774	C-Ηα	11	1344	C- Hα
3	846	C-Hơ	12	1409	C-Hσ
4	925	C-Νγ	13	1460	C-Hσ
5	958	C-Νγ	14	1604	C=Oγ
6	1032	C-Cγ	15	1750	C=Oγ
7	1088	C-Cγ	16	2857	C-Hγ
8	1129	C-0	17	2930	C-Hγ
9	1207	C-Ny			

Tabela 6. Analiza widma absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu decylu

 α – drgania kołyszące, σ – drgania zginające, γ – drgania rozciągające



Rys. 7. Widmo absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu tetradecylu

Tabela 7. Analiza widma absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu tetradecylu

Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
1	719	C-Ηα	10	1256	C-O-C
2	775	C-Ηα	11	1342	C- Ηα
3	845	C-Hơ	12	1407	C-Hσ
4	912	C-Νγ	13	1459	C-Hσ
5	960	C-Νγ	14	1607	C=Oγ
6	1034	C-Cγ	15	1751	C=Oγ
7	1088	C-Cγ	16	2852	C-Hγ
8	1130	C-0	17	2919	C-Hγ
9	1209	C-Νγ			

 α – drgania kołyszące, σ – drgania zginające, γ – drgania rozciągające



Rys. 8. Widmo absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu oktadecylu

Tabela 8.	Analiz	a widn	na a	bsorbcji w	/ ро	dc	zer	wien	i mlecz	anu beta	ainia	nu	oktad	ecyl	U
				1											1

Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania	Nr	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgania
1	719	C-Ηα	10	1256	C-O-C
2	773	C-Ηα	11	1342	C- Hα
3	845	C-Hσ	12	1401	C-Hσ
4	914	C-Νγ	13	1475	C-Hσ
5	960	C-Νγ	14	1608	C=Oγ
6	1032	C-Cγ	15	1751	C=Oγ
7	1086	C-Cγ	16	2852	C-Hγ
8	1131	C-0	17	2919	C-Hγ
9	1205	C-Νγ			

 α – drgania kołyszące, σ – drgania zginające, γ – drgania rozciągające



Rys. 9. Zestawienie widm absorbcji w podczerwieni mleczanu betainianu etylu (niebieski) oraz bromku betainianu oktadecylu (czerwony)

Analiza NMR

Struktury opisywanych estrokwatów potwierdziło badanie techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Na otrzymanych widmach rozpoznano sygnały charakterystyczne dla badanych związków. Na postawie wartości przesunięć chemicznych w tabelach 9, 11, 13, 15 i 17 przyporządkowano sygnały odpowiednim grupom wodorów, natomiast w tabelach 10, 12, 14, 16 i 18 odpowiednim atomom węgla. Intensywność sygnałów na widmie 13C NMR jest w dużym przybliżeniu proporcjonalna do ilości węgli, od których pochodzi sygnał. Integracja oraz krotność sygnałów w widmach ¹H NMR również potwierdziły struktury badanych związków. Wraz ze wzrostem długości podstawnika przy wiązaniu estrowym wzrasta intensywność sygnałów pochodzących od grup alkilowych. Na wszystkich widmach jest intensywny sygnał pochodzący od grup metylowych przy atomie azotu.



Rys. 10. Numeracja grup wodorowych w strukturze mleczanu betainianu etylu

Grupa wodorów	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Integracja	Krotność
8	1,15	3	triplet
1	1,32–1,34	3	multiplet
3–5	3,36	9	singlet
2	4,00–4,02	1	multiplet
7	4,25	2	triplet
6	4,46	2	singlet

Tabela 9. Analiza widm ¹H NMR dla mleczanu betainianu etylu



Rys. 11. Numeracja atomów węgla w strukturze mleczanu betainianu etylu

Tabela 10. Analiza widm ¹³C NMR mleczanu betainianu etylu

Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]
10	14,4	9	64,7
1	21,7	2	69,2
4–6	54,6	8	168,9
7	63,7	3	181,6



Rys. 12. Numeracja grup wodorowych w strukturze mleczanu betainianu heksylu

		-	
Grupa wodorów	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Integracja	Krotność
12	0,91	3	triplet
11	1,14–1,16	2	multiplet
1,9–10	1,32–1,35	6	multiplet
8	1,68	2	kwartet
3–5	3,37	9	singlet
2	4,03–4,05	1	multiplet
7	4,25	2	triplet
6	4,46	2	singlet

Tabela 11. Analiza widm ¹H NMR mleczanu betainianu heksylu



Rys. 13. Numeracja atomów węgla w strukturze mleczanu betainianu heksylu

Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]
14	14,5	4-6	54,7
1	21,7	7	63,1
13	23,7	9	67,7
11	26,7	2	69,1
10	29,5	8	166,3
12	33,8	3	181,3

Tabela 12. Analiza widm ¹³C NMR mleczanu betainianu heksylu



Rys. 14. Numeracja grup wodorowych w strukturze mleczanu betainianu decylu

Grupa wodorów	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Integracja	Krotność
16	0,89	3	triplet
15	1,14–1,15	2	multiplet
1,9–14	1,31–1,33	14	multiplet
8	1,68	2	kwartet
3–5	3,35	9	singlet
2	4,02	1	kwartet
7	4,25	2	triplet
6	4,44	2	singlet

Tabela 13. Analiza widm ¹H NMR mleczanu betainianu decylu



Rys. 15. Numeracja atomów węgla w strukturze mleczanu betainianu decylu

Przesunięcie chemiczne [ppm]	Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]
14,6	15	33,2
21,7	16	33,8
23,9	4-6	54,7
25,5	7	63,1
27,1	9	67,7
29,4	2	69,2
30,6	8	166,3
30,8	3	181,5
	Przesunięcie chemiczne [ppm] 14,6 21,7 23,9 25,5 27,1 29,4 30,6 30,8	Przesunięcie chemiczne [ppm] Atom węgla 14,6 15 21,7 16 23,9 4–6 25,5 7 27,1 9 29,4 2 30,6 8 30,8 3

Tabela 14. Analiza widm ¹³C NMR mleczanu betainianu decylu



Rys. 16. Numeracja grup wodorowych w strukturze mleczanu betainianu tetradecylu

Tabela 15. Analiza widm ¹H NMR mleczanu betainianu tetradecylu

Grupa wodorów	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Integracja	Krotność
20	0,89	3	triplet
19	1,14–1,15	2	multiplet
2,9–18	1,28–1,32	22	multiplet
8	1,66	2	kwartet
3–5	3,34	9	singlet
1	3,99	1	kwartet
7	4,24	2	triplet
6	4,43	2	singlet



Rys. 17. Numeracja atomów węgla w strukturze mleczanu betainianu tetradecylu

Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]
22	14,6	14–18	30,4–30,8
3	21,7	20	33,8
21	23,8	4–6	54,6
13	25,4	7	64,2
11	26,9	9	67,6
10	29,5	2	69,3
19	30,4	8	166,2
12	30,6	1	181,8

Tabela 16. Analiza widm 13C NMR mleczanu betainianu tetradecylu



Rys. 18. Numeracja grup wodorowych w strukturze mleczanu betainianu oktadecylu

Tabela 17. Analiza widm ¹ ł	H NMR mleczanu	betainianu	oktadecylu	J
--	----------------	------------	------------	---

Grupa wodorów	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Integracja	Krotność
24	0,90	3	triplet
23	1,14–1,15	2	multiplet
2,9–22	1,28–1,32	30	multiplet
8	1,69	2	kwartet
3–5	3,35	9	singlet
1	4,00	1	kwartet
7	4,24	2	triplet
6	4,42	2	singlet



Rys. 19. Numeracja atomów węgla w strukturze mleczanu betainianu oktadecylu

Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]	Atom węgla	Przesunięcie chemiczne [ppm]
26	14,7	10	30,6	7	64,8
3	21,8	12, 23	30,8–30,9	9	67,7
25	23,9	14–22	31,0	2	69,4
13	25,5	24	33,2	8	166,2
11	26,8	4–6	54,7	1	181,8

Tabela 18. Analiza widm ¹³C NMR mleczanu betainianu oktadecylu

Właściwości fizyczne

Opisywane estrokwaty różnią się długością podstawników węglowych przy wiązaniu estrowym, co ma wpływ na właściwości fizyczne badanych związków. Mleczany betainianu z podstawnikiem etylowym, heksylowym i decylowym w temperaturze pokojowej są mazistymi cieczami o białej barwie. Wspomniane ciecze silnie przylegają do pionowych, szklanych powierzchni. Powyższa obserwacja może być spowodowana obecnością grup funkcyjnych (np. hydroksylowej) zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych, które wpływają na potencjalnie wysoką lepkość związku. Mleczany betainianu z podstawnikiem tetradecylowym i oktadecylowym są ciałami stałymi o konsystencji wosku. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej wzrasta energia wymagana do zaburzenia uporządkowania charakterystycznego dla ciał stałych, co tłumaczy powyższą obserwację.

Dla związków w postaci ciała stałego wyznaczono temperatury topnienia i zaobserwowano, że wszystkie opisywane estrokwaty mają temperatury topnienia poniżej 100°C (tabela 19). W efekcie wszystkie badane związki możemy zaliczyć do grupy cieczy jonowych. Ponadto związki występujące w postaci cieczy w temperaturze pokojowej możemy zaliczyć do niskotemperaturowych cieczy jonowych.

Nr	Związek	Masa molowa [g/mol]	Stan skupienia	Temperatura topnienia [°C]
1	[Bet-C ₂][Lac]	235	ciecz	_
2	[Bet-C ₆][Lac]	291	ciecz	_
3	[Bet-C ₁₀][Lac]	347	ciecz	-
4	[Bet-C ₁₄][Lac]	403	ciało stałe	72–75
5	[Bet-C ₁₈][Lac]	459	ciało stałe	74–76

Tabela 19. Wybrane właściwości fizyczne badanych estrokwatów

W ostatnim etapie badań określono rozpuszczalność opisywanych estrokwatów, a wyniki przedstawiono w tabeli 20. Estrokwaty zawierające do 14 węgli w podstawniku przy wiązaniu estrowym dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych takich jak woda, DMSO i metanol. Należy zauważyć, że anion mleczanowy posiada w swojej strukturze grupę hydroksylową zwiększającą hydrofilowy charakter związków. W ten sposób można tłumaczyć zaobserwowaną dobrą rozpuszczalność produktów w rozpuszczalnikach polarnych. Estrokwaty zawierające podstawnik alkilowy dłuższy niż 10 węgli dobrze rozpuszczają się w chloroformie. W ten sposób uwidacznia się tu niepolarny charakter grupy alkilowej. Powyższe obserwacje sugerują, że polarnością i rozpuszczalnością opisywanych związków można sterować, dobierając odpowiednią długość łańcucha alkilowego przy wiązaniu estrowym. Ponadto zauważono, że wytrząsane roztwory estrokwatów zawierających co najmniej 10 węgli w podstawniku alkilowym intensywnie się pienią, czego nie zaobserwowano przypadku pozostałych próbek. Na podstawie powyższej obserwacji można wysnuć hipotezę, że wspomniane związki charakteryzuje działanie powierzchniowo czynne, jednak wymaga to potwierdzenia dodatkowymi badaniami.

Pomiar rozpuszczalności wykonano również dla wykorzystanych substratów. Wyniki powyższego doświadczenia przedstawiono w tabeli 21. Porównując wyniki, możemy zauważyć, że bromki betainianów alkilowych rozpuszczają się w znacznie większym spektrum rozpuszczalników niż analogiczne mleczany betainianów alkilowych. Zaobserwowano również, że mleczan potasu nie rozpuszcza się w chloroformie, natomiast mleczany betainianów z podstawnikiem alkilowym zawierającym przynajmniej 10 węgli w kationie rozpuszczają się w nim dobrze. Na podstawie powyższej obserwacji można założyć, że wspomniane wyżej estry betainy są w stanie przenosić anion mleczanowy z fazy nieorganicznej do fazy organicznej. Konieczne są jednak dodatkowe badania, aby stwierdzić, czy opisane związki są potencjalnymi katalizatorami w katalizie przeniesienia międzyfazowego.

Badany związek	Woda	Metanol	Dimetylosulfotlenek	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan metylu	Chloroform	Toluen	Heksan
1	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
2	+	+	+	-	-	+/-	-	+/-	-	-
3	+	+	+	-	-	+/-	-	+	+/-	-
4	+/-	+	+	-	-	+/-	-	+	+/-	-
5	_	+	_	_	_	+/-	_	+	+/-	-

Tabela 20. Rozpuszczalność badanych estrokwatów

Związek: + dobrze rozpuszczalny; +/- trudno rozpuszczalny; - nierozpuszczalny

Tabala 21 Daa	mune and look d		h a d a m v a h			امصحبط محتمد	
Iadela / I Rdz	DUSZCZAIDOSC	DIEKUISOIOW	nadanyen	I estrokwatow	Zawieralacvcr	тапіон ргонтк	() W W
	postclamosc	prenorsorom	Sadanyen	i coti on matom	zamerającyci		,

Badany związek	Woda	Metanol	Dimetylosulfotlenek	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan metylu	Chloroform	Toluen	Heksan
S1	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-
S2	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
S3	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-
S4	+	+	+	+	+/-	+	-	+	-	-
S5	+/-	+	+/-	+/-	-	+/-	-	+	-	-
S6	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-

Związek: + dobrze rozpuszczalny; +/- trudno rozpuszczalny; - nierozpuszczalny

PODSUMOWANIE

- 1. Analiza absorbcji w świetle UV w zakresie 200–400 nm wykazała, że badane estrokwaty mają jedno maksimum absorbcji. Maksimum leży w okolicy 202 nm, a sygnał pochodzi od grupy karbonylowej.
- 2. Badane substraty również absorbują fale elektromagnetyczne w okolicy 202 nm. Mleczany estrów betainy mają niższy molowy współczynnik absorbcji niż analogiczne bromki.
- Analiza absorbcji w podczerwieni potwierdziła obecność grupy amoniowej, karboksylowej oraz estrowej. Porównując widma badanych estrokwatów, zaobserwowano rosnący sygnał w miarę wzrostu łańcucha w grupie alkilowej. Zestawienie widm prekursorów i badanych estrokwatów pozwoliło określić, które sygnały pochodzą od anionu, a które od kationu.
- 4. Analiza NMR potwierdziła przewidywaną strukturę badanych związków. Na widmach widoczny jest wzrost ilości i intensywności sygnałów pochodzących od grup alkilowych wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego.
- 5. Mleczany betainianów alkilowych z podstawnikami etylowym, heksylowym i decylowym są mazistymi cieczami, a produkty z podstawnikami tetradecylowym i oktadecylowym są ciałami stałymi.
- 6. Wszystkie badane estrokwaty topią się poniżej 100°C, dlatego należą do grupy cieczy jonowych.
- 7. Esterquaty z podstawnikiem etylowym, heksylowym i decylowym dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych. Wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego rośnie ich charakter hydrofobowy. Wszystkie badane związki dobrze rozpuszczają się w metanolu.
- 8. Mleczany betainianów alkilowych oraz bromki betainianów alkilowych różnią się rozpuszczalnością.

PODZIĘKOWANIA

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

LITERATURA

- [1] Mishra S., Tyagi V.K. Esterquats: the novel class of cationic fabric softeners. J. Oleo Sci. 2007, 56, 269–276.
- [2] Giolando S.T., Rapaport R.A., Larson R.J., Federle T.W., Stalmans M., Masscheleyn P. Environmental fate and effects of DEEDMAC: a new rapidly biodegradable cationic surfactant for use in fabric conditioners. Chemosphere. 1995, 30, 1067–1083.
- [3] 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.
- [4] Vogel A.I., Furniss B.S. Vogel's textbook of practical organic chemistry. Longman, 1984.
- [5] Snyder L.R. Classification of the solvent properties of common liquids. J. Chromatogr. A 1974, 92, 223–230.

OCENA WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNYCH EKSTRAKTÓW ALKOHOLOWYCH Z LIŚCI OLIWKI EUROPEJSKIEJ

Oliwia TOMALA¹, Patrycja FALBA¹, Oliwia SKATULSKA¹, Łukasz KUCHARSKI², Anna NOWAK², Adam KLIMOWICZ²

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

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

WSTĘP

Przyjmuje się, że pierwsze drzewa oliwki europejskiej pojawiły się w Palestynie, Libanie i Syrii. Formy dzikie na skutek selekcji naturalnej rozprzestrzeniły się wokół basenu Morza Śródziemnego. Właściwości użytkowe odkrywane od tysiącleci sprawiły, że forma uprawna *Olea europaea* pojawiła się na wszystkich kontynentach świata. W każdym z tych regionów występują swoiste odmiany oliwki europejskiej, a ich dalszej selekcji sprzyjają intensywne rozmnażanie oraz małe wymagania wobec gleb [1]. Te długowieczne drzewa lubią wysokie temperatury oraz dobrze znoszą braki opadów, dlatego są idealnie przystosowane do klimatu śródziemnomorskiego. Roślina ma wiele zastosowań leczniczych czy gospodarczych, a jej właściwości ekologiczne pozwalają na zaliczenie jej do grupy najlepszych roślin wskaźnikowych. Ze względu na zawartość oleuropeiny (polifenolowy glikozyd irydoidowy), olehydryny i kwasu oleanolowego, które obniżają poziom cholesterolu LDL, doskonale sprawdza się w leczeniu nadciśnienia tętniczego [2]. Ponadto ma właściwości przeciwzapalne oraz przeciwnowotworowe. Jako naturalny antyoksydant znajduje zastosowanie w kosmetologii i dietetyce.

Oliwka europejska jest stosowana jako składnik produktów kosmetycznych do zwalczania oznak starzenia oraz do ogólnej regeneracji skóry. Jej liście są bogate w substancje zaliczane do związków fenolowych, które zwalczają stres oksydacyjny organizmu dzięki zdolności do destrukcji reaktywnych form tlenu (RFT) i blokowania wolnych rodników [3]. Wolnymi rodnikami nazywamy atomy lub czą-steczki z jednym niesparowanym elektronem na powłoce walencyjnej. Są one produkowane w pod-stawowych procesach metabolicznych organizmu. W niskich stężeniach spełniają funkcje fizjologiczne, lecz w wysokich powodują destrukcje komórek [4]. W stanach fizjologicznych wolne rodniki mają duży wpływ na procesy zachodzące w komórce. Regulują podziały komórkowe, różnicowanie oraz apoptozę. Pełnią funkcję przekaźnika wtórnego w licznych szlakach metabolicznych. Biorą udział w transporcie glukozy oraz utlenianiu wielonienasyconych kwasów tłuszczowych. Stanowią inhibitory procesów produkcji białek z grupami tiolowymi oraz mają wpływ na przemiany tlenku azotu. Uwalniane przez limfocyty eliminują patogeny chorobotwórcze.

