

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

POSTĘPY W TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ 2021

Praca zbiorowa pod redakcją
Zofii Lendzion-Bieluń i Dariusza Moszyńskiego



Szczecin 2021

Recenzenci

dr hab. inż. Monika Bosacka, dr inż. Małgorzata Dziecioł, prof. dr hab. inż. Elżbieta Filipek, prof. dr hab. inż. Barbara Grzmil, dr hab. inż. Krystyna Hoffman, dr hab. inż. Ewa Janus, dr hab. inż. Krzysztof Karakulski, dr hab. inż. Ewelina Kusiak-Nejman, dr hab. inż. Krzysztof Lubkowski, dr hab. inż. Agata Markowska-Szczupak, dr inż. Marlena Musik, dr hab. inż. Michał Niemczak, dr hab. inż. Joanna Nowicka-Scheibe, dr inż. Paula Ossowicz-Rupniewska, dr hab. inż. Sandra Paszkiewicz, dr hab. inż. Rafał Pelka, dr hab. inż. Iwona Pełech, dr hab. inż. Robert Pełech, dr inż. Agnieszka Piegat, dr inż. Beata Schmid, dr hab. inż. Jacek Soroka, dr hab. inż. Anna Szymczyk, dr hab. inż. Piotr Tabero, prof. dr hab. inż. Maria Tomaszewska, dr hab. inż. Magda Urbala, dr hab. inż. Katarzyna Wipiszewska, dr hab. inż. Elwira Wróblewska

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 978-83-7663-326-8

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

Część pierwsza

PRODUKTY CHEMII ORGANICZNEJ I POLIMERY

Ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych z liści i żołądź dębu

Kamila CHOCHOŁOWICZ, Angelika MANAJ, Dominika DĄBROWSKA, Łukasz KUCHARSKI, Anna NOWAK, Adam KLIMOWICZ 6

Mono-, bis- oraz trisamoniowe sole czwartorzędowe

Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK, Marta WOJCIESZAK, Daria SZYMANIAK, Michał NIEMCZAK 18

Modyfikacje strukturalne ibuprofenu jako metoda zwiększania przenikalności przez skórę

Joanna KLEBEKO, Paula OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Ewelina ŚWIĄTEK 26

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

Agata KRAŚKIEWICZ, Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK 35

Aktywność powierzchniowa piperydyniowych cieczy jonowych

Aleksandra KRAŚKIEWICZ, Marta WOJCIESZAK, Damian Krystian KACZMAREK, Daria SZYMANIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Marcin WYSOCKI, Katarzyna MATERNA 47

Ocena możliwości wykorzystania surowców organicznych w procesie otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych

Kinga MARECKA, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Dominik NIEWEŚ, Magdalena BRAUN-GIWERSKA 55

Wpływ wielokrotnego sieciowania na właściwości akrylanowych klejów samoprzylepnych

Karolina MOZELEWSKA, Piotr NIEZGODA 70

Przekształcanie morfoliny w cieczy jonowe z anionem herbicydowym

Tomasz RZEMIENIECKI, Daria SZYMANIAK, Marta WOJCIESZAK, Marcin WYSOCKI, Michał NIEMCZAK 81

Ciecze głęboko eutektyczne do plastyfikacji skrobi ziemniaczanej

Dorota SKOWROŃSKA, Katarzyna WILPISZEWSKA 92

Sole amoniowe zawierające anion sulfonilomoniczka – synteza i charakterystyka

Witold STACHOWIAK, Marcin WYSOCKI, Damian KACZMAREK, Marta WOJCIESZAK, Michał NIEMCZAK 101

Bis-amoniowe ciecze jonowe z anionem jodosulfuronu metylowego i kwasu pochodzenia naturalnego

Daria SZYMANIAK, Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Marta WOJCIESZAK 111

Aminokwasowe pochodne naproksenu i ketoprofenu jako alternatywa dla dotychczas stosowanych leków z grupy NLPZ

Ewelina ŚWIĄTEK, Paula OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Joanna KLEBEKO 121

Spoiwa klejowe z żywicami benzoksazynowymi – badania procesu utwardzania

Marta TOKARCZYK, Mateusz WEISBRODT, Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK 133