Za utrzymanie odpowiedniej ilości rodników w organizmie odpowiadają dwa systemy: enzymatyczny i nieenzymatyczny. System enzymatyczny tworzą enzymy takie jak katalaza, peroksydaza i dysmutaza ponadtlenkowa. W systemach nieenzymatycznych główną rolę odgrywają niskocząsteczkowe substancje nazwane antyoksydantami, czyli związki zdolne do dezaktywacji wolnych rodników [4]. W przypadku zaburzonej homeostazy, gdy rodniki tlenowe wytwarzane są w niebezpiecznych ilościach dochodzi do zachwiania równowagi. Rodniki tlenowe wpływają patologicznie na procesy utleniania aminokwasów. Wraz z wiekiem maleje zdolność proteolityczna i dochodzi do gromadzenia uszkodzonych białek w komórkach. Równocześnie przy wysokich stężeniach wolnych rodników zaburzone są procesy oksydacyjne lipidów. Produkty tych procesów mają wpływ np. na przepuszczalność błon biogicznych dla substancji czynnych [4, 5]. Wolne rodniki uszkadzają żywe warstwy komórek naskórka i skóry właściwej. Działają one na błony komórkowe, a także mają negatywny wpływ na materiał genetyczny komórek, przez co przyczyniają się do procesu starzenia skóry [5].

Do związków antyoksydacyjnych zwalczających RFT zawartych w liściach oliwki europejskiej należą flawonoidy, alkohole fenolowe, kwasy fenolowe, witamina E [6]. Celem badań była ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych z liści oliwki europejskiej.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki: 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl (DPPH) oraz kwas 2,2-azyno-bis(etylobenzotiazolino-6-sulfonowy) (ABTS) – oba pochodziły z firmy Sigma Aldrich (USA), odczynnik Folina–Ciocâlteu był produkcji Merck Darmstadt (Niemcy), natomiast metanol, etanol, n-propanol i izopropanol oraz nadsiarczan potasu, wszystkie o czystości cz.d.a. – zakupiono od firmy Chempur (Piekary Śląskie).

Surowiec roślinny został zakupiony od firmy NatVita. Suszone liście oliwki europejskiej zmielono w młynku laboratoryjnym, następnie przechowywano szczelnie zamknięte w temperaturze pokojowej w zaciemnionym miejscu.

Zmielone liście oliwki europejskiej zostały poddane ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami. Wykorzystano surowiec roślinny w stężeniu 5% oraz cztery różne rozpuszczalniki w trzech różnych stężeniach, odpowiednio: metanol (w stężeniach 40%, 70%, 99%), etanol (w stężeniach 40%, 70%, 96%), n-propanol (w stężeniach 40%, 70%, 99%) oraz izopropanol (w stężeniach 40%, 70%, 99%). Czas trwania ekstrakcji w łaźni ultradźwiękowej wynosił 15, 30 lub 60 min. Otrzymane ekstrakty przesączono przez sączek z bibuły filtracyjnej, a następnie przelano do szczelnie zamkniętych plastikowych probówek. Określono ich potencjał antyoksydacyjny oraz oznaczono całkowitą zawartość polifenoli.

Metoda DPPH pozwala zbadać aktywność przeciwrodnikową. Odczynnik 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl jest stabilnym wolnym rodnikiem. Ma niesparowany wolny elektron na powłoce walencyjnej atomu tworzącego mostek azotowy. Cząsteczka nie tworzy dimerów [7]. W badaniu zastosowano alkoholowe roztwory o ciemnofioletowej/purpurowej barwie z maksimum absorbancji przy długości fali 515–517 nm. W wyniku reakcji z antyoksydantami zawartymi w badanych ekstraktach barwa odczynnika ulega zmianie – stopniowo odbarwia się do jasnożółtego. Metoda DPPH jest szybka i dokładna [8].

Badania zostały przeprowadzone z użyciem spektrofotometru Spectroquant Pharo 300 (Merck). Etanolowy roztwór DPPH otrzymany w wyniku rozpuszczenia 0,012 g odczynnika w 100 ml 96-procentowego (v/v) etanolu rozcieńczano 70-procentowym etanolem tak, by w kuwecie o grubości 1 cm przy $\lambda = 517$ nm absorbancja wynosiła 1,00 ± 0,02 [9, 10]. Do 2500 µl tak otrzymanego roztworu roboczego dodano 132 µl badanego ekstraktu. Czas inkubacji wynosił 10 min [11]. Metoda ABTS z wykorzystaniem kationorodnika ABTS•* (2,2'-azynobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) diamonowy) pozwala na pomiar całkowitej aktywności antyoksydacyjnej. Rodnik otrzymuje się w wyniku reakcji chemicznej tego związku np. z nadsiarczanem potasu. Do badań sporządzono 7 mM roztwór ABTS w 2,45 mM roztworze nadsiarczanu potasu. Odczynnik jest w pełni stabilny po upływie minimum 6 h. Maksimum absorbancji wykazuje przy długościach fal: 417, 645, 734 i 815 nm. Odczynnik charakteryzuje się niebieskozieloną barwą, w czasie reakcji jej intensywność zmienia się wprost proporcjonalnie do aktywności antyoksydacyjnej badanego ekstraktu [8, 9]. Do badań otrzymany roztwór ABTS rozcieńczano 50-procentowym metanolem, aby w kuwecie o grubości 1 cm przy $\lambda = 734$ nm absorbancja wynosiła 1,00 ± 0,02. 2500 µl otrzymanego roztworu roboczego wymieszano z 25 µl próbki badanej. Po inkubacji trwającej 6 min dokonano pomiaru spektrofotometrycznego przy długości fali 734 nm [10].

Metoda Folina–Ciocâlteu pozwala na określenie całkowitej zawartości polifenoli w badanych ekstraktach. Wykorzystuje ona odwracalną reakcję redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V), który wchodzi w skład odczynnika Folina–Ciocâlteu. W środowisku zasadowym w obecności polifenoli dany odczynnik zmienia barwę na niebieską. Krzywą kalibracyjną przygotowano na podstawie absorbancji próbek wzorcowych przy długości fali 750 nm, stosując jako wzorzec troloks. Wyniki zarówno dla metody DPPH, ABTS, jak i Folina–Ciocâlteu przedstawiono, wykorzystując wartość równoważnika troloksu (RT) – w mg troloksu/g surowca [12, 13].

WYNIKI

W tabelach 1–3 przedstawiono wyniki pomiarów właściwości przeciwutleniających ekstraktów roślinnych otrzymanych na drodze ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami prowadzonej w czasie 15, 30 lub 60 min, którą oznaczono metodą DPPH. Alkoholowe wyciągi z liści oliwki europejskiej pozyskano przy zastosowaniu: alkoholu etylowego w stężeniach 40%, 70% i 96% (v/v), alkoholu metylowego w stężeniach 40%, 70% i 99,7% (v/v), izopropanolu w stężeniach 40%, 70% i 99,7% (v/v) oraz n-propanolu w stężeniach 40%, 70% i 99,7% (v/v). Zdolności antyoksydacyjne alkoholowych wyciągów pozyskanych z badanego surowca zostały wyrażone w postaci równoważników troloksu (RT) [mg troloksu/g surowca] [12, 13]. Zebrane w tabeli 1 właściwości przeciwutleniające wyciągów z suszonych liści oliwki europejskiej przy ekstrakcji prowadzonej przez 15 min mieściły się w zakresie od 0,48 ± 0,09 do 13,40 ± 0,29 RT. Tabela 2 przedstawia wyniki pomiarów DPPH ekstraktów alkoholowych z suszonych liści oliwki europejskiej otrzymanych po 30 min. Aktywność antyoksydacyjna próbek poddanych 30-minutowej ekstrakcji mieściła się w granicach od 0,29 ± 0,11 do 6,07 ± 0,07 RT. W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów zdolności antyoksydacyjnej badanego surowca, poddanych najdłuższej ekstrakcji (60 min). Kształtowały się one w granicach od 0,11 ± 0,25 do 13,24 ± 0,01 RT.

W tabelach 4–6 zebrano wyniki pomiarów zdolności antyoksydacyjnej alkoholowych wyciągów z liści oliwki europejskiej oznaczonych metodą ABTS, które otrzymano w wyniku ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami, prowadzonej w ciągu 15, 30 lub 60 min. Zamieszczone w tabeli 4 wyniki pomiarów potencjału przeciwutleniającego ocenionego techniką ABTS wyciągów z suszonych liści oliwki europejskiej otrzymanych w wyniku 15-minutowej ekstrakcji wahały się pomiędzy 4,75 ± 0,58 RT a 47,63 ± 0,46 RT.

Metoda DPPH – ultradźwięki 15 min				
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	2,33	0,08		
Etanol 70%	11,81	0,02		
Etanol 96%	10,74	0,17		
Metanol 40%	13,27	0,16		
Metanol 70%	13,40	0,29		
Metanol 99%	11,00	0,04		
Izopropanol 40%	3,37	0,04		
Izopropanol 70%	2,73	0,37		
Izopropanol 99%	0,48	0,09		
n-propanol 40%	1,59	0,04		
n-propanol 70%	2,82	0,13		
n-propanol 99%	6,00	0,15		

Tabela 1. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 15 min oznaczone metodą DPPH i wyrażone jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Metoda DPPH – ultradźwięki 30 min				
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	2,75	0,03		
Etanol 70%	1,90	0,03		
Etanol 96%	2,20	0,16		
Metanol 40%	0,53	0,14		
Metanol 70%	3,56	0,12		
Metanol 99%	6,07	0,07		
Izopropanol 40%	1,81	0,35		
Izopropanol 70%	1,90	0,25		
Izopropanol 99%	2,02	0,13		
n-propanol 40%	0,29	0,11		
n-propanol 70%	1,46	0,35		
n-propanol 99%	1,89	0,03		

Tabela 2. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 30 min oznaczone metodą DPPH i wyrażone jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Tabela 3. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 60 min oznaczone metodą DPPH i wyrażone jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Metoda DPPH – ultradźwięki 60 min				
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	1,48	0,04		
Etanol 70%	5,17	0,21		
Etanol 96%	0,85	0,07		
Metanol 40%	1,48	0,11		
Metanol 70%	2,27	0,14		
Metanol 99%	2,15	0,17		
Izopropanol 40%	5,55	0,02		
Izopropanol 70%	1,67	0,16		
Izopropanol 99%	0,11	0,25		
n-propanol 40%	13,24	0,01		
n-propanol 70%	6,62	0,03		
n-propanol 99%	1,80	0,25		

Tabela 4. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 15 min oznaczone metodą ABTS i wyrażone jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Metoda ABTS – ultradźwięki 15 min				
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	8,44	0,64		
Etanol 70%	15,58	7,76		
Etanol 96%	10,41	0,02		
Metanol 40%	4,75	0,58		
Metanol 70%	19,21	2,34		
Metanol 99%	43,82	1,50		
Izopropanol 40%	20,50	0,71		
Izopropanol 70%	26,77	0,81		
Izopropanol 99%	4,81	0,40		
n-propanol 40%	47,63	0,46		
n-propanol 70%	47,42	1,12		
n-propanol 99%	8,38	2,50		

Metoda ABTS – ultradźwięki 30 min				
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	18,13	0,84		
Etanol 70%	8,11	0,93		
Etanol 96%	10,03	5,47		
Metanol 40%	29,21	0,07		
Metanol 70%	17,64	2,14		
Metanol 99%	17,21	2,95		
Izopropanol 40%	40,28	0,84		
Izopropanol 70%	23,38	1,08		
Izopropanol 99%	21,53	0,14		
n-propanol 40%	18,60	1,06		
n-propanol 70%	14,27	3,89		
n-propanol 99%	9,26	0,15		

Tabela 5. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 30 min oznaczone metodą ABTS i wyrażone jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Tabela 6. Średnie (±SD) właściwości przeciwutleniające wyciągów z liści oliwki europejskiej ekstrahowane przez 60 min oznaczone metodą ABTS i wyrażone jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD
Etanol 40%	14,40	0,02
Etanol 70%	17,50	2,81
Etanol 96%	11,78	0,02
Metanol 40%	11,99	1,74
Metanol 70%	31,95	0,06
Metanol 99%	13,23	2,61
Izopropanol 40%	10,02	1,80
Izopropanol 70%	12,73	0,05
Izopropanol 99%	4,59	0,92
n-propanol 40%	14,19	2,61
n-propanol 70%	20,91	0,07
n-propanol 99%	30,78	0,10

Tabela 5 przedstawia aktywność wyciągów uzyskanych w trakcie 30-minutowej ekstrakcji. Kształtowały się one w zakresie od 8,11 \pm 0,93 RT do 40,28 \pm 0,84 RT. Zebrane w tabeli 6 zdolności antyoksydacyjne alkoholowych wyciągów z surowca ekstrahowanego ultradźwiękami w czasie 60 min mieściły się w granicach od 4,59 \pm 0,92 RT do 31,95 \pm 0,06 RT.

W tabelach 7–9 zebrano wyniki pomiarów całkowitej zawartości polifenoli w ekstraktach alkoholowych z liści oliwki europejskiej oznaczonych metodą Folina–Ciocâlteu. Zebrane w tabeli 7 wyniki pomiarów potencjału antyoksydacyjnego ocenionego metodą F-C wyciągów pozyskanych w czasie 15 min wahały się pomiędzy 5,73 ± 0,28 RT i 14,76 ± 1,02 RT. Tabela 8 przedstawia aktywność wyciągów uzyskanych w trakcie 30-minutowej ekstrakcji. Kształtowały się one w zakresie od 7,49 ± 0,47 RT do 16,08 ± 0,85 RT. Zamieszczone w tabeli 9 zdolności antyoksydacyjne alkoholowych wyciągów z surowca ekstrahowanego ultradźwiękami w czasie 60 min mieściły się w granicach od 10,65 ± 0,65 RT do 18,25 ± 0,42.

Metoda F-C – ultradźwięki 15 min				
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	6,00	0,43		
Etanol 70%	10,24	0,14		
Etanol 96%	11,01	0,84		
Metanol 40%	7,91	1,00		
Metanol 70%	7,42	1,57		
Metanol 99%	7,13	0,34		
Izopropanol 40%	11,30	0,19		
Izopropanol 70%	14,76	1,02		
Izopropanol 99%	4,83	1,40		
n-propanol 40%	8,85	2,08		
n-propanol 70%	5,78	1,17		
n-propanol 99%	5,73	0,28		

Tabela 7. Średnia (±SD) zawartość polifenoli w wyciągach z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 15 min oznaczona metodą F-C, wyrażona jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Tabela 8. Średnia (±SD) zawartość polifenoli w wyciągach z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 30 min oznaczona metodą F-C, wyrażona jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Metoda F-C – ultradźwięki 30 min				
Rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD		
Etanol 40%	7,49	0,47		
Etanol 70%	16,08	0,85		
Etanol 96%	13,11	0,21		
Metanol 40%	11,37	0,50		
Metanol 70%	13,07	11,13		
Metanol 99%	10,43	0,81		
Izopropanol 40%	14,07	0,85		
Izopropanol 70%	19,67	0,38		
Izopropanol 99%	13,42	0,51		
n-propanol 40%	12,24	1,05		
n-propanol 70%	11,94	1,03		
n-propanol 99%	12,22	0,18		

Tabela 9. Średnia (±SD) zawartość polifenoli w wyciągach z liści oliwki europejskiej ekstrahowanych przez 60 min oznaczona metodą F-C, wyrażona jako równoważnik troloksu (mg troloksu/g surowca)

Metoda F-C ultradźwięki 60 min					
rozpuszczalnik	RT [mg troloksu/g surowca]	SD			
Etanol 40%	13,68	0,53			
Etanol 70%	16,28	0,20			
Etanol 96%	16,64	1,04			
Metanol 40%	14,89	0,80			
Metanol 70%	18,25	0,42			
Metanol 99%	14,83	0,04			
Izopropanol 40%	13,99	0,36			
Izopropanol 70%	11,32	0,49			
Izopropanol 99%	10,65	0,65			
n-propanol 40%	15,70	1,68			
n-propanol 70%	16,28	0,53			
n-propanol 99%	14,81	0,70			

DYSKUSJA

Oliwka europejska jest rośliną o cennych właściwościach, z której przetwory są szeroko wykorzystywane. Jednym z istotnych zastosowań jest możliwość wykorzystania jej jako składnika preparatów kosmetycznych. Najczęściej w tym celu stosuje się oliwę z oliwek, tymczasem również inne części rośliny, stanowiące niekiedy materiał odpadowy jak np. liście, mogą być cennym źródłem wartościowych składników korzystnie wpływających np. na skórę ludzi. W piśmiennictwie można spotkać doniesienia na temat wykorzystania ekstraktów z liści oliwki uprawianej w różnych krajach [14, 15, 16]. Autorzy tych badań wykorzystywali różne techniki ekstrakcji i różne rozpuszczalniki. Trudno znaleźć prace porównujące wykorzystanie różnych rozpuszczalników, dlatego postanowiono zbadać aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z liści oliwki europejskiej w czterech niskocząsteczkowych alkoholach o trzech różnych stężeniach. Spośród wyciągów alkoholowych z liści oliwki najwyższą zdolnością antyoksydacyjną oznaczoną metodą DPPH cechowały się wyciągi ekstrahowane w czasie 15 min w 70-procentowym metanolu (13,40 ± 0,29 RT) oraz w 40-procentowym metanolu (13,27 ± 0,16 RT). Najniższy wynik uzyskano dla wyciągu pozyskanego w czasie 60 min w 99-procentowym izopropanolu (0,11 ± 0,25 RT).

Również inni autorzy wykorzystywali metodę DPPH do oceny aktywności ekstraktów alkoholowych z liści oliwki. Khaliq i in. zbadali aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z kilku odmian oliwki rosnących w Pakistanie. Ekstrakty sporządzono w gorącej wodzie, natomiast do oznaczeń wykorzystano m.in. metodę DPPH. Aktywność wyrażona jako IC50 (µg/µl) różniła się pomiędzy poszczególnymi odmianami od 22,5 dla odmiany Leccino do 198 dla odmiany Carotina [15]. Ghasemi i in. badali aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z liści 17 różnych odmian oliwki w 50-procentowym metanolu. Badany materiał pochodził z Iranu. Również aktywność wyciągów z poszczególnych odmian wyrażona jak w poprzednim badaniu jako IC50 µg/µl różniła się znacznie, od ok. 20 (odmiana Gordal) do ponad 95 (odmiana Amphisis) [16]. Podobnie w badaniach przeprowadzonych przez Nicoli i in. obejmujących różne odmiany oliwek występujące we Włoszech stwierdzono zróżnicowane wartości aktywności antyoksydacyjnej oznaczonej metodą DPPH 10-procentowych ekstraktów w 60-procentowym etanolu. Najwyższe wartości wynoszące ok. 30 µmol troloksu/mg DW uzyskano dla odmiany Itrana [14].

Cifá i in. badali zawartość oleuropeiny hamującej zjawiska oksydacyjne metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej oraz oznaczyli całkowitą zawartość fenoli w ekstraktach z liści oliwki. Z przedstawionych badań wynikało, że istotny wpływ na parametry eksploatacyjne miał rodzaj rozpuszczalnika, stosunek ciała stałego do cieczy oraz czas i temperatura. Użytym rozpuszczalnikiem był 70-procentowy (v/v) etanol, a ekstrakcja odbywała się w zoptymalizowanych warunkach – stale monitorowana temperatura, w ciemności. Zawartość oleuropeiny wahała się w zakresie 35,6 ± 1,1 mg/g do 39,2 ± 0,9 mg/g [19]. Lafka i in. również badali potencjał antyoksydacyjny wyciągów z liści oliwek. Najwyższą aktywność przeciwutleniającą uzyskali w etanolu. Czasy ekstrakcji wynosiły od 30 min do 24 h, a najbardziej wydajny okazał się czas 180 min. Ekstrakty metanolowe wykazywały nieco niższe wartości, a ekstrakt n-propanolowy z liści oliwnych miał istotnie niższą aktywność przeciwutleniającą niż ekstrakt izopropanolowy. Najwyższe wartości wynosiły 55,0 ± 1,09 (% inhibicji rodnika). Ekstrakcja miała miejsce w temperaturze 25°C, pH = 2,0 oraz stosunku rozpuszczalnika do próbki 5 : 1 (v/w) [20]. Aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z liści oliwek badali również Cho i in. Metody analizy zastosowane podczas badań to m.in. DPPH, FRAP oraz oznaczenie całkowitej zawartości polifenoli. Najwyższe zawartości oleuropeiny w metodzie HPLC odpowiadały ekstraktom metanolowym w 90- i 70-procentowym rozpuszczalniku, były one równe odpowiednio: $26,10 \pm 0,20$ i $24,92 \pm 1,22$ g/l. Najwyższą zawartość polifenoli wykazały ekstrakty w 90-procentowym (v/v) metanolu i w 90-procentowym (v/v) etanolu równe odpowiednio 232,0 i 230,6 mg kwasu galusowego/100 g [21].

W badaniu własnym w przypadku oceny metodą ABTS badanych wyciągów z suszonych liści oliwki europejskiej najwyższą zdolność antyoksydacyjną wykazano dla wyciągów pozyskanych w czasie 15 min w 40-procentowym n-propanolu (47,63 ± 0,46 RT) oraz w tym samym czasie w 70-procentowym n-propanolu (47,42 ± 1,12 RT). Najniższy wynik stwierdzono w przypadku ekstrakcji prowadzonej przez 60 min w 99-procentowym izopropanolu (4,59 ± 20,92 RT). W przypadku oceny całkowitej zawartości polifenoli metodą Folina–Ciocâlteu najwyższym stężeniem polifenoli odznaczały się ekstrakty w 70-procentowym (v/v) izopropanolu – 19,67 ± 0,38 mg troloksu/g surowca oraz 96-procentowym (v/v) etanolu 16,64 ± 1,04 mg troloksu/g surowca. Wyniki te różnią się od wyników otrzymanych przez Cho i in., gdyż z porównania zawartości polifenoli w odpowiednich rozpuszczalnikach o tym samym stężeniu (70-procentowy etanol i 70-procentowy metanol) wynika, że w badaniach własnych stężenie to wahało się dla tych alkoholi użytych jako ekstrahenty w granicach 10,2–16,3 oraz 7,4–18,2 mg troloksu/g, natomiast w badaniach Cho i in. odpowiednie wartości wynosiły ok. 220 mg kwasu galusowego/100 g [20]. Obserwowane różnice mogą być spowodowane m.in. zastosowaniem innej techniki ekstrakcji (Cho i in. wykorzystali metodę wytrząsania) oraz nieco innym sposobem przygotowania próbek czy zastosowanego wzorca.

Uzyskane wyniki wskazują, że zdolność antyoksydacyjna alkoholowych wyciągów z suszonych liści oliwki europejskiej utrzymywała się na dość wysokim poziomie. Otrzymane w badaniach własnych wysokie wartości aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów z liści *Olea europaea* L. wskazują na możliwość zastosowania tego surowca, będącego w wielu przypadkach materiałem odpadowym, jako składnika preparatów kosmetycznych o cennych właściwościach.

LITERATURA

- [1] Boratyński A., Boratyńska K., Borkowski K. Oliwka europejska (Olea europaea) najdłużej żyjący organizm w śródziemnomorskiej Europie. Rocz. Pol. Tow. Dendrol. 2020, 68, 11–33.
- [2] Gajda E. Fitoterapia i dieta w zapobieganiu i leczeniu nadciśnienia tętniczego. Post Fitoter. 2019, 20(1), 73–80.
- [3] Dudka K., Baran M., Karpik E. Roślinne metabolity wtórne i ich zastosowanie w kosmetyce. W: Zdunek B., Olszówka M. (red.). Przegląd wybranych praz z zakresu enzymologii. Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju "Tygiel", 2016, 99–124.
- [4] Zabłocka A., Janusz M. Dwa oblicza wolnych rodników tlenowych. Postępy Hig Med Dosw. (Online) 2008, 62, 118–124.
- [5] Resich-Kozieł L. Rodzaje oraz przyczyny starzenia się skóry. Kosmet. Estet. 2020, 9, 17–22.
- [6] Marwicka J., Makuch M., Niemyska K. Właściwości oraz kosmetyczne zastosowanie oliwy z oliwek jako produktu bogatego w substancje biologicznie czynne. Kosmet. Estet. 2015, 4, 417–420.
- [7] Zych I., Krzepiłko A. Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH. Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia 2010, 15(1), 51–54.
- [8] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. Herba Pol. 2008, 54, 68–78.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Khaliq A., Sabir S.M., Ahmad S.D., Boligon A.A., Athayde M.L., Jabbar A., Qamar I., Khan A. Antioxidant activities and phenolic composition of olive (Olea europaea) leaves. J. Appl. Bot. Food Qual. 2015, 88, 16–21.

- [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] Nicoli F., Negro C., Vergine M., Aprile A., Nutricati E., Sabella E., Miceli A., Luvisi A., De Bellis L. Evaluation of phytochemical and antioxidant properties of 15 Italian Olea europaea L. cultivar leaves. Molecules 2019, 24, 1998.
- [15] Khaliq A., Sabir S.M., Ahmad S.D., Boligon A.A., Athayde M.L., Jabbar A., Qamar I., Khan A. Antioxidant activities and phenolic composition of olive (Olea europaea) leaves. J. Appl. Bot. Food Qual. 2015, 88, 16–21.
- [16] Ghasemi S., Ghbali Koohi D., Sadegh Bakhshi Emmamzadehhashemi M., Shahbazi Khamas S., Moazen M., Khabbaz Hashemi A., Amin G., Golfakhrabadi Zahra Yousefi F., Yousefbeyk F. Investigation of phenolic compounds and antioxidant activity of leaves extracts from seventeen cultivars of Iranian olive (Olea europaea L.). J. Food Sci. Technol. 2018, 55(11), 4600–4607.
- [17] Kucharski Ł., Chochołowicz K., Manaj A., Nowak A., Klimowicz A. Właściwości antyoksydacyjne ekstraktów z liści maliny w zależności od sposobu izolacji. Sympozjum Młodych Chemików, Szczecin 2020.
- [18] Nowak A., Zielonka-Brzezicka J., Pechaiko D., Tkacz M., Klimowicz A. Ocena właściwości antyoksydacyjnych liści Ginkgo biloba L. po zakończeniu wegetacji. Pomeranian J. Life Sci. 2017, 63(1), 24–30.
- [19] Cifắ D., Srt M., Pittia P., Di Mattia C., Ulrich N.P. Enhanced yield of oleuropein from olive leaves using ultrasound-assisted extraction. Food Sci. Nutr. 2018, 6(4), 1128–1137.
- [20] Lafka I.T., Lazou A.E., Sinanoglou V.J., Lazos E.S. Phenolic extracts from wild olive leaves and their potential as edible oils antioxidants. Foods 2013, 2(1), 18–31.
- [21] Cho W.Y., Kim D.H., Lee H.J., Yeon S.J., Lee C.H. Journal of food quality evaluation of effect of extraction solvent on selected properties of olive leaf extract. J. Food Qual. 2020, 3013649.

PARAMETRY SIECI MICELARNEJ WODNYCH ROZTWORÓW MIESZANIN LAURYLOSIARCZANU SODU I LAURAMIDOPROPYLOHYDROKSYSULTAINY

Ewelina WARMBIER, Patrycja WAGNER, Sylwia RÓŻAŃSKA, Jacek RÓŻAŃSKI Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Inżynierii i Aparatury Chemicznej

WSTĘP

Surfaktanty, inaczej związki powierzchniowo czynne (ZPC), są substancjami szeroko stosowanymi w przemyśle chemicznym, które wykazują szereg specyficznych właściwości, spośród których do najważniejszych należy obniżanie napięcia międzyfazowego oraz zdolność samoistnego formowania micel. W zależności od wybranych kryteriów klasyfikacji oraz ich praktycznych zastosowań surfaktanty można podzielić na grupy. Najprostszą i najczęściej stosowaną w literaturze [1] formą klasyfikacji jest podział, w którym jako kryterium grupowania surfaktantów przyjęto zdolność części polarnej ich cząsteczki do dysocjacji w roztworach wodnych. Na podstawie tej charakterystyki dokonuje się najbardziej ogólnego podziału ZPC na dwie grupy: związki jonowe i niejonowe. Wśród surfaktantów należących do tej pierwszej grupy są związki anionowe, kationowe oraz amfoteryczne. Grupe niejonowych surfaktantów stanowią związki, w których grupy hydrofilowe nie tworzą soli. Amfoteryczne związki powierzchniowo czynne charakteryzują się szczególnymi właściwościami oraz wysoką zdolnością do biodegradacji. Cechą charakterystyczną jest to, że w ich cząsteczce część hydrofobowa związana jest przynajmniej z dwiema grupami funkcyjnymi, z których w zależności od pH roztworu wodnego jedna może tworzyć w nim anion, a druga kation. W zależności od pH roztworu amfoteryczne ZPC moga tworzyć trzy rodzaje jonów, a mianowicie: aniony, kationy i jon obojniaczy tzw. zwitterjon. Dodatkowo ta klasa surfaktantów asocjuje w niskich stężeniach, a roztwory wodne w pewnych układach wykazują silne właściwości żelujące [2, 3].

Właściwości żelujące przypisuje się powstaniu długich agregatów micelarnych zwanych robaczkowymi (nitkowymi), które ulegają w roztworze splątaniu lub powstaniu micel usieciowanych. W zakresie niskich stężeń struktury tego typu powstają m.in. w roztworach surfaktantów kationowych, typu czwartorzędowych soli amoniowych z dodatkiem względnie dużych anionów hydrofobowych [1]. Przekształcenie micel kulistych w micele robaczkowe może nastąpić również poprzez dodatek soli prostych i kosurfaktantów [4]. Inną metodą wytworzenia w roztworze bardzo długich asocjatów micelarnych jest zastosowanie mieszanin surfaktantów. Spośród mieszanin najlepiej poznane są układy złożone z surfaktantów anionowych i kationowych oraz anionowych i zwitterjonowych, ale spotykane są również roztwory zawierające ZPC amfoteryczne i niejonowe. Właściwości reologiczne tego typu układów, a co się z tym wiąże – struktura micelarna, zależą przede wszystkim od stężenia surfaktantu i przeciwjonu oraz ich stosunku molowego w roztworze [4, 5, 6, 7].

Wodne roztwory micelarne zawierające micele robaczkowe (ang. *wormlike micelles*) są płynami nienewtonowskimi o złożonych właściwościach reologicznych [8]. Podobnie jak wodne roztwory polimerów wykazują one lepkosprężyste właściwości, a do opisu ilościowego ich właściwości lepkosprężystych można zastosować model Maxwella [9, 10]. W przeciwieństwie do łańcuchów polimerów micele robaczkowe ulegają w roztworze ciągłemu rozpadowi i rekombinacji w charakterystycznym dla danego układu czasie λ_b (λ_b – czas rozpadu, z ang. *breaking time*, to znaczy średni czas, po którym micela ulega rozpadowi na dwie mniejsze micele). Jeżeli czas rozpadu jest znacznie dłuższy od czasu reptacji λ_{rep} (reptacja – pojęcie wprowadzone przez Pierre'a-Gillesa de Gennesa oznaczające specyficzne ruchy makrocząsteczek w przestrzennej sieci, których ruch ma przypominać poruszającego się węża [11]), to micele robaczkowe są nazywane "żywymi polimerami" [1]. W takim przypadku właściwości lepkosprężyste roztworów surfaktantów można opisać jednoelementowym modelem Maxwella, a zgodnie z modelem Catesa związek między maxwellowskim czasem relaksacji λ_{M} a czasem rozpadu λ_{b} i reptacji λ_{rep} opisuje zależność:

$$\lambda_{R} = \lambda_{M} = (\lambda_{b} \cdot \lambda_{rep})^{0.5}$$
⁽¹⁾

Znajomość czasów λ_{R} , λ_{b} i λ_{rep} pozwala określić podstawowe parametry sieci micelarnej: średnicę oczka ζ oraz stosunek długości konturu do długości między splątaniami miceli L/l_{e} (rys. 1).



Rys. 1. Schemat splątanej sieci micel robaczkowych

Celem prezentowanej pracy było określenie parametrów sieci micelarnej wodnych roztworów mieszaniny surfaktantu anionowego laurylosiarczanu sodu (SDS) oraz surfaktantu zwitterjonowego lauramidopropylohydroksysultainy (LAHS). Badania były ukierunkowane na określenie właściwości lepkosprężystych, a następnie parametrów sieci micelarnej roztworów uzyskanych przy różnych stosunkach molowych LAHS/SDS oraz różnych ich stężeniach całkowitych. Określono dodatkowo wpływ soli i temperatury na właściwości reologiczne użytych w badaniach roztworów.

BADANIA DOŚWIADCZALNE

Aparatura

Pomiary reologiczne przeprowadzono przy użyciu reometru rotacyjnego Physica MCR 501 wyprodukowanego przez firmę Anton Paar (Austria). Zastosowano układ płytka–płytka PP60/TG-SN (średnica 60 mm, wysokość szczeliny układu 0,1 mm) oraz układ stożek–płytka CP60-2/TG (średnica 60 mm, kąt stożka $\alpha = 2^{\circ}$, wysokość szczeliny w osi układu 0,255 mm). Pomiary przeprowadzono przy zadanej szybkości ścinania w zakresie jej zmian od 0,1 s⁻¹ do 1000 s⁻¹. Spektra mechaniczne zostały wyznaczone w zakresie lepkosprężystości liniowej. Zakres ten określono na podstawie eksperymentu, w którym rejestrowano zmianę wartości modułu zespolonego w funkcji amplitudy odkształcenia przy częstotliwości 1 Hz. Dla analizowanych roztworów dobrano wartość amplitudy odkształcenia w zakresie lepkosprężystości liniowej γ_0 równą 0,1. Pomiary w przepływie ciągłym oraz oscylacyjnym przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 40°C. Do stabilizacji temperatury wykorzystano układ Peltiera o dokładności 0,1°C.

Związki chemiczne

W badaniach eksperymentalnych użyto mieszaniny surfaktantów: zwitterjonowego oraz anionowego (rys. 2). Pierwszym z nich była lauramidopropylohydroksysultaina (LAHS) o wzorze sumarycznym $C_{20}H_{42}N_2SO_3$ i masie cząsteczkowej 422,62 g/mol oraz zawartości soli NaCl równej 6,29%. Nazwa handlowa związku to Mackam LSB-50. Próbkę o stężeniu suchej masy 48–49% otrzymano z francuskiej firmy Rhodia. Jest on wykorzystywany m.in. do produkcji łagodnych szamponów, mocno pieniących produktów do kąpieli i płynnych mydeł. Surfaktantem anionowym był laurylosiarczan sodu (SDS) o wzorze $C_{12}H_{25}NaO_4S$ i masie cząsteczkowej 288,37 g/mol, (producent: Merck-KGaA, Niemcy). Jest stosowany jako emulgator tłuszczu, środek zwilżający, detergent w kosmetykach i farmaceutykach [3].



Rys. 2. Struktura użytych surfaktantów: lauramidopropylohydroksysultainy (zwitterjon) (LAHS) (a) oraz laurylosiarczanu sodu (SDS) (b) (rysunki wykonane w programie ChemSketch na podstawie [3])

Metodyka przygotowania roztworów

Badania eksperymentalne przeprowadzono dla roztworów o objętości 0,25 dm³ uzyskanych przy różnych stosunkach molowych LAHS/SDS oraz dodatkowo dla jednoskładnikowych roztworów surfaktantów SDS oraz LAHS. Zestawienie stężeń molowych roztworów LAHS/SDS przedstawiono w tabeli 1. Roztwory były przygotowywane w kilku etapach. Aby wstępnie rozpuścić LAHS, dodano niewielką ilość wody destylowanej o temperaturze pokojowej. W osobnej zlewce odważono pożądaną ilość SDS i również dodawano niewielką ilości wody. Po całkowitym rozpuszczeniu SDSu połączono oba roztwory, zawsze wlewając surfaktant anionowy do zwitterjonowego. Dla uzyskania pożądanego stężenia uzupełniono próbki odpowiednią ilością wody. Gotowe roztwory poddano ogrzewaniu i mieszaniu za pomocą mieszadła magnetycznego w celu homogenizacji oraz usunięcia pęcherzyków powietrza. Roztwory przygotowywano co najmniej 24 h przed badaniem i cały czas przechowywano w temperaturze pokojowej.

Stężenie molowe LAHS [M]	Stężenie molowe SDS [M]	Stosunek LAHS/SDS
0,10	0,20	0,5
0,15	0,15	1,0
0,18	0,12	1,5
0,20	0,10	2,0
0,22	0,85	2,5

Tabela 1. Stężenie oraz stosunek molowy użytych w badaniach roztworów mieszanin surfaktantów LAHS oraz SDS

WYNIKI I DYSKUSJA

Przepływ ciągły

Przeprowadzono pomiary lepkości uzyskane w przepływie ustalonym dla roztworów LAHS oraz SDS dla stosunków molowych od 0,5 do 2,5 (stężenie chlorku sodu 0,02%) oraz dla jednoskładnikowych roztworów LAHS i SDS (rys. 3). Dla krzywych lepkości mieszanin LAHS/SDS zaobserwowano wystę-powanie dwóch charakterystycznych zakresów: plateau newtonowskiego (zakres lepkości zerowej) przy niskich szybkościach ścinania oraz rozrzedzania ścinaniem przy wyższych szybkościach ścinania.