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

Ewelina WARMBIER, Katarzyna ŁUKIAŃSKA, Katarzyna MUJTA, Jacek RÓŻAŃSKI 143

Ciecze jonowe o działaniu detergentnym z anionem pochodzenia naturalnego	
Marcin WYSOCKI, Witold STACHOWIAK, Daria SZYMANIAK, Tomasz RZEMIENIECKI Tomasz KLEJDYSZ, Michał NIEMCZAK	151
Aktywność antyoksydacyjna wanilii płaskolistnej	
Magda ŻYWICKA, Wiktoria RYDZEWSKA, Amelia STRZAŁKOWSKA, Oliwia SKATULSKA, Patrycja FALBA, Łukasz KUCHARSKI, Adam KLIMOWICZ	164
Część druga	
INŻYNIERIA CHEMICZNA I PRODUKTY CHEMII NIEORGANICZNEJ	
Zastosowanie metody dodatku wzorca położenia refleksów w badaniach dyfraktometrycznych procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza	
Aleksander ALBRECHT, Marcin SADŁOWSKI	173
Analiza możliwości zastąpienia gazu ziemnego mieszaninami gazowych paliw alternatywnych	
Marta CIUKSZA, Jolanta SZOPLIK	187
Wpływ stężenia oleju i surfaktantów na zwilżanie membran podczas separacji solanek w procesie destylacji membranowej	
Marek GRYTA, Krzysztof KARAKULSKI	199
Granulacja dolomitu z dodatkami do celów nawozowych	
Marcelina JÓŹWIAK, Ewa PANKALLA, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Józef HOFFMANN	210
Badania stopnia skompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne	
Ewelina KLEM-MARCINIAK, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Józef HOFFMANN	218
Środki przeciwbrylające do nawozów azotowych: właściwości, zastosowanie oraz metodyka badań	
Szymon PENKALA, Aleksandra TYC, Jakub ZIELIŃSKI, Krystyna HOFFMANN.	227
Otrzymywanie pigmentów żelazowych na bazie odpadowego siarczynu(VI) żelaza(II)	
Kamila SPLINTER, Zofia LENDZION-BIELUŃ	240
Synteza i właściwości związków z fotokatalitycznego układu tlenków Ta₂O₅–V₂O₅	
Patryk STAUS, Grażyna DĄBROWSKA	250
Badanie wpływu parametrów procesowych na wydajność destylacji membranowej	
Piotr WOŹNIAK, Marek GRYTA	261

Część pierwsza

**PRODUKTY
CHEMII ORGANICZNEJ
I POLIMERY**

OCENA WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNYCH EKSTRAKTÓW ALKOHOLOWYCH Z LIŚCI I ŻOŁĘDZI DĘBU

Kamila CHOCHOŁOWICZ², Angelika MANAJ², Dominika DĄBROWSKA²,
Łukasz KUCHARSKI¹, Anna NOWAK¹, Adam KLIMOWICZ¹

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

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

WSTĘP

Rodzaj *Quercus* obejmuje niemal 600 gatunków porastających tereny od górskich pasm klimatu tropikalnego po strefę umiarkowaną. Jednym z naturalnie występujących gatunków rodzimych jest dąb szypułkowy (*Quercus robur* L.) [1]. Porasta głównie tereny nizinne i góryste do 700 m n.p.m. Jest drzewem o rozłożystej, nieregularnej koronie, osiągającym do 50 m wysokości, a jego kwitnienie przypada na okres od kwietnia do maja [2].

Drewno twarde dębu odznacza się dużą trwałością i twardością, co czyni z niego cenny materiał konstrukcyjny, także w przypadku pozyskania go z drzew obumarłych czy uszkodzonych [3]. Należy również wspomnieć o korze i jej nieocenionych właściwościach przeciwzapalnych, bakteriostatycznych i ściągających. Wykorzystuje się ją w leczeniu chorób przewodu pokarmowego, poparzeniach i uszkodzeniach skóry i błon śluzowych, w kosmetyce, w preparatach do skóry tłustej, a także w przemyśle garbarskim i alkoholowym [4, 5]. W obu wymienionych surowcach wykazano obecność licznych związków polifenolowych takich jak kwasy fenolowe czy katechiny, które należą do przeciwutleniaczy [5].