Rys. 3. Zależność lepkości zerowej w funkcji szybkości ścinania dla różnych stosunków LAHS/SDS przy stałym stężeniu chlorku sodu 0,02%

Na rysunku 4a przedstawiono zależność lepkości zerowej w funkcji szybkości ścinania dla różnych stosunków LAHS/SDS przy stałym stężeniu chlorku sodu 0,02%. Maksimum lepkości zaobserwowano dla roztworu LAHS/SDS = 1,5 (stężenie 0,18 M LAHS oraz 0,12 M SDS). Według literatury [4, 5] występowanie maksimów może być spowodowane przekształceniem micel robaczkowych w micele usieciowane lub powstaniem krótszych micel cylindrycznych. Na rysunku 4b można zaobserwować, że wraz ze wzrostem stężenia NaCl w mieszaninie LAHS/SDS również znacznie spada lepkość zerowa. Dla najwyższych stężeń w zakresie od 0,06% do 0,16% chlorku sodu roztwory mętniały.

Przepływ oscylacyjny

Charakterystyczną cechą roztworów, w których dochodzi do uformowania się przestrzennej sieci micelarnej, jest to, że zależność modułu sprężystości G' i modułu stratności G'' w funkcji częstości kątowej ω można opisać modelem Maxwella:



Rys. 4. Wpływ stosunku molowego LAHS/SDS (a) oraz stężenia chlorku sodu (b) na lepkość zerową roztworów

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \cdot \lambda_M^2}{1 + \omega^2 \cdot \lambda_M^2}$$
(2)

$$G'' = G_0 \frac{\omega \cdot \lambda_M}{1 + \omega^2 \cdot {\lambda_M}^2}$$
(3)

gdzie λ_M jest maxwellowskim czasem relaksacji określanym jako odwrotność prędkości kątowej ω , przy której G' = G'', G_0 jest plateau modułu sprężystości [6]. Zgodnie z modelem Maxwella wartości modułu G'' po przekroczeniu maksimum powinny wraz ze wzrostem częstości kątowej maleć, podczas gdy z badań eksperymentalnych wynika, że osiągają one maksimum przy wartości G'' równej 85,23 [Pa], po czym maleją (rys. 5a). Obserwowany wzrost modułu G'' najczęściej wiązany jest z relaksacją naprężeń spowodowaną odpowiedzią sprężystą micel, a nie wynikiem reptacji [7]. Natomiast na wykresie cole-cole (rys. 5b) półkolista linia ciągła reprezentuje wartości wynikające z modelu Maxwella. Odchylenia zaczynają się przy wyższych częstościach oscylacji. Jest to typowa właściwość lepkosprężystych roztworów micelarnych [6]. Na podstawie znormalizowanych wykresów cole-cole możliwe było wyznaczenie parametru ζ , którego wartość zależy od czasu rozpadu miceli zgodnie z modelem Turnera–Catesa:

$$\lambda_b = \lambda_M \left(1 - \frac{1}{\zeta} \right) \tag{4}$$

$$\zeta = \lambda_b / \lambda_R \tag{5}$$

Parametry sieci micelarnej

Na podstawie badań w przepływie oscylacyjnym możliwe było wyznaczenie poszczególnych czasów oraz parametrów sieci micelarnej z wykorzystaniem modelu Catesa. Średni rozmiar oczka ξ wyznaczono na podstawie następującego równania:



Rys. 5. Przykładowe spektrum mechaniczne (zależność modułu zachowawczego G' oraz modułu stratności G" od częstości oscylacji) (a) oraz wykres cole-cole (b) dla stosunku molowego LAHS/SDS=2 (stężenia 0,2 M LAHS oraz 0,1 M SDS). Na wykresach przedstawiono dopasowanie punktów eksperymentalnych modelem Maxwella

$$\xi = \left(\frac{k_B T}{G_0}\right)^{1/3} \tag{6}$$

gdzie: k_B – stała Boltzmanna [J/K], T – temperatura [K].

Parametry zostały wyznaczone na podstawie zależności (1), (4) oraz (5). Czasy charakterystyczne (czas relaksacji, czas rozpadu i czas reptacji) oraz średni rozmiar oczka ζ dla roztworów LAHS/SDS o różnych stosunkach molowych przedstawiono w tabeli 2, natomiast dla pomiarów przeprowadzonych w różnych zakresach temperatur w tabeli 3. Obliczone wartości czasów rozpadu micel są znacznie krótsze od czasów reptacji, co jest charakterystyczne dla lepkosprężystych roztworów surfaktantów (tzw. żywych polimerów), których właściwości można opisać modelem Maxwella, a tym samym określić mikrostrukturę płynu na podstawie modelu Catesa. Dodatkowo zaobserwowano, że średnie rozmiary oczka sieci micelarnej nie zależą od stosunku molowego LAHS/SDS, natomiast maleją ze wzrostem temperatury.

LAHS/SDS [-]	λ _м [s]	$\zeta = \lambda_{\rm B} / \lambda_{\rm R}$	λ _b [s]	λ _{rep} [s]	Średni rozmiar oczka [nm]
2,5	5,025	1,01	0,05	502,50	29,16
2,0	16,66	1,08	1,23	208,25	28,21
1,5	19,87	1,10	1,81	198,70	27,52
1,0	18,89	1,07	1,24	269,86	28,75

Tabela 2. Parametry sieci micelarnej oraz czasy charakterystyczne dla różnych stosunków molowych LAHS/SDS

Tabela 3. Parametry sieci micelarnej oraz czasy charakterystyczne roztworów mieszanin LAHS/SDS o stosunku molowym 1,5 w zakresie temperatur od 20 do 40°C

Temperatura [°C]	λ _M [s]	$\zeta = \lambda_{\rm B} / \lambda_{\rm R}$	λ _ь [s]	λ _{rep} [s]	Średni rozmiar oczka [nm]
20	16,56	1,10	1,51	165,6	29,19
25	6,25	1,17	0,91	36,76	28,58
30	2,71	1,20	0,45	13,55	25,04
35	1,11	1,22	0,20	5,05	24,21

Wpływ temperatury na lepkość zerową, czasy relaksacji oraz moduł sprężystości G₀ przedstawiono na rysunku 6. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury maleją wartości lepkości zerowej i modułu sprężystości, natomiast czas relaksacji utrzymuje się na podobnym poziomie.



Rys. 6. Zależność lepkości zerowej, czasu relaksacji oraz modułu sprężystości od temperatury dla LAHS/SDS = 1,5 (stężenie 0,18 M LAHS oraz 0,12 M SDS)

Za pomocą równania Arrheniusa (7) obliczono energię aktywacji Ea.

$$\eta_{0,c} = A \cdot G_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \tag{7}$$

gdzie: A – współczynnik proporcjonalności [-], G₀ – plateau modułu sprężystości [Pa], T – temperatura [K].

Dla roztworu mieszaniny LAHS/SDS o stosunku molowym 1,5 energia aktywacji E_a wyniosła 159,2 [kJ/mol]. Wartość ta opisuje energię potrzebną do przepływu pojedynczych micel w otaczającym ją środowisku [15]. Na podstawie danych literaturowych [12, 13] uzyskana wartość mieści się w zakresie 70–300 [kJ/mol], który to zakres jest charakterystyczny dla układów micel robaczkowych. Za pomocą pomiarów oscylacyjnych G_0/G''_{min} wyznaczono również stosunek długości konturu do długości micel między splątaniami L/l_e . Zależność stosunku L/l_e od temperatury dla mieszaniny LAHS/SDS o stosunku molowym 1,5 przedstawiona została na rysunku 7. Wraz ze wzrostem temperatury wartości wyznaczonego stosunku L/l_e przyjmują coraz większe wartości.



Rys. 7. Zależność stosunku L/le od temperatury dla LAHS/SDS = 1,5 (stężenie 0,18 M LAHS oraz 0,12 M SDS)

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że w wodnych roztworach mieszanin LAHS i SDS następuje formowanie sieci micelarnej, która nadaje roztworom właściwości płynów lepkosprężystych. Sieć micelarna jest stabilna w zakresie temperatur od 20 do 45°C. Ze wzrostem udziału molowego LAHS w mieszaninie LAHS/SDS lepkość zerowa oraz czas relaksacji początkowo rosną, następnie osiągają maksimum dla wartości *G*" równej 85,23 [Pa], po czym maleją. Maksimum lepkości i czasu relaksacji występowało również przy wzrastającym stężeniu całkowitym surfaktantów dla roztworu LAHS/SDS = 1,5 (stężenie 0,18 M LAHS oraz 0,12 M SDS). Obliczone wartości czasów rozpadu micel są znacznie krótsze od czasów reptacji, co jest charakterystyczne dla lepkosprężystych roztworów surfaktantów (tzw. żywych polimerów), których właściwości można opisać modelem Catesa. Stwierdzono również, że średnie rozmiary oczka sieci micelarnej nie zależą od stosunku molowego LAHS/SDS, natomiast maleją ze wzrostem temperatury.
LITERATURA

- [1] Różańska S., Różański J. Shear and extensional rheology of aqueous solutions of cocamidopropyl betaine and sodium dodecyl sulfate mixture. J. Dispers. Sci. Technol. 2020, 41, 743.
- [2] Berret J.F. Rheology of wormlike micelles: equilibrium properties and shear banding transition, Molecular Gels. Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks. Springer, 2006, 667–720.
- [3] Morris S.A., Xu L., Ananthapadmanabhan K.P., Kasting G.B. Surfactant penetration into human skin from sodium dodecyl sulfate and lauramidopropyl betaine mixtures. Langmuir 2021, 37, 14006–14014.
- [4] Zieliński R. Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 2013.
- [5] Hoffmann H. Viscoelastic surfactants solutions. In: Structure and flow in surfactant solutions. ACS Symp. Ser. 1994, 578, 2–31.
- [6] Hoffmann H., Ebert G. Surfactants, micelles and fascinated phenomena. Angew. Chem. 1988, 27, 902–912.
- [7] Barker C.A., Saul D., Tiddy G.J., Wheeler B.A., Willis E.J. Phase structure, nuclear magnetic resonance and rheological properties of viscoelastic sodium dodecyl sulphate and trimethylammonium bromide mixtures. Chem. Soc. Faraday Trans. 1974, 70, 154–162.
- [8] Hoffmann H., Rauscher A., Gradzielski M., Schulz S.F. Influence of ionic surfactants on the viscoelastic properties of zwitterionic surfactant solutions. Langmuir 1992, 8, 2140–2146.
- [9] Truong M.T., Walker L.M. Quantifying the importance of micellar microstructure and electrostatic interactions on the shear-induced structural transition of cylindrical micelles. Langmuir 2002, 18, 2024–2031.
- [10] Galina H. Fizykochemia polimerów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1998.
- [11] Cates M.E., Candau S.J. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. Phys. Condens. Matter. 1990, 2, 6869–6892.

FOTOREAKTYWNE ŻYWICE AKRYLANOWE O NISKIEJ LEPKOŚCI – OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA

Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK

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

WSTĘP

Żywice akrylanowe ze względu na doskonałą odporność chemiczną, mechaniczną i dobrą adhezję są powszechnie stosowane w produkcji farb, primerów [1], lakierów do drewna [2], dodatków do żywic silikonowych [3], powłok elastycznych [4], syntetycznych zapraw murarskich, materiałów izolacyjnych [5] oraz samoprzylepnych [6, 7], prepregów czy ochron balistycznych [8].

Otrzymywane są w reakcji polimeryzacji kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego i ich estrów, a także innych monomerów (np. styrenu czy octanu winylu) [5] (rys. 1).



Rys. 1. Wzór ogólny estrów kwasu akrylowego i kwasu metakrylowego [5]

Monomery akrylanowe można podzielić ze względu na ich właściwości na "twarde", "miękkie" oraz "reaktywne". Do monomerów "twardych" zaliczamy głównie metakrylan metylu, metakrylan laurylu oraz metakrylan butylu. Natomiast do "miękkich" związki takie jak akrylan 2-etyloheksylu, akrylan etylu czy akrylan butylu. Do monomerów "reaktywnych" zaliczane są z kolei te, które oprócz wiązania winylowego posiadają w swojej budowie również grupy funkcyjne, tj. grupę hydroksylową, aminową, karboksylową, epoksydową itp. Do tej grupy zaliczane są metakrylan glicydylu oraz akryloamid. Rzadko kiedy projektując strukturę żywicy akrylanowej, uzyskuje się homopolimery. Najczęściej otrzymuje się kopolimery, których temperatura zeszklenia (T_g) będzie odpowiadać konkretnym zastosowaniom [9, 10].

Żywice akrylanowe otrzymywane są głównie w procesie polimeryzacji wolnorodnikowej w rozpuszczalniku, masie, suspensji oraz emulsji. Najpopularniejszą metodą jest jednak polimeryzacja w rozpuszczalniku organicznym, w którym mieszanina monomerów wraz z inicjatorem rozpuszczana jest w wybranym rozpuszczalniku organicznym, który obniża entalpię reakcji i reguluje lepkość układu. W tej formie sprzedawana jest większość komercyjnie dostępnych żywic akrylanowych. W przypadku polimeryzacji w masie mieszanina reakcyjna ulega polimeryzacji bez dodatku rozpuszczalnika. Wadą tego procesu jest silnie egzotermiczny charakter reakcji, wymuszający potrzebę stosowania bardzo wydajnych procesów chłodzących. Wolnorodnikowa polimeryzacja w masie jest główną metodą wytwarzania wysokiej jakości płyt ze szkła akrylowego, takiego jak "pleksiglas". Problem wysokiej egzotermiczności reakcji można rozwiązać dzięki zastosowaniu przenośnika łańcucha regulującego długość otrzymywanych polimerów (oligomerów) lub katalizatorów [6]. Polimeryzacja suspensyjna akrylanów przebiega w układzie, w którym mieszaninę monomerów wraz z inicjatorem (rozpuszczalnym w mieszaninie monomerów) dysperguje się w wodzie. Proces ten przebiega podobnie do polimeryzacji w masie, jednakże każda kropla stanowi swoisty reaktor ułatwiający wymianę ciepła oraz uzyskanie wyższych konwersji. Aby zapobiec aglomeracji, stosuje się ochronne koloidy i emulsyfikatory. W tym procesie najczęściej otrzymuje się żywice akrylanowe o wysokiej temperaturze zeszklenia. Podobnym procesem jest polimeryzacja emulsyjna, w której mieszaninę monomerów dysperguje się w roztworze wodnym, lecz zastosowany inicjator jest rozpuszczalny w wodzie. Reakcja przebiega w podwyższonej temperaturze w utworzonych micelach. Produkty tego procesu stosowane są głównie do otrzymywania farb, tuszów drukarskich oraz klejów [1, 11]. Stosunkowym nowym sposobem otrzymywania żywic akrylanowych jest telomeryzacja.

Telomeryzacja to łańcuchowa reakcja rodnikowa lub jonowa charakteryzująca się tym, że jej produktami są oligomery (o liczbie jednostek powtarzalnych od 2 do 100) o relatywnie niskim ciężarze cząsteczkowym oraz polidyspersji [12]. Reakcja ta może być indukowana przez wiele czynników, tj.: temperaturę (głównie), jony metali, promieniowanie UV oraz promieniowanie γ pochodzące z rozpadu kobaltu ⁶⁰Co. Mechanizm przykładowej fotoindukowanej telomeryzacji z udziałem tetrabromometanu jako przenośnika łańcucha oraz (2,4,6-trimetylobenzoilo)fenylofosfinianu etylu jako fotoinicjatora został przedstawiony na rysunku 2. Mnogość możliwych do wystąpienia reakcji utrudnia wyznaczenie kluczowych do opisu procesu wskaźników, w szczególności stałej przeniesienia łańcucha (C_T), która określa stosunek szybkości reakcji przeniesienia łańcucha do szybkości propagacji ($C_T = k_{pl}/k_{pr}$) [6, 13, 14].



Rys. 2. Mechanizm procesu fototelomeryzacji wolnorodnikowej [6]

Kluczowymi reagentami w procesie telomeryzacji są telogeny, czyli nasycone związki chemiczne, które na etapie inicjacji powinny reagować z rodnikami wytworzonymi z rozpadu inicjatora (czy fotoinicjatora) i tworzyć nowe rodniki powodujące polimeryzację monomerów.

Telogeny, zwane też przenośnikami łańcucha (ang. *chain transfer agent*, CTA), można podzielić na trzy grupy [14]. Pierwszą stanowią halogenki alkilowe, drugą – związki organiczne zawierające centrum aktywne telomeryzacji związane z atomem węgla, tj. alkohole, kwasy karboksylowe, aminy itp., a trzecią – pozostałe związki, w których na etapie inicjacji rozpadowi ulega wiązanie inne niż węgiel–heteroatom, np. S-H, Si-H czy P-H (związki siarki, krzemu oraz fosforu) [14]. Pierwszym użytym

telogen był tetrachlorometan [17]. Halogenki alkilowe są bardzo efektywnymi telogenami, szczególnie te zawierające chlor, brom oraz jod. Natomiast fluorotelogeny są stosowane rzadziej ze względu na silne wiązanie węgiel–fluor [14, 15]. Drugą grupę telogenów stanowi szereg związków organicznych, tj. węglowodory, etery, kwasy karboksylowe, aldehydy oraz aminy. Ze względu na właściwości są one zazwyczaj słabymi telogenami, lecz dobrymi przenośnikami łańcucha [16–18]. Trzecią grupę stanowią telogeny niezawierające węgla jako atomu aktywnego telomeryzacji (mogą zawierać go w swojej budowie), przy czym szczególnie dużo prac zostało poświęconym związkom tiolowym, także w kontekście polimeryzacji kontrolowanej [14, 19, 20].

CEL BADAŃ

Celem pracy było wytworzenie fotoreaktywnych żywic akrylanowych o niskiej lepkości przy możliwie wysokiej konwersji monomerów na drodze fototelomeryzacji w masie wybranych monomerów akrylanowych, charakterystyka procesu, a także właściwości fizykochemicznych otrzymanych produktów.

MATERIAŁY I METODY

Materiały użyte w pracy zostały przedstawione w tabeli 1.

Nazwa systematyczna	Symbol	Producent	Zastosowanie
Bromotrichlorometan	BTChM	Sigma-Aldrich, USA	telogen
Tetrabromometan	TBM		
Kwas tioglikolowy	TGA		
Akrylan butylu	BA	BASF, Niemcy	monomer
Kwas akrylowy	AA	Merck KGaA, Niemcy	
4-akryloilooksybenzofenon	ABP	Chemitec, Niemcy	•
(2,4,6-trimetylobenzoilo) fenylofosfinian etylu	TPO-L	IGM Resins, Holandia	fotoinicjator

Tabela 1. Charakterystyka materiałów użytych w procesie fototelomeryzacji

Wszystkie użyte materiały są dostępne komercyjnie i zostały wykorzystane bez dodatkowego oczyszczenia.