Przeciwutleniacze, zwane także antyoksydantami, to substancje mające zdolność neutralizowania wolnych rodników – atomów bądź cząsteczek wykazujących dużą reaktywność, które mają jeden lub więcej niesparowanych elektronów na powłoce walencyjnej. Rodniki powstają w organizmie wskutek zachodzących przemian metabolicznych, a także w wyniku reakcji immunologicznych i wpływu czynników egzogennych takich jak oddziaływanie promieniowanie ultrafioletowe, metale ciężkie, niektóre leki czy dym tytoniowy [6–8]. W warunkach fizjologicznych równowaga oksydacyjno-antyoksydacyjna organizmu jest utrzymywana przez przeciwutleniacze enzymatyczne i nieenzymatyczne takie jak katalaza, bilirubina czy dysmutaza ponadtlenkowa. Jednak działanie licznych czynników patologicznych przyczynia się do nadmiernej produkcji wolnych rodników, co w konsekwencji skutkuje zaburzeniem tej równowagi [9, 10]. Dochodzi wówczas do zjawiska stresu oksydacyjnego, w wyniku którego uszkodzone zostają struktury organizmu – białka, kwasy nukleinowe i lipidy, co w konsekwencji może skutkować rozwojem chorób nowotworowych, degeneracyjnych, układu sercowo-naczyniowego czy metabolicznych [7, 9]. Ponadto wolne rodniki są jednymi z ważniejszych czynników odpowiedzialnych za procesy starzenia [6]. Dlatego tak ważne powinno być dostarczanie antyoksydantów pochodzenia egzogenne, do których zalicza się wiele wtórnych metabolitów roślinnych, aby wspomagać organizm w neutralizacji wolnych rodników [11].

Celem pracy było określenie aktywności przeciwutleniającej ekstraktów z suszonych i świeżych żołądź i liści dębu.

METODYKA BADAŃ

Surowiec roślinny (liście oraz żołądź) został zebrany na terenie miasta Szczecina, w dzielnicy Pogodno, na terenie prywatnego ogrodu. Zbiór przypadł na lipiec oraz październik. Żołądź oraz liście zostały

poddane naturalnemu procesowi suszenia w zacienionym, suchym i przewiewnym pomieszczeniu. Po ocenie jakości oraz wyselekcjonowaniu surowiec zmielono i przechowywano w szczelnym pojemniku. Tak przygotowane żołądź i liście dębu poddano ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami. Odpowiednią ilość surowca ekstrahowano w szklanych probówkach 4 rozpuszczalnikami: metanolem, etanolem, izopropanolem oraz n-propanolem. Każdy z rozpuszczalników został sporządzony w 3 stężeniach: 40-, 70- oraz 99-procentowym – z wyjątkiem etanolu, którego stężenie wynosiło 96% zamiast 99%. Wszystkie próby ekstrahowano w 3 różnych czasach: 15, 30 lub 60 minut. Po zakończeniu procesu otrzymane ekstrakty zostały oddzielone od surowca roślinnego za pomocą bibuły filtracyjnej, przelane do szczelnych naczyń i poddane pomiarom spektrofotometrycznym. Właściwości antyoksydacyjne zmierzono za pomocą metod wykorzystujących takie odczynniki: 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu (DPPH), 2,2'-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian) (ABTS) oraz Folina–Ciocâlteu (F-C). Odczynnik DPPH rozpuszcza się wyłącznie w związkach organicznych, umożliwiając wykrycie m.in. związków fenolowych. Natomiast odczynnik wykorzystywany w metodzie ABTS nie posiada takich ograniczeń i tym samym pozwala na wykrycie składników aktywnych, zarówno o charakterze hydrofilowym, jak i hydrofobowym. Metoda F-C określa aktywność antyoksydacyjną ekstraktów zawierających polifenole.

Oznaczenie z użyciem rodnika DPPH wykonano w kuwecie o grubości 1 cm. Etanolewy roztwór DPPH przy długości fali $\lambda = 517$ nm powinien mieć absorbancję równą $1,00 \pm 0,02$ [12, 13]. Jedna próba składa się z 2850 μ l roztworu rodnika DPPH oraz z 150 μ l próbki badanej. Pomiaru dokonano po 10-minutowym czasie inkubacji w temperaturze pokojowej. Jeśli badany ekstrakt odznaczał się zawartością antyoksydantów, próbka zmieniała barwę z ciemnofioletowej na żółtośłomkową. Na podstawie wartości niezredukowanego DPPH w danej próbce stworzono krzywą wzorcową ze stężenia troloksu. Wartość ta jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia antyutleniaczy w próbce. Natomiast krzywa wzorcowa przedstawia zależność aktywności antyoksydacyjnej substancji wzorcowej (troloksu) od jej stężenia. Następnie na podstawie równania regresji wyliczono stężenie aktywności antyoksydacyjnej wyrażoną jako mmol/dm³ troloksu. W dalszym etapie przeliczono na mg troloksu/g surowca, korzystając ze wzoru $1 \text{ mmol troloksu/l} \rightarrow 5,01 \text{ mg troloksu/g surowca}$.

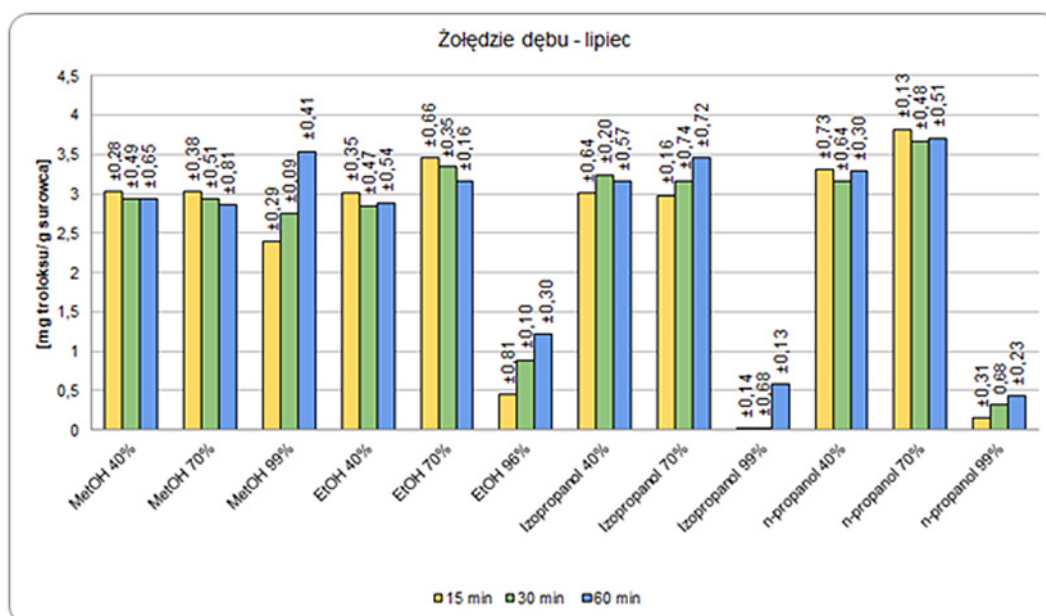
Do pomiaru metodą ABTS [2,2'-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian)] należy sporządzić 7-milimolowy roztwór kationorodnika ABTS, wykorzystując uprzednio przygotowany 2,45-milimolowy roztwór nadsiarczuanu potasu ($K_2S_2O_8$) [11]. Po 24-godzinnej inkubacji roztwór rozcieńczono 50-procentowym (v/v) metanolem, tak aby absorbancja przy długości fali wynoszącej $\lambda = 734$ nm wyniosła $1,00 \pm 0,02$ [14]. Próbka składała się z 2500 μ l roztworu ABTS oraz z 25 μ l próbki badanej. Jeśli próbka odznaczała się właściwościami antyoksydacyjnymi, po 6-minutowej inkubacji zmieniała barwę roztworu ABTS z niebieskiej na jasnoniebieską, a nawet przezroczystą.