Proces fototelomeryzacji prowadzono w temperaturze 20°C przez 15 min w szklanym reaktorze o pojemności 250 ml, zanurzonym w kąpieli wodnej o temperaturze pokojowej, zaopatrzonym w termoparę, mieszadło mechaniczne oraz dopływ gazu obojętnego (argonu). Mieszaninę reakcyjną (50 g) wprowadzono do reaktora i przepłukiwano gazem obojętnym w celu usunięcia tlenu z atmosfery reakcji. Jako źródło promieniowania UV wykorzystano średniociśnieniową lampę UV (UV-A HAND 250, Dr. Hönle AG UV Technology, Niemcy) umieszczoną równolegle do ściany reaktora. Natężenie promieniowania UV wynosiło 15 mW/cm² i było one kontrolowane za pośrednictwem miernika UV UV-radiometer SL2W (UV-Design, Niemcy). Skład mieszanin reakcyjnych przedstawiono w tabeli 2.

Kinetykę reakcji fototelomeryzacji badano z wykorzystaniem skaningowego kalorymetru różnicowego zaopatrzonego w źródło promieniowania UV (foto-DSC, DSC Q100, TA Instruments, USA; źródło promieniowania UV Omnicure S2000, Excelitas Technologies, USA) w temperaturze pokojowej w warunkach izotermicznych. Próbki o masie 5 mg naświetlano promieniowaniem UV o długości fali 320–390 nm z intensywnością 15 mW/cm² w atmosferze argonu. Szybkość polimeryzacji (R_p , 1/s) wyznaczono zgodnie z równaniem (1), a konwersję wiązań podwójnych (p, %) obliczono zgodnie z równaniem (2) [21].

Symbol	Мо	nomer [% w	ag.]	Te	logen		Fotoinicjator									
telomeru	BA	AA	ABP	symbol	mmol ¹	cz. wag. ²	[mmol] ¹									
BTChM-15					15	1,5										
BTChM-30	-			DTChM	30	3,0										
BTChM-60			5 1	BICHIVI -	60	5,9										
BTChM-120	-			,5 1	-	120	11,8									
TBM-15	-					15	2,5									
TBM-30	01 5	75				30	5	20								
TBM-60	5,16	7,5			,ς Ι Ι	TGA	I IBI		60	9,9	30					
TBM-120	-							-	120	18,8						
TGA-15								15	0,7							
TGA-30	-												ТСА	30	1,4	
TGA-60	-							IGA	60	2,8						
TGA-120	-			-	120	5,5										
ABP-0	92,5		0													
ABP-0,5	92,0		0,5	_												
ABP-1	91,5	7,5	1	TGA	60	2,8	60									
ABP-3	89,5		3													
ABP-5	87,5		5													

Tabela 2. Skład mieszanin reakcyjnych do procesu fototelomeryzacji

¹ Na 50 g mieszaniny monomerów. ² Na 100 cz. wag mieszaniny monomerów.

$$R_p = \frac{\Delta H_t/dt}{H_0} \tag{1}$$

$$p = \frac{\Delta H_t}{H_0} \times 100\% \tag{2}$$

gdzie: dH/dt – przepływ ciepła reakcji telomeryzacji, H_0 – teoretyczne ciepło całkowitej konwersji wiązań podwójnych (dla akrylanów: ΔH = 78,0 kJ/mol), ΔH_t – zmiana ciepła reakcji w czasie.

Lepkość dynamiczną w temperaturze 25°C zmierzono przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego (DV-II Pro Extra, wrzeciono #6, 50 obr./min, Brookfield, USA). Zawartość części stałych (solid content, SC) wyznaczono metodą termograwimetryczną z wykorzystaniem termowagi MA 50/1.X2.IC.A (Radwag, Polska). Próbki o masie 0,5 g ogrzewano przez 40 min w temperaturze 140°C. Następnie zawartość ciała stałego wyliczono z ubytku masy zgodnie z równaniem (3).

$$SC = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \ (\% \ wag.)$$
 (3)

gdzie: m_1 – masa próbki przed ogrzewaniem, m_2 – masa próbki po ogrzewaniu.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wpływ telogenu na proces otrzymywania żywic akrylanowych i ich właściwości

Uzyskanie żywic akrylanowych o niskiej lepkości (<25 Pa·s) oraz wysokiej konwersji monomerów (>80%) determinuje m.in. rodzaj zastosowanego telogenu i jego ilości. W celu wytypowania najefektywniejszych telogenów określono szybkość reakcji fototelomeryzacji oraz konwersję monomerów metodą

foto-DSC. Badaniu poddano mieszaniny reakcyjne zawierające 2,5 lub 5 cz. wag. telogenu/100 cz. wag. mieszaniny monomerów. Warunki naświetlania próbek w komorze aparatu foto-DSC były zbliżone do tych zastosowanych w reaktorze szklanym. Zależność szybkości fototelomeryzacji oraz konwersji monomerów od czasu naświetlania układów przedstawiono na rysunku 3. Zaobserwowano, że układ odniesienia (bez telogenu) cechuje się największą szybkością reakcji, jednak obliczona konwersja wiązań nienasyconych wynosi ok. 75%. Generalnie dodatek telogenu obniża szybkość reakcji (im więcej telogenu, tym reakcja biegnie wolniej). Zbliżoną wartość R_a do próbki odniesienia miał układ z 2,5 cz. wag. TBM, a konwersja wiązań podwójnych wyniosła ok. 77%. Z kolej najmniejszą wartość R_n wykazywał układ z 5 cz. wag. BTChM, co również przełożyło się na małą wartość p (ok. 47%). Jednakże najmniejszy wynik konwersji wiazań podwójnych odnotowano dla układu z 5 cz. wag. kwasu tioglikolowego (jedynie 20%). Co ciekawe, największą wartość p (100%) w najkrótszym czasie (po 5 min naświetlania) uzyskano w przypadku kwasu tioglikolowego w ilości 2,5 cz. wag. Zastosowanie takiej samej ilości BTChM również spowodowało osiągniecie pełnej konwersji wiązań podwójnych, jednakże po dłuższym czasie naświetlania (ok. 17 min). Duże różnice pomiędzy otrzymanymi wynikami dla badanych układów są spowodowane różnym udziałem molowym telogenów (tab. 2). W przypadku halogenków alkilowych stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości telogenu rośnie konwersja wiązań podwójnych, natomiast zastosowanie kwasu tioglikolowego dało efekt odwrotny.



Rys. 3. Zależność szybkości fototelomeryzacji (a) oraz konwersji wiązań podwójnych (b) układów z 2,5 lub 5 cz. wag. telogenu od czasu naświetlania

Następnie przeprowadzono fototelomeryzację w reaktorze szklanym przy takich samych udziałach molowych telogenów (15, 30, 60 lub 120 mmol). Pierwszym krokiem było zbadanie wpływu telogenu na przebieg reakcji poprzez porównanie temperatur w czasie fototelomeryzacji. Wyniki przedstawiono na rysunku 4. W przypadku układów zawierających BTChM najbardziej egzotermicznie biegnie reakcja zawierająca 30 mmol, jednakże dalsze zwiększenie dawki telogenu spowalnia spadek temperatury, co pośrednio może wskazywać na wydłużenie trwania procesu i podwyższenie konwersji monomerów. Dla procesów zachodzących z udziałem TBM wzrost zawartości telogenu powoduje nieznaczne podwyższenie szczytu temperaturowego (z 63°C dla 15 mmol do 64°C dla 60 mmol). W przypadku procesów prowadzonych z użyciem kwasu tioglikolowego obserwuje się znaczny spadek szczytu temperaturowego (z 81 do 75°C), a wraz ze wzrostem zawartości TGA występuje on wcześniej (3 min dla 15 mmol, a 2 min dla 120 mmol). Porównując szczyty temperaturowe, stwierdzono, że znacząco wyż-



Rys. 4. Zależność temperatury układu reakcyjnego od czasu naświetlania układów z BTChM (a), TBM (b), TGA (c) oraz zestawienie szczytów temperaturowych reakcji (d)

sze wartości uzyskano dla układów zawierających TGA niż dla tych, w których stosowany był BTChM oraz TBM.

Otrzymane roztwory telomerów akrylanowych w nieprzereagowanych monomerach (żywice akrylanowe) scharakteryzowano pod katem lepkości dynamicznej oraz zawartości części stałych (SC). Wyniki przedstawiono na rysunku 5. Najwyższą lepkością wykazywały układy z TGA (>250 Pa·s dla 15 mmol). Żywice akrylanowe z halogenami alkilowymi cechowały się niższą lepkością (<50 Pa·s), z tym że pożądane wyniki lepkości (nawet poniżej 15 Pa·s) osiągnięto dla układów z TBM. Ogólnie wraz ze wzrostem telogenu malała lepkość otrzymanych żywic, co związane jest zapewne ze spad-kiem ciężarów cząsteczkowych powstałych telomerów. W przypadku zawartości części stałych (SC), która po części wskazuje na konwersję monomerów, stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości telogenu w układzie rośnie wartość SC. Znacząco wyższe wartości SC uzyskano dla żywic z udzia-łem TGA, która utrzymywała się na podobnym bardzo wysokim poziomie (>94% wag.). Dla żywic z TBM spadek tej wartości (do 78%) dla układu zawierającego 120 mmol może być spowodowany utworzeniem bardzo krótkich łańcuchów telomerowych, które mogą odparowywać w temperaturze prowadzenia badania.

Ze względu na najwyższe wartości SC (ok. 95% wag.) oraz stosunkowo niską lepkość żywic (<20 Pa·s) do dalszych badań wytypowano kwas tioglikolowy jako najbardziej efektywny telogen.



Rys. 5. Wpływ telogenu na lepkość dynamiczną (a) oraz zawartość części stałych (b) wytworzonych żywic krylanowych

Wpływ 4-akryloilooksybenzofenonu na proces otrzymywania żywic akrylanowych i ich właściwości

Kolejnym etapem realizacji pracy była ocena wpływu jednego z kluczowych monomerów, nadających otrzymywanym telomerom zdolność do fotosieciowania (dzięki wbudowaniu w strukturę łańcucha jednostek benzofenonowych), tj. 4-akryloilooksybenzofenonu. Zwiększenie zawartości ABP w układzie potencjalnie może wpłynąć korzystnie na gęstość usieciowania fotoreaktywnych żywic akrylanowych. Proces fotosieciowania telomerów z udziałem ABP przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Mechanizm sieciowania fotoreaktywnych telomerów akrylanowych

Pierwszym etapem było określenie wpływu ABP na proces fototelomeryzacji. Jako próbki odniesienia wykorzystano kompozycje niezawierające ABP i/lub TGA. Wyniki badań kinetyki procesu przedstawiono na rysunku 7. Stwierdzono, że dodatek ABP w ilości do 1% wag. przyspiesza proces fototelomeryzacji w porównaniu z próbkami odniesienia (bez ABP oraz bez ABP i bez TGA). Wzrost zawartości ABP ponad 1% wag. wydłuża czas trwania reakcji. Zaobserwowano znaczący spadek maksymalnej szybkości telomeryzacji w przypadku układu z 5% wag. ABP, ale przez dłuższy czas naświetlania utrzymywała się ona na relatywnie wysokim poziomie, co może być spowodowane przeszkodami stereochemicznymi tworzących się makrorodników. Podobne zależności stwierdzono w przypadku konwersji wiązań podwójnych, które zostały przedstawione na rysunku 7b. Najwyższą konwersję uzyskała próbka zawierająca 3% wag. ABP (po 15 min naświetlania). Wszystkie badane układy cechowały się jednak wyższą konwersją wiązań podwójnych w porównaniu z próbkami odniesienia (średnio 50% dla próbek odniesienia i 100% dla mieszaniny zawierającej 3% wag. ABP), co potwierdza oczekiwany pozytywny wpływ ABP.



Rys. 7. Zależność szybkości fototelomeryzacji (a) oraz konwersji wiązań podwójnych (b) od czasu naświetlania i zawartości ABP

Otrzymane dane z badań foto-DSC skonfrontowano z wynikami uzyskanymi w reaktorze. Proces fototelomeryzacji układu odniesienia (bez ABP) zakończył się zżelowaniem po 3 min od rozpoczęcia naświetlania. Zarejestrowano szczyt temperaturowy ok. 120°C (ryc. 8). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości ABP w układzie maleje wartość szczytu temperaturowego reakcji (z 120°C dla układu niezawierającego ABP do 51°C dla 5% wag. ABP) oraz występuje on później (w 3. minucie dla próbek z 0,5, 1 oraz 3% ABP; w 6. minucie w przypadku próbki najwyższą zawartością ABP).

W dalszej kolejności zbadano lepkość dynamiczną i zawartość części stałych w otrzymanych roztworach telomerów. Wyniki przedstawiono na rysunku 9.

Lepkość uzyskanych żywic akrylanowych znacząco malała wraz ze wzrostem zawartości ABP w układzie (z 215 Pa·s dla ABP-0 do 15,4 Pa·s dla ABP-5), co koreluje z obniżeniem szczytu temperaturowego ze względu na lepszą wymianę energii w mieszaninie o niższej lepkości. W przypadku wartości SC zauważono odwrotne zależności jak w przypadku konwersji wiązań podwójnych, lecz spadek tej wartości potwierdza przypuszczenie o tworzeniu przeszkód stereochemicznych przez powstające makrorodniki zawierające 4-akryloilooksybenzofenon, co tłumaczy również wydłużenie trwania reakcji (późniejszy szczyt temperaturowy). Najwyższą zawartość części stałych wykazał układ niezawierający ABP w swo-



Rys. 8. Zależność temperatury układu reakcyjnego od czasu naświetlania dla układów o różnej zawartości ABP



Rys. 9. Wpływ ABP na lepkość dynamiczną (a) oraz zawartość części stałych (b) w uzyskanych żywicach akrylanowych

im składzie (97,5% wag.), a najniższą układ z największą ilością ABP (86% wag.). Możliwe jest więc uzyskanie fotoreaktywnych żywic akrylanowych o pożądanej lepkości (<25 Pa·s) i wysokiej konwersji monomerów (>90% wag.) oraz wysokiej zawartości fotosieciowalnych telomerów (z 5% wag. ABP).

WNIOSKI

Stwierdzono, że z użyciem TBM, BTChM oraz TGA możliwe jest uzyskanie żywic akrylanowych o niskiej lepkości (<25 Pa·s) oraz niskiej zawartości części lotnych (<25 % wag.), potencjalnie zdolnych do fotosieciowania, przy czym kluczową rolę odgrywa rodzaj i ilość użytego telogenu. Wykazano, że dodatek telogenów generalnie obniża szybkość reakcji. Stwierdzono również, że zwiększenie zawartości 4-akryloilooksybenzofenonu w układzie przyspiesza reakcję, lecz obniża zawartość części stałych i lepkość uzyskanych żywic akrylanowych. Potwierdzono, że wzrost zawartości fotoinicjatora w układzie podwyższa lepkość oraz zawartość części stałych uzyskanych produktów. Najwyższą konwersją monomerów (95%) i najniższą lepkością (13 Pa·s) cechowały się układy z 5,5% wag. TGA. Zauważono także, że wzrost zawartości 4-akryloilooksybenzofenonu wpływa na obniżenie lepkości systemów oraz spowolnienie reakcji fototelomeryzacji, co korzystnie wpływa na właściwości otrzymywanych żywic.

LITERATURA

- [1] Lambourne R., Strivens T.A. Paint and surface coatings theory and practice. Woodhead Publishing, 1999.
- [2] Prieto J., Kiene J. Wood coatings. In: Wood coatings. Vincentz Network, 2018.
- [3] Wagner O. Polymerdispersionen in silikatsystemen. Farbe Lack 1991, 97, 109–113.
- [4] Pföhler P., Zosel A., Baumstark R. Elastic coating systems for the renovation of facades. Surf. Coat. Austr. 1995, 18–23.
- [5] Brock T., Groteklaes M., Mischke P. European coatings handbook. Vincentz Network, 2014.
- [6] Kowalczyk A., Weisbrodt M., Schmidt B., Kraśkiewicz A. The effect of type-I photoinitiators on the kinetics of the UV-induced cotelomerization process of acrylate monomers and properties of obtained pressure-sensitive adhesives. Materials 2021, 14.
- [7] Kowalczyk A., Weisbrodt M., Schmidt B., Gziut K. Influence of acrylic acid on kinetics of UV-induced cotelomerization process and properties of obtained pressure-sensitive adhesives. Materials 2020, 13.
- [8] Bhatnagar A., Arvidson B., Pataki W. Prepreg ballistic composites. Lightweight Ballistic composites: Military and law-enforcement applications. Woodhead Publishing, 2006.
- [9] Lambourne R. Paint composition and applications a general introduction. In: Lambourne R., Strivens T.A. (ed.). Paint and surface coatings. Woodhead Publishing, 1999.
- [10] Chiantore O., Lazzari M. Characterization of acrylic resins. Int. J. Polym. Anal. Charact. 1996, 2, 395–408.
- [11] Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerisation to form polymer beads. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2000, 161, 259–269.
- [12] Chen J., Chalamet Y., Taha M. Telomerization of butyl methacrylate and 1-octadecanethiol by reactive extrusion. Macromol. Mater. Eng. 2003, 288, 357–364.
- [13] Bolshakov A.I., Kuzina S.I., Kiryukhin D.P. Tetrafluoroethylene telomerization initiated by benzoyl peroxide. Russ. J. Phys. Chem. A. 2017, 91, 482–489.
- [14] Starks C.M. Free radical telomerization. Academic Press, 1974.
- [15] Ameduri B., Boutevin B., Kostov G. Synthesis and copolymerization of vinylidene fluoride (VDF) with trifluorovinyl monomers. Macromol. Chem. Phys. 2002, 203, 1763–1771.
- [16] Behr A., Becker M., Beckmann T., Johnen L., Leschinski J., Reyer S. Telomerization: Advances and applications of a versatile reaction. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3598–3614.
- [17] Faßbach T.A., Vorholt A.J., Leitner W. The telomerization of 1,3-dienes A reaction grows up. Chem. Cat. Chem. 2019, 11, 1153–1166.
- [18] David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B. Use of iodocompounds in radical polymerization. Chem. Rev. 2006, 106, 3936–3962.
- [19] Améduri B., Boutevin B., Gramain P. Synthesis of block copolymers by radical polymerization and telomerization. Adv. Polym. Sci. 1997, 127, 87–142.
- [20] Loubat C., Boutevin B. Telomerization of acrylic acid with mercaptans: Part 2. Kinetics of the synthesis of star-shaped macromolecules of acrylic acid. Polym. Int. 2001, 50, 375–380.
- [21] Kabatc J. The influence of a radical structure on the kinetics of photopolymerization. J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2017, 55, 1575–1589.

BADANIE ZMIAN POTENCJAŁU ZETA MEMBRAN ULTRAFILTRACYJNYCH W PROCESIE OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW Z MYJNI SAMOCHODOWEJ

Piotr WOŹNIAK

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

WSTĘP

Myjnie samochodowe to rodzaj działalności, w której zużywa się duże ilości czystej wody i odprowadza do środowiska ścieki zawierające szkodliwe chemikalia. Ilość wody potrzebnej do umycia każdego samochodu w zależności od jego rodzaju szacuje się na 150–600 l [1, 2]. Zanieczyszczenie ścieków spowodowane jest trzema źródłami: środkami chemicznymi stosowanymi w myjni samochodowej, eksploatacją samochodów oraz zanieczyszczeniami komunikacyjnymi, takimi jak zanieczyszczenia nawierzchni drogowych, kurz, piasek, sól i drobne cząstki spalin [1]. Obecnie do separacji tych zanieczyszczeń powszechnie stosuje się następujące procesy: filtrację piaskową, elektrokoagulację, koagulację chemiczną, ozonowanie oraz metody biologiczne [3]. Jednak wymienione powyżej tradycyjne metody są często nieskuteczne. Z tego powodu procesy membranowe takie jak ultrafiltracja (UF), mikrofiltracja (MF) i nanofiltracja (NF) zyskały duże zainteresowanie jako doskonalsze metody usuwania zanieczyszczeń ze ścieków powstających w myjniach samochodowych [4].

Wykorzystanie technologii membranowej jest znacznie ograniczane przez zanieczyszczenie membran (fouling), które powoduje zmniejszenie wydajności i wzrost kosztów operacyjnych. Redukcje zjawiska foulingu można osiągnąć za pomocą następujących metod: wstępnego oczyszczania ścieków, modyfikacji membrany oraz monitorowania i czyszczenia membran [5]. Zanieczyszczenie membrany występuje, gdy cząstki osadzają się na jej powierzchni lub w porach, zmniejszając wydajność i wpływając na selektywność, jak również na przepływ permeatu przez pory. W celu utrzymania wydajności membrany często wymagane jest wstępne uzdatnianie wody zasilającej i chemiczne czyszczenie membrany. W przypadku nieodwracalnego zanieczyszczenia lub degradacji po agresywnym czyszczeniu membrany muszą być wymieniane, co dodatkowo zwieksza koszty operacyjne. W związku z tym wymagane są szeroko zakrojone badania dotyczące scharakteryzowania i optymalizacji powierzchni membran w celu zapobiegania ich zanieczyszczeniu. Membrany są często produkowane z polimerów hydrofobowych, takich jak fluorek poliwinylidenu (PVDF) lub polieterosulfon (PES). Takie membrany są trwałe, ale ze względu na oddziaływania hydrofobowe adsorbuja na powierzchni różne zanieczyszczenia. Aby temu zapobiec, stosuje się hydrofilizację membran [6], jednak również hydrofilizowana membrana może ulec zanieczyszczeniu. Przyczyną powstawania zanieczyszczeń moga być oddziaływania elektrostatyczne miedzy membrana a składnikami zanieczyszczajacymi. Roztwory zasilające są zazwyczaj złożonymi mieszaninami zawierającymi szeroką gamę substancji przenoszących ładunek, w tym surfaktanty, makrocząsteczki (np. białka, polisacharydy i kwasy nukleinowe), jony, polielektrolity [7]. Interakcje między tymi substancjami a powierzchnią membrany mogą znacząco zmienić ładunek powierzchniowy membrany, co wynika z oddziaływań między ładunkami na powierzchni membrany a naładowanymi substancjami rozpuszczonymi [8]. Ładunek powierzchni membrany ma znaczący wpływ na właściwości separacyjne membrany, charakter i zakres zanieczyszczenia, a także polaryzację stężenia.

Układ naładowanych cząstek w bliskiej odległości od powierzchni membrany określany jest jako podwójna warstwa elektryczna (EDL) [7]. Ładunek w EDL jest najbardziej skoncentrowany w pobliżu powierzchni membrany i zmniejsza się wraz ze wzrostem odległości od niej (rys. 1), co odzwierciedla



Rys. 1. Model elektrochemicznej warstwy podwójnej na granicy faz ciało stałe-ciecz

stały spadek potencjału [9]. Jony blisko powierzchni membrany znajdują się w nieruchomej warstwie Sterna, w której rozkład ładunku i potencjału elektrycznego determinują oddziaływania między jonami, dipolami i powierzchnią membrany. Za warstwą Sterna i oddzieloną od niej płaszczyzną ścinania znajduje się rozproszona warstwa Gouya–Chapmana (warstwa dyfuzyjna), w której jony mogą swobodnie poruszać się dzięki ruchowi napędzanemu termicznie [7, 9]. Pomiędzy warstwą adsorpcyjną a dyfuzyjną występuje potencjał elektrokinetyczny nazywany potencjałem zeta. Jako graniczną wartość określającą stabilność dyspersji przyjmuje się ok. ±30 mV [8].

Badanie potencjału elektrycznego membran jest bardzo użytecznym narzędziem, pomagającym w odpowiedniej interpretacji i przewidywaniu ich właściwości filtracyjnych, szczególnie w odniesieniu do zanieczyszczeń. Powszechne sposoby charakteryzowania interakcji substancja rozpuszczona-membrana na granicy faz ciało stałe-roztwór wymagają wcześniejszej wiedzy o potencjale zeta [7, 10, 11]. Jest to potencjał elektryczny warstwy podwójnej występującej przy powierzchni ciała stałego lub innych cząsteczek rozproszonych w kontakcie z roztworem elektrolitu. Potencjał zeta można wyznaczyć za pomocą pomiaru prędkości naładowanych cząstek poruszających się w kierunku elektrody przez roztwór w obecności zewnętrznego pola elektrycznego [12, 13]. Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na potencjał zeta są pH oraz siła jonowa i stężenie substancji w roztworze. Badanie ładunku powierzchniowego w funkcji pH ma kluczowe znaczenie dla zrozumienia właściwości kwasowo-zasadowych grup funkcyjnych powierzchni błony [14]. Ponieważ aniony są adsorbowane łatwiej niż kationy, w środowisku zasadowym ładunek powierzchni jest zwykle ujemny. W przypadku braku specyficznej adsorpcji w warstwie Sterna jonami determinującymi potencjał są zdysocjowane cząsteczki wody [15]. Ładunek i wynikający z niego potencjał zeta membrany zależą od pH, ponieważ grupy funkcyjne membrany różnie protonują i deprotonują w zakresie pH [16]. Powierzchnie w kontakcie z wodą uzyskują ładunek powierzchniowy oparty na dwóch mechanizmach: reakcji chemicznych (czesto reakcjach kwasowo-zasadowych) lub adsorpcji jonów. Reakcje chemiczne mogą np. zmienić grupy powierzchniowe –OH w grupy –OH₂⁺ w zależności od pH [17, 18]. Ładunek membrany jest istotny dla wydajności membrany, ponieważ wpływa na odpychanie elektrostatyczne między jonami lub naładowanymi cząsteczkami a jej powierzchnią [19]. Dodatkowo ze względu na dysocjację grup funkcyjnych na powierzchni membran wartość pH układu może wpływać na przepuszczalność membrany. Wartość pH może również wpływać na właściwości cząsteczek w roztworze poddawanym oczyszczaniu. Na przykład przy niskim pH humusowe grupy funkcyjne będą protonować, a przy wysokim pH – deprotonować. To z kolei będzie odgrywać rolę w interakcji między cząsteczkami humusu a membraną [20]. Dogłębne zrozumienie wzajemnych powiązań między wydajnością membran a ich właściwościami chemicznymi ma ogromne znaczenie w badaniach nad membranami. Wraz ze wzrostem siły jonowej podwójna warstwa elektryczna staje się bardziej skompresowana, podczas gdy potencjał zeta maleje, i na odwrót. Wartościowość jonów jest również ważna przy pomiarze potencjału. Dla jonów o wyższej wartościowości np. Ca²⁺, Al³⁺ podwójna warstwa elektryczna staje się bardziej zwarta, a potencjał się zmniejsza [19, 21].

Zależność między potencjałem zeta a stężeniem cząstek jest złożona i zwykle zależy od adsorpcji powierzchniowej i wpływu EDL. Można jednak stwierdzić, że w warunkach rozcieńczonych dominuje zjawisko adsorpcji powierzchniowej, a co za tym idzie – potencjał wzrasta wraz ze stężeniem. Jednak przy wyższym zakresie stężeń dominuje wpływ grubości EDL, a następnie wraz ze wzrostem stężenia obserwuje się efekt odwrotny, tj. spadek potencjału przy mniejszej stabilności dyspersji [19, 22].

Oprócz wartości potencjału zeta w roztworze wodnym w określonym zakresie pH istotnym parametrem do analizy jest punkt izoelektryczny (IEP). Jest to wartość pH, przy której potencjał zeta wynosi 0 mV i następuje odwrócenie ładunku na powierzchni. Jest wrażliwy na modyfikacje powierzchni i daje wskazówki na temat istoty zmiany chemii powierzchni [15, 23].

Gdy płyn zawierający naładowane cząsteczki jonowe może przepływać przez naładowaną kapilarę lub membranę z powodu gradientu ciśnienia, wówczas różnica potencjałów mierzona przy zerowym prądzie jest potencjałem przepływu [24]. Potencjał przepływu zależy od szeregu właściwości roztworu, w tym potencjału zeta, lepkości, szybkości dyfundujących jonów i stałej dielektrycznej. W przypadku pomiarów potencjał strumieniowy można wygenerować na dwa sposoby. W pierwszej metodzie roztwór elektrolitu zostaje przefiltrowany przez materiał porowaty w celu pomiaru potencjału przepływu poprzecznego. Tutaj mierzona jest podwójna warstwa elektryczna w porach, z błędami wynikającymi z nakładania się warstwy podwójnej z przeciwnych stron porów. W drugiej metodzie elektrolit przepływa przez wąski kanał utworzony z membrany umieszczonej pomiędzy dwiema płytami z przepływem przez powierzchnię membrany, umożliwiając pomiar stycznego potencjału przepływu. Kiedy roztwory elektrolitu są pompowane przez materiał porowaty, kapilarę lub jakikolwiek wąski kanał, generowany jest potencjał przepływu. Roztwór w porach lub kanale niesie ładunek netto, gdy więc płynie, generuje prąd strumieniowy, co powoduje powstanie różnicy potencjałów, co z kolei przeciwdziała ruchowi jonów (rys. 2). Dzieje się tak, ponieważ w miarę gromadzenia się ładunków przeciwnych w kierunku



Rys. 2. Schemat potencjału przepływowego, przepływ elektrolitu w kanale pomiędzy membranami

przepływu powstaje potencjał przepływu [16, 20]. W stanie równowagi prąd upływu i prąd strumienia są równe co do wielkości. Zmierzona różnica potencjałów na błonie lub kapilarze w tym momencie jest potencjałem przepływu. Stąd ładunek na powierzchni jest powiązany z potencjałem przepływu i przyłożoną różnicą ciśnień [25, 26]. W przypadku pomiarów potencjału przepływu stycznego przepływ elektrolitu odbywa się wzdłuż powierzchni membrany, a nie przez pory membrany. Kanał przepływowy jest zwykle utworzony przez dwie identyczne powierzchnie membrany zwrócone do siebie i znajdujące się w niewielkiej odległości. Pomiary styczne przezwyciężają kilka niedociągnięć w technice potencjału strumienia poprzecznego. Podstawową zaletą jest to, że szerokość kanału jest ustalana przez przyrząd, a nie materiał, więc nie ma problemu z unieważnieniem równania Helmholtza– Smoluchowskiego ze względu na nakładanie się podwójnych warstw. Umożliwia to również pomiar materiałów o bardzo małych porach, a także usunięcie problemów związanych z dużym spadkiem ciśnienia i odrzucaniem form jonowych przez takie membrany. Ponieważ przepływ odbywa się wzdłuż powierzchni membrany, a nie przez materiał, stąd udział porów, wielowarstwowość itp. są ignorowane i mierzony jest tylko potencjał zeta najwyższej części powierzchni membrany. W związku z tym technika ta jest znacznie częściej stosowana w porównaniu z pomiarami potencjału przepływu poprzecznego [7].

Równanie stosowane do obliczania potencjału zeta z wykorzystaniem danych prądu strumieniowego wymaga dokładnej znajomości długości i przekroju kanału strumieniowego, czyli wielkości próbki stałej:

$$\zeta = \frac{dI_{str}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{L}{A}$$
(1)

gdzie: dl/dp – nachylenie prądu strumienia w funkcji różnicy ciśnień, η – lepkość elektrolitu, ε – współczynnik dielektryczny elektrolitu, ε_0 – przenikalność elektryczna, L – długość kanału strumienia, A – przekrój kanału strumienia.

Dla typów próbek, w których geometria kanału strumieniowego jest nieznana (np. płaskie ciała stałe o nieregularnych rozmiarach, włókna, tekstylia i próbki ziarniste), ma zastosowanie pochodna równania Helmholtza–Smoluchowskiego (2). To równanie wykorzystuje dane dotyczące potencjału strumienia w połączeniu z przewodnością elektrolitu:

$$\zeta = \frac{dU_{str}}{d\Delta p} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \kappa_B \tag{2}$$

gdzie: dU/dp – nachylenie potencjału przepływu w funkcji różnicy ciśnień, κ_B – przewodność elektrolitu.

Celem pracy było zbadanie wydajności membran ultrafiltracyjnych w usuwaniu środków stosowanych do mycia samochodów w myjni samochodowej oraz ich wpływu na ładunek powierzchniowy membrany. Przedstawiono mechanizmy wyjaśniające zachowanie strumienia podczas procesu ultrafiltracji tych roztworów.

MATERIAŁY I METODY

Potencjały zeta membrany mierzono za pomocą pomiarów potencjału strumieniowego przeprowadzonych w systemie SurPASS (Anton Paar, Graz, Austria). Pomiary potencjału zeta przeprowadzono w zakresie pH 2–8, wykonując trzy powtórzenia dla każdego punktu pomiarowego. Punkt pomiarowy wyznaczany był automatycznie przez program zmieniający wartość pH co 0,3. Wykorzystano dwie membrany z polieterosulfonu (PES) o różnych średnicach porów UE10 (10 kDa) oraz UE110 (110 kDa). Proces ultrafiltracji przeprowadzono pod ciśnieniem 2 bar przy przepływie nadawy 1,6 m/s. Przeprowadzono 10-godzinny proces z wykorzystaniem detergentu (Turbo Foam) i hydrowosku stosowanych do mycia samochodów w rozcieńczeniu 0,5% ze skoncentrowanego płynu (rozcieńczono według zale-ceń producenta do stosowania w myjni samochodowej).

WYNIKI

Aby zbadać wpływ adsorpcji detergentów i hydrowosku na zmiany ładunku powierzchniowego membran, do pomiarów potencjału zeta zastosowano membrany po 10-godzinnym procesie ultrafiltracji tych środków oraz porównano z nieużywanymi membranami. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki uzyskane podczas procesu UF przy różnicy ciśnień 2 atm i prędkości przepływu ok. 1,6 m/s. Obserwowany spadek wydajności dla wody wynikał z kompresji membran oraz odkładania się na nich zanieczyszczeń wymywanych ze ścianek instalacji. Największy wpływ na spadek strumienia podczas ultrafiltracji środków do mycia samochodu ma hydrowosk, którego adsorpcja na powierzchni membrany spowodowała spadek wydajności procesu o 90% dla membrany UE110 oraz 60% dla membrany UE10.



Rys. 3. Wpływ środków do mycia samochodów na spadek strumienia permeatu



Rys. 4. Zależność potencjału zeta od wartości pH dla membrany UE10



Rys. 5. Zależność potencjału zeta od wartości pH dla membrany UE110

Tabela 1. Wpływ	v detergentu i wo	sku na przesunięcie	punktu izoelektr	ycznego membrar
		1 2		

Membrana	Czysta	Woda	Detergent	Hydrowosk
UE10	3,57	3,69	1,97	4,15
UE110	3,92	3,35	2,34	7,66

Zwykle skuteczność procedury czyszczenia ocenia się tylko na podstawie pomiarów wydajności strumienia. Nie daje to jednak żadnych informacji o właściwościach powierzchni membrany. Pomiary potencjału zeta membrany są w stanie dostarczyć dodatkowych przydatnych informacji na temat stanu jej powierzchni i są wykonywane przy różnej wartości pH (rys. 4 i 5). Przy pH niższym niż punkt izoelek-tryczny powierzchnia membrany ma pozorny ładunek dodatni z powodu adsorpcji jonów H⁺, podczas gdy przy wysokim pH zachodzi adsorpcja OH⁻. W pH obojętnym membrany wykonane z pochodnych kwasu sulfonowego mają ładunek ujemny. Porównując czystą membranę z membraną po procesie UF przeprowadzonym dla destylowanej wody, zauważamy różnicę w przebiegu krzywej, jednak nie ma wyraźnej zmiany w wartości punktu izoelektrycznego, z czego można wnioskować, że zmiana ta wynika z zabrudzenia powierzchni membrany zanieczyszczeniami z instalacji, a nie ze zmiany właściwości powierzchni membran.

W przeprowadzonym badaniu dla obydwu membran obserwujemy ten sam trend zmiany ładunku w zależności od zastosowanego płynu (tabela 1). W przypadku wosku obserwujemy wzrost potencjału elektrycznego na powierzchni membrany w porównaniu z czystą membraną (rys. 3 i 4). Odwrotna sytuacja zachodzi w przypadku detergentów, które w zakresie pH poniżej 5 znacząco zwiększają ładunek na powierzchni, co ma odzwierciedlenie w wydajności filtracji tych płynów. Wysoce ujemny ładunek membrany może przyciągać i wiązać się z dodatnimi składnikami nadawy, takimi jak jony dwuwartościowe (np. wapń i magnez), powodując odkładanie się osadu na powierzchni membrany i spadek strumienia permeatu.

Wpływ detergentów na potencjał elektryczny membrany sprawia, że pod wpływem ujemnie naładowanych grup funkcyjnych cząsteczek środka powierzchniowo czynnego membrana staje się bardziej naładowana ujemnie (rys. 3 i 4). Przy wysokim pH oddziaływania hydrofobowe między cząsteczkami detergentu a ujemnie naładowaną powierzchnią membrany skutkują znaczną adsorpcją detergentu i bardziej ujemnym potencjałem membrany. Przy niskim pH przyciąganie elektrostatyczne i możliwe asocjacje środka powierzchniowo czynnego na powierzchni membrany mają jeszcze większy wpływ na potencjał zeta. Dla membran po procesie UF z wykorzystaniem detergentu nastąpiło przesunięcie punktu izoelektrycznego do niższej wartości pH, dla UE10 z 3,57 do 1,97 i dla UE110 z 3,92 do 2,34 (tabela 1). Zwiększenie ładunku ujemnego na powierzchni poprawiło właściwości hydrofilowe membran, co było widoczne pod postacią większej wartości strumienia w porównaniu z czystą wodą. Dla membran po procesie UF z wykorzystaniem hydrowosku obserwujemy przesunięcie punktu izoelektrycznego do wyższej wartości pH w porównaniu z czystą membraną, zwłaszcza dla membrany UE110, gdzie ten punkt ustalony został dla pH 7,66 i gdzie spowodowało to spadek wydajności o 90%. Dla UE10 punkt izoelektryczny wyznaczono dla pH 4,15, a spadek wydajności wyniósł 60%.