Całkowitą ilość polifenoli zawartą w próbce określa się za pomocą metody F-C (Folina–Ciocâlteu). Metoda daje barwny efekt redukcji molibdenu(VI) do molibdenu(V), co prowadzi do zmiany zabarwienia z przezroczystego na niebieski. Pomiar jest wykonywany przy długości fali 750 nm [13]. Do kuwety należy odmierzyć 1350 μ l roztworu Na_2CO_3 , 1350 μ l wody destylowanej, 150 μ l próbki badanej oraz 150 μ l wcześniej przygotowanego odczynnika Folina–Ciocâlteu. Zawartość polifenoli obliczono na podstawie pomiarów absorbancji [15].

WYNIKI BADAŃ

Aktywność antyoksydacyjna oznaczona metodą DPPH

Ekstrakty z żołądź zebranych w lipcu w przeważającej liczbie wykazywały aktywność na poziomie ok. 3 mg troloksu/g surowca (ryc. 1). Najwyższe wyniki uzyskano w przypadku wyciągów

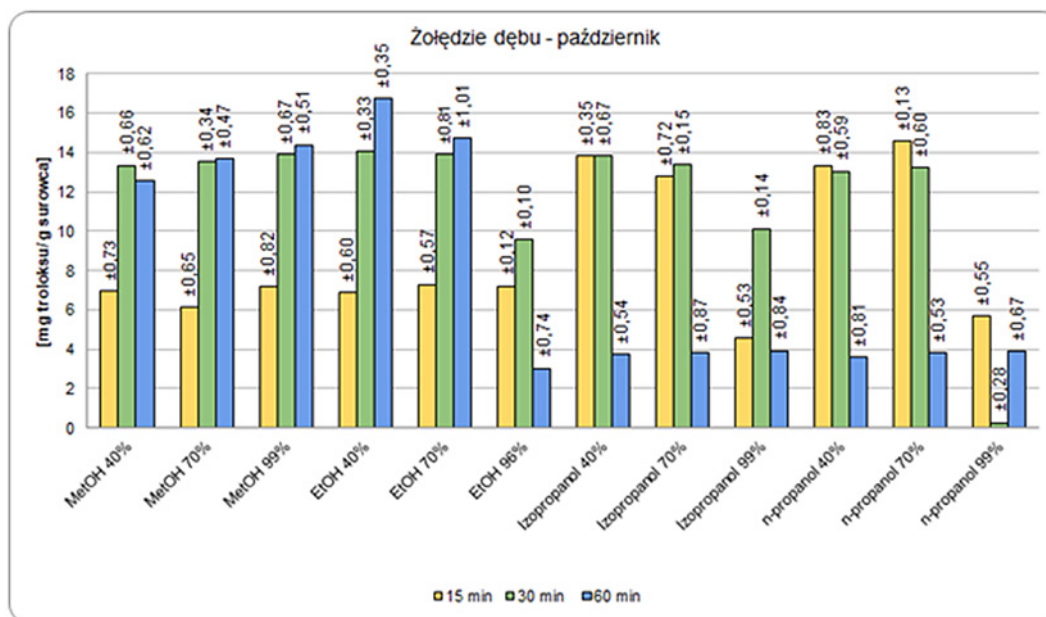


Ryc. 1. Średnia aktywność antyoksydacyjna ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z żołędzi dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w lipcu, oznaczona metodą DPPH, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

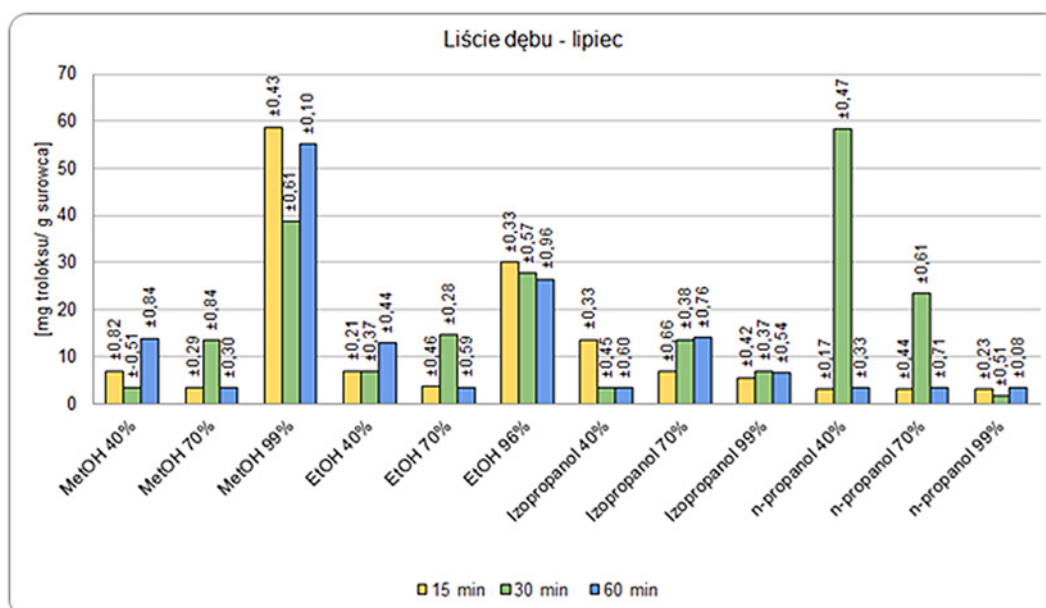
w 70-procentowym n-propanolu we wszystkich czasach. Ekstrakt izolowany w ciągu 15 min uzyskał wynik $3,82 \pm 0,13$ mg troloksu/g surowca, w ciągu 30 min – $3,67 \pm 0,48$ mg troloksu/g surowca, 60 min – $3,71 \pm 0,51$ mg troloksu/g surowca. Również wysokie aktywności uzyskano dla ekstraktów: w stężonym metanolu w czasie 60 min – $3,54 \pm 0,41$ mg troloksu/g surowca, w 70-procentowym izopropanolu w czasie 60 min – $3,46 \pm 0,72$ mg troloksu/g surowca, a także w 70-procentowym etanolu po 15-minutowej ekstrakcji – $3,46 \pm 0,66$, po 30 min – $3,34 \pm 0,35$ i po 60 min – $3,16 \pm 0,16$ mg troloksu/g surowca. Z kolei niewielkimi właściwościami wykazywały się: ekstrakt w stężonym n-propanolu w czasie 15 min, którego aktywność wynosiła $0,15 \pm 0,31$, jak również po 30 min – $0,32 \pm 0,68$ mg troloksu/g surowca, natomiast najniższe wyniki uzyskały wyciągi w 99-procentowym izopropanolu w czasach 15 i 30 min, które nie przekroczyły $0,05$ mg troloksu/g surowca.

Ekstrakty z żołędzi październikowych wykazały wyższą aktywność antyoksydacyjną od wyciągów sporządzonych z owoców lipcowych (ryc. 2). Najlepsze właściwości miał ekstrakt w 40-procentowym etanolu, sporządzony w czasie 60 min – $16,73 \pm 0,32$ mg troloksu/g surowca. Obiecująco wypadł również ekstrakt wykonany przy użyciu 70-procentowego etanolu w tym samym czasie, którego potencjał wynosił $14,71 \pm 1,01$ mg troloksu/g surowca oraz ekstrakt w 70-procentowym n-propanolu przygotowany w czasie 15 min – $14,55 \pm 0,13$. Ekstrakty w 99-procentowym metanolu po 60 min i w 40-procentowym etanolu po 30 min wykazały aktywność na poziomie powyżej 14 mg troloksu/g surowca. Najmniej efektywnym rozpuszczalnikiem okazał się stężony n-propanol. Sporządzone w nim wyciągi uzyskały wyniki poniżej 6 mg troloksu/g surowca.