WNIOSKI

- 1. Dane dotyczące potencjału zeta czystych i zabrudzonych membran pokazują, że jest on zmieniany przez adsorpcję środków stosowanych w myjni samochodowej.
- 2. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że anionowe środki powierzchniowo czynne zawarte w detergentach stosowanych w myjni samochodowej poprawiają właściwości hydrofilowe membran, zwiększając wydajność procesu.
- 3. Hydrowosk silnie sorbuje na powierzchni membrany, co powoduje spadek wydajności strumienia i zmiany ładunku membrany
- 4. Membrany o mniejszej średnicy porów (10 kDa) są bardziej odporne na powstawanie zanieczyszczeń na ich powierzchni, co przekłada się na mniejsze spadki wydajności.

PODZIĘKOWANIA

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 352135 zł, całkowita wartość projektu 352 135 zł.



LITERATURA

- [1] Uçar D. Membrane processes for the reuse of car washing wastewater. J. Water Reuse Desalin. 2017, 8, 169–175.
- [2] Ghaly A.E., Mahmoud N.S., Ibrahim M.M., Mostafa E.A., Abdelrahman E.N., Emam R.H., Kassem M.A., Hatem M.H. Water use, wastewater characteristics, best management practices and reclaimed water criteria in the carwash industry: A review. Int. J. Bioprocess Biotechnol. Adv. 2021, 7, 240–261.
- [3] Kiran S.A., Arthanareeswaran G., Lukka Thuyavan Y., Ismail A.F. Influence of bentonite in polymer membranes for effective treatment of car wash effluent to protect the ecosystem. Ecotox. Environ. Safe. 2015, 121, 186–192.
- [4] Torkashvand J., Farzadkia M., Younesi S., Gholami M. A systematic review on membrane technology for carwash wastewater treatment: efficiency and limitations. Desalin. Water Treat. 2021, 210, 81–90.

- [5] Cheng X.X., Zhou W.W., Wu D.J., Luo C.W., Jia RB., Li P.J., Zheng L., Zhu X.W., Liang H. Pre-deposition layers for alleviating ultrafiltration membrane fouling by organic matter: role of hexagonally and cubically ordered mesoporous carbons. Sep. Purif. Technol. 2020, 240, 116599
- [6] Breite D., Went M., Prager A., Schulze A. The critical zeta potential of polymer membranes: how electrolytes impact membrane fouling. RSC Adv. 2016, 6, 98180-98189.
- [7] Johnson D.J., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. State of the art review on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties. Desalination 2018, 434, 12–36.
- [8] Owczarz P., Ziółkowski P., Dziubiński M. Pomiar potencjału zeta jako metoda wyznaczania punktu przemiany fazowej zol-żel dla układów chitozanowych. Inż. Apar. Chem. 2016, 4, 152–153.
- [9] Oatley-Radcliffe D.L., Aljohani N., Williams P.M., Hilal N. Electrokinetic phenomena for membrane charge. In: Hilal N., Ismail A., Matsuura T., Oatley-Radcliffe D. (eds.). Membrane characterization. Elseviere, 2017, 405–422
- [10] Martin A., Martinez F., Malfeito J., Palacio L., Prádanos P., Hernández A. Zeta potential of membranes as a function of pH: Optimization of isoelectric point evaluation. J. Membr. Sci. 2003, 213(1-2), 225–230.
- [11] Lettmann C., Möckel D., Staude E. Permeation and tangential flow streaming potential measurements for electrokinetic characterization of track-etched microfiltration membranes. J. Membr. Sci. 1999, 159(1-2), 243–251.
- [12] Cai H., Fan H., Zhao L., Hong H., Shen L., He Y., Chen J. Effects of surface charge on interfacial interactions related to membrane fouling in a submerged membrane bioreactor based on thermodynamic analysis. J. Colloid Interface Sci. 2016, 465, 33–41.
- [13] Lu G., Gao P. Emulsions and microemulsions for topical and transdermal drug delivery. In: Handbook of non-invasive drug delivery systems. William Andrew Publishing, 2010, 59–94
- [14] Al-Amoudi A., Williams P., Mandale S., Lovitt R.W. Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability. Sep. Purif. Technol. 2007, 54(2), 234–240.
- [15] Pontié M., Chasseray X., Lemordant D., Lainé J.M. The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments. J. Membr. Sci. 1997, 129(1), 125–133.
- [16] Möckel D., Staude E., Dal-Cin M., Darcovich K., Guiver M. Tangential flow streaming potential measurements: hydrodynamic cell characterization and zeta potentials of carboxylated polysulfone membranes. J. Membr. Sci. 1998, 145(2), 211–222.
- [17] Calvo J.I., Hernández A., Prádanos P., Tejerina F. Charge adsorption and zeta potential in cyclopore membranes. J. Colloid Interf. Sci. 1996, 181(2), 399–412.
- [18] Huisman I.H., Prádanos P., Calvo J.I., Hernández A. Electroviscous effects, streaming potential, and zeta potential in polycarbonate track-etched membranes. J. Membr. Sci. 2000, 178(1-2), 79–92.
- [19] Bhattacharjee S. DLS and zeta potential–what they are and what they are not? J. Control. Release. 2016, 235, 337–351.
- [20] Elimelech M., Chen W.H., Waypa J.J. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer. Desalination 1994, 95(3), 269–286.
- [21] Chatterji S., Kawamura M. Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste. Cem. Concr. Res. 1992, 22, 774–782.
- [22] Nägele E.W. The transient zeta potential of hydrating cement. Chem. Eng. Sci. 1989, 44(8), 1637–1645.
- [23] Kirkwood J., Hargreaves D., O'Keefe S., Wilson J. Using isoelectric point to determine the pH for initial protein crystallization trials. Bioinformatic, 2015, 31(9), 1444–1451.
- [24] Singh N., Husson S.M., Zdyrko B., Luzinov I. Surface modification of microporous PVDF membranes by ATRP. J. Membr. Sci. 2005, 262(1-2), 81–90.
- [25] Lyklema J. Fundamentals of interface and colloid science: Particulate colloids. Elsevier, 2005.
- [26] Peeters J.M., Mulder M.H., Strathmann H. Streaming potential measurements as a characterization method for nanofiltration membranes. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 1999, 150(1-3), 247–259.

EFEKTY CIEPLNE PROCESU ADSORPCJI W KOLUMNIE Z NIERUCHOMYM ZŁOŻEM

Kamila ZABIELSKA, Elżbieta GABRUŚ

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

WSTĘP

Adsorpcja jest procesem przebiegającym na powierzchni graniczących ze sobą faz, polegającym na tym, że poszczególne składniki występują w innym stężeniu na granicy faz niż w obydwu fazach. Sam mechanizm procesów jest złożony i zależy od właściwości chemicznych i fizycznych gazu oraz ciała stałego zwanego adsorbentem [1–2]. Ocena procesu adsorpcji opiera się zwykle na zdolności adsorpcyjnej adsorbentu wobec substancji adsorbowanej przyciąganej do powierzchni tego ciała stałego z siłą, której miarą jest efekt cieplny procesu. Zagadnienie pojemności adsorpcyjnej opisuje się modelami matematycznymi najczęściej w postaci izoterm adsorpcji i będzie omówione w tej pracy na przykładzie układu adsorpcyjnego: ditlenek węgla – azot – zeolit 13X [3].

Efekty cieplne procesu adsorpcji reprezentowane sa przez ciepło adsorpcji, energię adsorpcji oraz energię aktywacji, a ich wartości pozwalają na klasyfikację danego układu adsorpcyjnego. Procesy adsorpcyjne możemy podzielić w zależności od rodzaju sił biorących udział w procesie na fizyczne i chemiczne. Określenie charakteru procesu ma istotne znaczenie, ponieważ wiekszość komercyjnych instalacji opiera się na zastosowaniu fizycznej adsorpcji. O adsorpcji fizycznej zwanej fizysorpcją mówimy wtedy, gdy czasteczki gazu wiązane są słabymi siłami oddziaływań międzycząsteczkowych (siły van der Vaalsa). Natomiast adsorpcja chemiczna, nazywana inaczej chemisorpcja, polega na przejściu elektronów pomiędzy adsorbentem a adsorbatem (substancją adsorbującą się) w wyniku dużej siły wiązania pomiędzy nimi [4]. Ciepło adsorpcji w procesie fizysorpcji jest zwykle poniżej 80 kJ/mol, a wartości wyższe wskazują na chemisorpcję. Energia adsorpcji poniżej 8 kJ/mol charakteryzuje adsorpcję fizyczną, pomiędzy 8–16 kJ/mol wymiane jonową, a powyżej 16 kJ/mol adsorpcję chemiczną. Energia aktywacji jest mniejsza od 40 kJ/mol dla fizysorpcji, a powyżej tej granicy mamy do czynienia z chemisorpcją [5]. Jako kryterium najczęściej stosowana jest pierwsza wartość, nazywana izosterycznym ciepłem adsorpcji. Definiuje się ją jako stosunek nieskończenie małej zmiany entalpii adsorbatu do nieskończenie małej zmiany ilości zaadsorbowanej q_m przy stałej temperaturze T i ciśnieniu p i można je przedstawić za pomocą równania (1) [4]:

$$Q_{st} = \left(\frac{\partial Q}{\partial q_m}\right)_{P,T} \tag{1}$$

Ciepło adsorpcji można oznaczyć różnymi metodami. Najbardziej wiarygodne dane można uzyskać z pomiarów kalorymetrycznych [5]. Do wyznaczania ciepła adsorpcji można zastosować metodę chromatograficzną, która wyróżnia się szybkością dokonywania pomiarów, zadowalającą dokładnością oraz znormalizowaną aparaturą. Jednak metodę tę można stosować do małych stężeń adsorptywu. Metody kalorymetryczne i chromatograficzne można zaliczyć do czułych metod oceny sił adsorpcyjnych i energii adsorpcji. W praktyce wielkość tę określa się jako zmianę entalpii i oblicza na podstawie izoterm adsorpcji w dwóch lub więcej temperaturach [6].

Celem pracy było: (a) wyznaczenie izosterycznego ciepła adsorpcji z danych równowagowych, (b) określenie zmienności izosterycznego ciepła adsorpcji od stopnia pokrycia powierzchni adsorbentu, (c)

analiza efektów energetycznych podczas adsorpcji w kolumnie z nieruchomym złożem na podstawie profili temperaturowych, (d) określenie wpływu stężenia adsorbatu na maksymalny wzrost temperatury złoża.

WYZNACZANIE CIEPŁA ADSORPCJI Z IZOTERM

Ciepło adsorpcji można wyznaczyć bezpośrednio z krzywych równowag adsorpcji. Odziaływania między adsorbentem a adsorptywem są ilościowo opisane za pomocą równowag adsorpcji, które określają zależność stężenia w fazie objętościowej i zaadsorbowanej na adsorbencie [1, 7]. Liczba cząsteczek zaadsorbowanych w warunkach równowagi na powierzchni adsorbentu *q* * zależy od temperatury procesu *T* i ciśnienia cząstkowego zaadsorbowanej substancji *p* [1]:

$$q^* = f(T, p) \tag{2}$$

Równowaga adsorpcji jest ściśle powiązana z temperaturą i ciśnieniem, dlatego można ją przedstawić w następujący sposób:

przy stałej temperaturze T – izoterma:

$$q^* = f(p)_T \tag{3}$$

przy stałym ciśnieniu p – izobara:

$$q^* = f(T)_p \tag{4}$$

Na podstawie izoterm adsorpcji zbadanych dla różnych temperatur wyznacza się izostery adsorpcji. Są to linie równowagi w układzie współrzędnych ciśnienie cząstkowe składnika–temperatura dla ustalonej ilości adsorbowanego składnika w ziarnach. Dokładna analiza równowagi adsorpcji pozwoli na obliczenie izosterycznego ciepła adsorpcji składników mieszaniny gazowej. Zależność ciepła adsorpcji od stężenia adsorbatu w fazie stałej dostarcza istotnych informacji m.in. o charakterze powierzchni adsorbentu i wzajemnych oddziaływań zaadsorbowanych cząstek [4, 8].

Zależność ciepła adsorpcji Q_{st} od stężenia substancji zaadsorbowanej w fazie stałej można wyznaczyć za pomocą równania (5) Clausiusa–Clapeyrona [9]:

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_q = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}}\right)_q$$
(5)

gdzie: Q_{st} – izosteryczne ciepło adsorpcji [J/mol], R – uniwersalna stała gazowa [J/mol·K], T – temperatura [K], p – ciśnienie [Pa], q – zaadsorbowana ilość [mol/kg]. Izosteryczne ciepło adsorpcji wyznacza się na podstawie izoterm adsorpcji mierzonych w różnych temperaturach. Zgodnie z równaniem (5) izosteryczne ciepła adsorpcji przy różnych obciążeniach q można wyznaczyć z wykresów ln(p) względem 1/T.

Znane są izotermy, w których wartość ciepła adsorpcji jest parametrem równania tak jak w przypadku izotermy Totha, która została opracowana w 2001 r. i jest rozszerzeniem równania Langmuira, opisującego proces adsorpcji w monowarstwie [7, 10]. Równanie Totha jest powiązane z heterogenicznością powierzchni oraz oddziaływaniami cząstek zaadsorbowanych. Zależność ta ma charakter empiryczny i możną ją przedstawić w następujący sposób:

$$q = q_m \frac{p}{(b+p^n)^{\frac{1}{n}}} \tag{6}$$

gdzie: q_m – pojemność monowarstwy, *b* i *n* – charakterystyczne parametry izotermy Totha. W równaniu (6) współczynnik *b* zależy od temperatury według wzoru:

$$b(T) = b_{0T} \cdot exp\left(-\frac{n_T \cdot \Delta H}{R \cdot T}\right)$$
(7)

Po podstawieniu równania (7) do równania (6) otrzymujemy matematyczną postać wielotemperaturowej izotermy adsorpcji Totha:

$$q = q_m \frac{p}{\left(b_{0T} \left(-\frac{n_T \cdot \Delta H}{R \cdot T}\right) + p^{n_T}\right)^{\frac{1}{n_T}}}$$
(8)

gdzie: q_m – pojemność monowarstwy [mol/kg], $b_{o\tau}$ – parametr równania [Pa⁻ⁿ], n_{τ} – parametr wskazujący na niejednorodność adsorbentu, ΔH – izosteryczne ciepło adsorpcji [kJ/mol] [1, 2, 11]. Znajomość parametru, jakim jest izosteryczne ciepło adsorpcji, jest konieczna podczas opracowania modelu matematycznego dla kolumny adsorpcyjnej.

Model Dubinina–Astachowa (D-A) służy do opisu równowagi adsorpcji i jest powszechnie stosowany do opisu fizysorpcji kilku gazów na adsorbencie. Model D-A zapewnia adekwatny opis danych adsorpcji adsorbentów o wysokim stopniu niejednorodności i szerszym rozkładzie wielkości porów. Model D-A można przedstawić za pomocą równania (9):

$$q = q_{max} exp\left\{-\left[\frac{RT}{E}\ln\left(\frac{p_s}{p}\right)\right]^m\right\}$$
(9)

gdzie: q_{max} – maksymalna pojemność adsorpcyjna [mol/kg], *E* – energia adsorpcji [kJ/mol], *m* – reprezentuje niejednorodność powierzchni. Małe wartości *m* występują dla adsorbentów o szerokim zakresie wielkości porów, natomiast duże wartości *m* dotyczą adsorbentów o wąskim rozkładzie wielkości mikroporów. Te wartości wykładnika *m*, które mieszczą się w przedziale 2 < *m* < 3, wskazują na stosunkowo jednorodne mikropory. Wartości *m* > 3 są charakterystyczne dla adsorbentów z wąskimi mikroporami o małych rozmiarach [11].

ADSORPCJA NA NIERUCHOMYM ZŁOŻU

Adsorpcja jest procesem mającym wiele zastosowań w różnych dziedzinach techniki. Proces adsorpcji zapewnia odzysk substancji i ich ponowne wykorzystanie, umożliwia rozdział mieszanin gazowych, osuszanie gazów i cieczy organicznych. Do najczęściej stosowanych należy zaliczyć oczyszczanie powietrza z jednoczesnym odzyskiem adsorbowanej substancji.

Do separacji gazów techniką adsorpcyjną stosuje się instalacje składające się z co najmniej dwóch kolumn adsorpcyjnych z nieruchomym złożem adsorbentu, pracujące w sposób cykliczny w następujących po sobie etapach adsorpcji i regeneracji (desorpcji). Podstawą funkcjonowania instalacji są regularne, periodyczne zmiany warunków pracy poszczególnych adsorberów oraz spójność działania [12–14].

Metody adsorpcyjne można stosować do rozdziału mieszaniny gazowej, gdy jeden ze składników wykazuje znacząco większą zdolność i/lub szybkość do adsorpcji na wybranym adsorbencie niż pozostałe. Wychwytywane substancje nie ulegają przemianom chemicznym i mogą być odzyskiwane na etapie regeneracji adsorbentu. Pojemność adsorpcyjna adsorbentu, dostępna w warunkach pracy cyklicznej, zależy od parametrów operacyjnych (temperatura i ciśnienie) obu etapów procesu cyklicznego. Proces regeneracji złoża adsorbentu zachodzi w wyniku podwyższania temperatury i/lub obniżania ciśnienia w adsorberze, co sprzyja desorpcji zaadsorbowanego wcześniej gazu, który jest usuwany ze złoża. Ze względu na sposób regeneracji złoża procesy cykliczne dzielimy na: 1) adsorpcję zmiennotemperaturową (ang. *temperature swing adsorption*, TSA), w której proces adsorpcji zachodzi w temperaturze pokojowej, a desorpcja w temperaturze podwyższonej, 2) adsorpcję zmiennociśnieniową (ang. *pressure swing adsorption*, PSA), w której proces adsorpcji zachodzi przy ciśnieniu podwyższonym, a desorpcja przy ciśnieniu otoczenia bez zmiany temperatury. W procesach PSA etap adsorpcji przebiega na ogół pod ciśnieniem 3÷5 bar, a etap desorpcji pod ciśnieniem ok. 1 bar. Niższemu ciśnieniu cząstkowemu rozdzielanych składników odpowiada niższe ich stężenie równowagowe w fazie zaadsorbowanej, co jest przyczyną ich desorpcji. Procesy te prowadzi się w warunkach praktycznie izotermicznych [13, 15].

Jeżeli mamy do czynienia ze związkami trudno desorbującymi się, to konieczne jest zwiększenie ilości energii potrzebnej do procesu desorpcji. Stosuje się wówczas modyfikację cyklicznych procesów poprzez połączenie procesu PSA i TSA w proces adsorpcji zmiennotemperaturowo-zmiennociśnieniowej (ang. *temperature pressure swing adsorption*, TPSA). Na cykliczny proces TPSA składa się sześć następujących etapów: sprężania, adsorpcji, rozprężania, grzania, desorpcji, chłodzenia. Zaletą procesu TPSA jest dokładniejsze wykorzystanie pojemności adsorpcyjnej adsorbentu poprzez zastosowanie wysokiego ciśnienia gazu zasilającego, a połączenie efektu grzania złoża i obniżenia ciśnienia procesu desorpcji prowadzi do większej wydajności regeneracji [3, 13, 14].

BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania równowagowe

Do badań wybrano układ adsorpcyjny ditlenek węgla – azot – zeolit 13X. Badania równowagi adsorpcji zostały wykonane metodą grawimetryczną za pomocą urządzenia IGA-002 (Hiden Isochema, Wielka Brytania). Szczegółowy opis aparatury i metodyki pomiarowej został przedstawiony we wcześniejszej pracy [16]. Wyniki pomiarowe uzyskano w postaci zapisu cyfrowego ciśnienia i bieżącej wagi próbki w zależności od czasu procesu. Z bilansu masy określono wielkość bieżącą adsorpcji aż do osiągnięcia wartości równowagowej. Wyniki równowagi adsorpcji opisano za pomocą modeli izoterm Totha i Dubinina–Astachowa. Parametry równań izoterm obliczono za pomocą regresji nieliniowej z wykorzystaniem programu Statistica 13.1 (Statsoft) w celu dopasowania ich do danych eksperymentalnych. W badaniach najlepszą jakość dopasowania uzyskano, opierając się na czterech różnych funkcjach błędu, które obliczono na podstawie następujących równań (10–12) [17]:

a) średni błąd względny (ARE):

$$ARE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{q_{exp} - q_{sim}}{q_{exp}} \right|$$
(10)

b) błąd średniej sumy kwadratów (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (q_{exp} - q_{sim})^2}$$
(11)

c) błąd statystyczny Chi-kwadrat (χ^2):

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{(q_{exp} - q_{sim})^{2}}{q_{sim}}$$
(12)

Oprócz tych wzorów obliczono współczynniki determinacji R^2 dla wybranego modelu równowagi. Współczynnik korelacji R jest zależnością liniową pomiędzy dwiema zmiennymi, obliczono ją w programie Statistica 13.1 (Statsoft). Jeżeli jego wartość jest podniesiona do kwadratu, wówczas R^2 to współczynnik determinacji, który jest miarą jakości dopasowania modelu.

Na wykresie 1 i 2 przedstawiono doświadczalne i obliczone wielotemperaturowe izotermy Totha. Wielotemperaturowe równowagi adsorpcji CO₂ i N₂ przedstawiono w temperaturach 293–373 K i w zakresie ciśnień 0÷2000 kPa. Parametry modelu Totha zestawiono w tabeli 1 i zwizualizowano na rysunkach 1 i 2. W tabeli 1 przedstawiono również obliczone wartości funkcji błędu dla układu adsorpcyjnego $CO_2 - N_2 - zeolit 13X$. Parametry modelu D-A dla ditlenku węgla i azotu w temperaturze 293 K oraz w zakresie ciśnień dla CO₂ wynoszącym 0÷2000 kPa i dla N₂ wynoszącym 0÷100 kPa oraz wartości funkcji błędu przedstawiono w tabeli 2.

Model Totha	CO ₂	N ₂
q _m , mol/kg	6,383	44,751
b₀r, Pa⁻¹	1210,639	47,871
n _{tr} , -	0,373	0,295
ΔH, kJ/mol	29,25	9,85
ARE, %	12,68	24,35
RMSE, -	0,121	0,036
X ² ,-	20,53	0,021
R^2 , -	0,9950	0,9991

Tabela 1. Zestawienie parametrów modelu Totha, wartości funkcji błędu dla ditlenku węgla i azotu

Tabela 2. Zestawienie	parametrów modelu	Dubinina-Astachowa	, wartości funkcji b	ledu dla ditlenku wegla i azotu
				<i>, , ,</i>

Model D-A	CO ₂	N ₂
q _{max} , mol/kg	5,48	0,27
E, kJ/mol	16,65	2,72
m,-	1,958	0,988
ARE, %	1,79	19,44
RMSE, -	0,08	0,002
X ² ,-	0,002	0,003
R^{2}_{\prime} -	0,9969	0,9997

Na rysunku 1 przedstawiono eksperymentalne i skorelowane izotermy adsorpcji ditlenku węgla i azotu, które przyjmują postać typu I zgodnie z klasyfikacją IUPAC. Ten typ jest związany z jednowarstwowym mechanizmem adsorpcji, charakterystycznym dla adsorbentów o strukturze mikroporowatej. Wielkość adsorpcji wzrasta proporcjonalnie do ciśnienia, a następnie wzrost ten powoli maleje i uzyskuje stałą wartość.

Najwyższa wartość pojemności adsorpcyjnej azotu wynosi 1,77 mol/kg dla 2000 kPa. Natomiast wartość adsorpcji ditlenku węgla w tych warunkach jest ponad trzykrotnie wyższa i wynosi 5,44 mol/kg. Model Totha ma bardzo dobre dopasowanie do danych doświadczalnych, o czym świadczą: niski średni błąd względny oraz wysoka wartość współczynnika determinacji.



Rys. 1. Eksperymentalne i skorelowane (równanie Totha) izotermy adsorpcji ditlenku węgla na zeolicie 13X w różnych temperaturach



Rys. 2. Eksperymentalne i skorelowane (równanie Totha) izotermy adsorpcji azotu na zeolicie 13X w różnych temperaturach

W modelu izoterm Totha zakłada się, że ciepło adsorpcji ΔH nie zależy od ilości zaadsorbowanego gazu. Wartość ΔH jest jednym z parametrów tego modelu i jest wartością zmienną dla różnych adsorbentów. Typowe dla adsorbentów o powierzchniach energetycznie niejednorodnych jest to, że izosteryczne ciepło adsorpcji Q_{st} maleje wraz ze wzrostem obciążenia adsorbentu [18].



Rys. 3. Ciepło adsorpcji ditlenku węgla w zależności od pokrycia powierzchni

Na rysunku 3 przedstawiono porównanie wartości izosterycznego ciepła adsorpcji obliczonego z równania (8) oraz modelu Totha, który został dopasowany do danych eksperymentalnych.

Wartość izosterycznego ciepła adsorpcji CO₂ na zeolicie 13X obserwowana na rysunku 3 ma tendencję do stopniowego zmniejszania się, gdy gaz wprowadzany jest do procesu. Kształt krzywej wskazuje, że energia powierzchniowa adsorbentu jest niejednorodna. Wysokie ciepło uwalniane przy bardzo niskiej ilości CO₂ jest prawdopodobnie spowodowane interakcją między cząsteczkami a sieciami zeolitu. Dalsza adsorpcja CO₂ powoduje, że wydzielane ciepło jest mniejsze z powodu międzycząsteczkowego oddziaływania cząsteczek gazu. W analizowanym zakresie plateau izosteryczne ciepło adsorpcji osiąga wartość 29,25 kJ/mol dla CO₂. Uzyskane wysokie wartości izosterycznego ciepła adsorpcji wskazują, że proces jest kombinacją reakcji fizycznej i chemicznej CO₂ z zeolitem [18, 19].

Badania kolumnowe

Proces adsorpcji zmiennociśnieniowej PSA zastosowano do usuwania ditlenku węgla z modelowej mieszaniny gazowej. Badania wykonano w kolumnie wypełnionej zeolitem 13X (Hurtgral, Poland). Ten adsorbent jest materiałem wzorcowym do wychwytywania CO₂ ze względu na swoją unikalną strukturę, odporność na wysokie temperatury i łatwość regeneracji. Źródłem ditlenku węgla (99,995%) i azotu (99,999%) były ciśnieniowe butle gazowe firmy Messer. Podstawowe właściwości fizyczne zeolitu 13X zestawiono w tabeli 3, a parametry instalacji PSA przedstawiono w tabeli 4.

Adsorbent zeolit 13X				
Kształt	kulisty			
Gęstość nasypowa adsorbentu [kg/m³]	700			
Średnica ziarna adsorbentu [mm]	3			
Średnica porów ziarna adsorbentu [nm]	1			

Tabela 3. Charakterystyka zeolitu 13X i kolumny adsorpcyjnej procesu PSA

rabela 4. i arametry kolonnity adsorpeyine procesor 5/
--

Adsorber	
Materiał	stal kwasoodporna
Średnica wewnętrzna [mm]	26
Średnica zewnętrzna [mm]	30
Wysokość [mm]	500



Rys. 4. Schemat aparatury doświadczalnej do procesu PSA (N₂, CO₂ – butla z gazem; EV – zawór elektromagnetyczny; MFC – masowy kontroler przepływu; MV – ręczny zawór regulacyjny; P – miernik ciśnienia; T – termopara; MS – spektrometr masowy; M – mieszacz) [16, 20]

Instalację do pomiarów procesu PSA przedstawiono na rysunku 4. Głównym elementem aparatury doświadczalnej była kolumna adsorpcyjna. Kolumnę wypełniono adsorbentem – zeolitem 13X (Hurtgral, Polska) jako nieruchome złoże w aparacie. Temperaturę nieruchomego złoża mierzono za pomocą termopary Pt 100. Ciśnienie wewnątrz kolumny mierzono za pomocą przetwornika ciśnienia P (PAA-214, Keller, Szwajcaria). Skład strumienia gazu określano za pomocą spektrometru masowego (HPR-20, Hiden Isochema, Wielka Brytania). Mieszanina gazów zasilających została wykonana poprzez zmieszanie dwóch strumieni gazu w mieszalniku M. Przepływ gazów był kontrolowany przez masowe regulatory przepływu MFC1 i MFC 2 (GFC-17, Aalborg, USA) [20].

Badania doświadczalne procesu adsorpcji zmiennociśnieniowej wykonano przy następujących parametrach procesowych:

- a) skład mieszaniny gazowej N₂/CO₂: 85/15, 90/10, 80/20,
- b) ciśnienie procesu adsorpcji 5 bar,

- c) temperatura otoczenia 298 K,
- d) temperatura złoża 373 K,
- e) natężenie przepływu gazu wlotowego 4,738 L/min,
- f) natężenie przepływu gazu przemywającego 180 mL/min.

Na rysunku 5 przedstawiono profile temperatur dla środkowej termopary w etapie adsorpcji. Najwyższą temperaturę 310,6 K odnotowano dla stężenia 20% ditlenku węgla i 80% azotu i została ona osiągnięta w czasie 800 s. Co więcej, wyższa koncentracja CO₂ powodowała większe efekty termiczne. Temperatury w badanych stężeniach zmieniły się od 297,5 K do 310,6 K.



Rys. 5. Profile temperaturowe procesu adsorpcji dla różnych stężeń ditlenku węgla

Temperatura wewnątrz kolumny stopniowo wzrasta i następnie maleje po osiągnięciu maksymalnej wartości, co wskazuje na postęp adsorpcji w strefie wymiany masy. Badania wykazały, że najwyższy wzrost temperatury uzyskano dla 20-procentowego stężenia ditlenku węgla – wynosił 16,6 K, a wartość obliczona wyniosła 15,5 K.

EFEKTY TERMICZNE ADSORPCJI W ZŁOŻU

Adsorpcja jest procesem egzotermicznym. Pewna ilość uwolnionego ciepła zostaje zaabsorbowana przez adsorbent, powodując wzrost temperatury powierzchni ciała stałego, co jest niekorzystne z punktu widzenia pojemności adsorpcyjnej.

Podczas procesu adsorpcji w izolowanym złożu adsorpcyjnym temperatura wewnątrz stopniowo wzrasta, a następnie spada po osiągnięciu maksymalnej wartości T_{max} . Wartość maksymalnego przyrostu temperatury ΔT można obliczyć za pomocą równania (13) [11, 14]:

$$\Delta T = T_{max} - T_{in} = \frac{\frac{Q_{st}}{M} \frac{q_{in}}{C_{pf}}}{\frac{q_{in}}{Y_{in}} - \frac{C_{ps}}{C_{pf}}}$$
(13)

gdzie: T_{in} – temperatura gazu na wlocie do kolumny [K], Q_{st} – izosteryczne ciepło adsorpcji [kJ/mol], Y_{in} – początkowe stężenie ditlenku węgla [kg/kg], q_{in} – równowagowa wielkość adsorpcji dla stężenia Y_{in} [kg/kg]. Ciepło właściwe fazy gazowej C_{pf} jest równe 0,837 kJ/kg·K w temperaturze 25°C [21], a ciepło właściwe adsorbentu C_{ps} jest równe 1,41 kJ/kg·K [22]. Na rysunku 6 przedstawiono porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości ΔT_{max} , uzyskanych dla tych samych stężeń ditlenku węgla na wlocie do kolumny. Przedstawiony wzrost temperatury złoża na rysunku 6 został obliczony według równania (13) przy zmiennym Q_{st} (rys. 3) oraz przy stałym Q_{st} równym ΔH obliczonym z modelu Totha (tabela 1). Jak widać na rysunku 6, wzrost stężenia CO₂ na wlocie do kolumny skutkował wzrostem maksymalnej temperatury w złożu, co dobrze przewidywał model (13) ze stałą uśrednioną wartością izosterycznego ciepła adsorpcji *DH*. Zastosowanie zmiennej wartości Q_{st} w obliczeniach dawało nieco zawyżone wyniki ΔT_{max} .



Rys. 6. Wpływ stężenia adsorbatu na wzrost temperatury złoża

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Izosteryczne ciepło adsorpcji Q_{st} obliczone za pomocą równania Clausiusa–Clapeyrona na podstawie doświadczalnie wyznaczonej równowagi adsorpcji w badanym układzie zmieniało się wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni adsorbentu, osiągając wartości w zakresie 21÷77 kJ/mol. Natomiast w modelu D-A energia adsorpcji *E* dla ditlenku węgla wyniosła 16,65 kJ/mol. Zmiana entalpii ΔH obliczona jako parametr wielotemperaturowej izotermy Totha w zakresie 20–100°C wynosi dla ditlenku węgla 29,25 kJ/mol. Wielkości te są stosunkowo niewielkie i wskazują na fizyczną naturę adsorpcji ditlenku węgla na ze-

olicie 13X, co jest korzystne dla realizacji desorpcji jako etapu cyklicznego procesu PSA w kolumnie z nieruchomym złożem adsorbentu.

Podczas badań doświadczalnych w kolumnie PSA efekt cieplny procesu adsorpcji zaobserwowano jako szybki wzrost temperatury aż do osiągnięcia maksimum, a następnie powolny spadek temperatury złoża. Maksymalny wzrost temperatury w zależności od stężenia CO_2 w mieszaninie gazowej osiągał od 15 do 18 K. Obliczenia maksymalnego wzrostu temperatury ΔT na podstawie izosterycznego ciepła adsorpcji, właściwości gazu i adsorbentu oraz danych procesowych pozwoliły na uzyskanie wartości zbliżonych, co pozwala na oszacowanie efektów termicznych w kolumnie na podstawie badań równowagowych.

LITERATURA

- [1] Do D.D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics. Imperial College Press, 1998.
- [2] Paderewski M.L. Procesy adsorpcyjne w inżynierii chemicznej. WNT, 1999.
- [3] Thomas W.J., Crittenden B. Adsorption technology and design. Butterworth Heinemann, 1998.
- [4] Abdulsalam J., Mulopo J., Bada S.O., Oboirien B. Equilibria and isosteric heat of adsorption of methane on activated carbons derived from South African Coal Discards. ACS Omega 2020, 5, 32530–32539.
- [5] Inglezakis V.J., Zorpas A.A. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. Desalin. Water Treat. 2012, 39, 149–157.
- [6] Hyla A.S., Fang H., Boulfelfel S.E., Muraro G., Paur C., Strohmaier K., Ravikovitch P.I., Sholl D.S. Significant temperature dependence of the isosteric heats of adsorption of gases in zeolites demonstrated by experiments and molecular simulations. J. Phys. Chem. 2019, 123, 20405–20412.
- [7] KellerJ., StaudtR.Gasadsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms. Springer, 2005.
- [8] Rahman K.A., Loh W.S., Ng K.C. Heat of adsorption and adsorbed phase specific heat capacity of methane/ activated carbon system. Procedia Eng. 2013, 56, 118–125.
- [9] Smith J.M., van Ness H.C., Abbott M.M. Introduction to chemical thermodynamics. McGraw-Hill, 2005.
- [10] Thomas W.J., Crittenden B. Adsorption technology and design. Butterworth Heinemann, 1998.
- [11] Gabruś E., Wojtacha-Rychter K., Aleksandrzak T., Smoliński A., Król M. The feasibility of CO₂ emission reduction by adsorptive storage on Polish hard coals in the Upper Silesia Coal Basin: An experimental and modelling study of equilibrium, kinetics and thermodynamics. Sci. Total Environ. 2021, 796, 149064.
- [12] Shi Y.F., Liu X.J. Heat and mass transport charakteristics of pressure swing adsorption for removal of high-level moisture along with CO₂ from air. Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 6464–6476.
- [13] Seader J.D., Henley E.J., Roper D.K. Separation process principles. John Wiley & Sons, 2011.
- [14] Sreenivasulu B., Gayatri D.V., Sreedhar I., Raghavan K.V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. Renew. Sust. Energ. Rev. 2015, 41, 1324–1350.
- [15] Webley P.A. Adsorption technology for CO₂ separation and capture: a perspective. Adsorption 2014, 225–231.
- [16] Zabielska K., Gabruś E., Aleksandrzak T. Cykliczne procesy adsorpcyjne w wychwytywaniu dwutlenku węgla. W: Lendzion-Bieluń Z., Moszyński D. (red.). Postępy w Technologii i Inżynierii Chemicznej. Zastosowania metod inżynierii chemicznej, 2019, 248–259.
- [17] Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. Hindawi J. Chem. 2017, 3039817.
- [18] Basmadjian, D. The Little Adsorption Book: A Practical Guide for Engineers and Scientists. CRC Press, Boca Raton, 1996.
- $\label{eq:constraint} \end{tabular} \end{tabular} Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modeling. De Gruyter, 2012.$
- [20] ZPPH, Instrukcja obsługi instalacji doświadczalnej PSA typ IDPSA-4H. (2013).
- [21] Wilhelm E., Letcher T.M. Heat capacities: liquids, solutions and vapours. RSC Publishing, 2010.
- [22] Lu X., Wang Y., Estel L., Kumar N., Grenman H., Leveneur S. Evolution of specific heat capacity with temperature of typical supports used for heterogeneous catalysts. Processes, 2020, 8, 919.