Pośród ekstraktów z liści lipcowych, których aktywność mierzono metodą DPPH, najlepsze właściwości wykazywały ekstrakty w stężonym metanolu (ryc. 3). Najlepiej spośród tych trzech wypadł wyciąg przygotowany w czasie 15 min, którego aktywność wynosiła $58,72 \pm 0,43$ mg troloksu/g surowca. Kolejny był ekstrakt 60-minutowy, z wynikiem $55,06 \pm 0,1$, a 30-minutowy wykazał się aktywnością na poziomie $38,58 \pm 0,61$ mg troloksu/g surowca. Drugi najwyższy wynik w zestawieniu dotyczy ekstraktu w 40-procentowym izopropanolu po czasie 30 min – $58,31 \pm 0,47$ mg troloksu/g surowca. Warto uwagi są także ekstrakty w stężonym etanolu, które wykazywały właściwości na poziomie powyżej 25 mg troloksu/g surowca. Najwyższy wynik uzyskał wyciąg 15-minutowy – $30,03 \pm 0,38$, następnie przy-



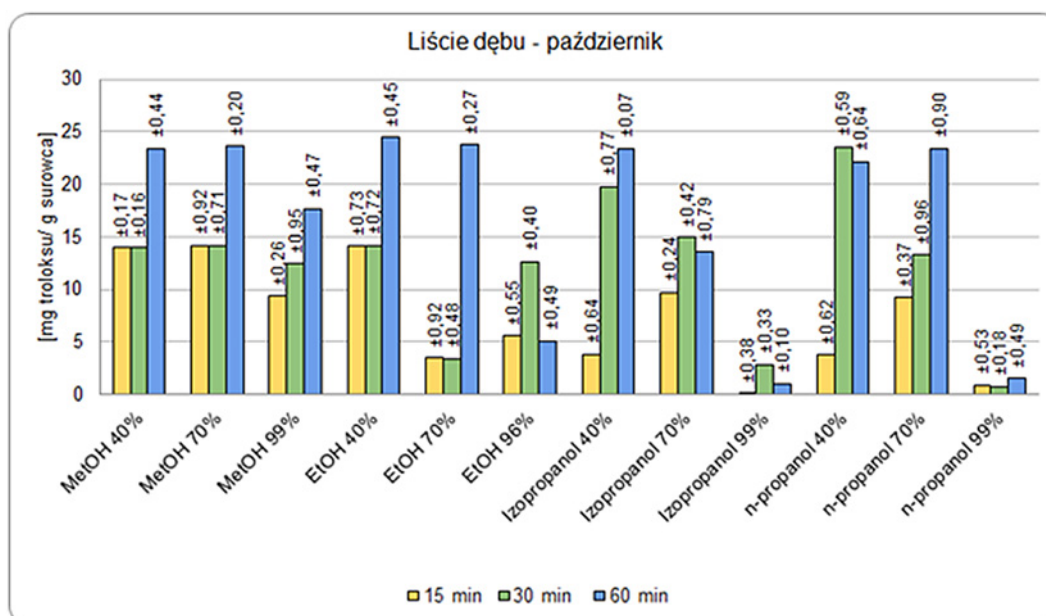
Ryc. 2. Średnia aktywność antyoksydacyjna ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z żołądzi dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w październiku, oznaczona metodą DPPH, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]



Ryc. 3. Średnia aktywność antyoksydacyjna ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w lipcu, oznaczona metodą DPPH, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

gotowany w czasie 30 min – $27,69 \pm 0,57$ mg troloksu/g surowca. Aktywność wyciągu 60-minutowego wynosiła $26,41 \pm 0,96$ mg troloksu/g surowca. Najsłabsze właściwości przeciwutleniające, podobnie jak w przypadku ekstraktów z żołądzi październikowych, miały te sporządzone w stężonym n-propanolu. Najwyższy uzyskany wynik wynosił $3,39 \pm 0,08$ mg troloksu/g surowca po 60 min.

Z kolei w przypadku wyciągów izolowanych z liści zbieranych w październiku najwyższe wartości uzyskano dla ekstraktów sporządzanych przez 60 min (ryc. 4). Aktywność ekstraktów sporządzonych w 40-procentowym etanolu wynosiła $24,48 \pm 0,45$ mg troloksu/g surowca, a w 70-pro-



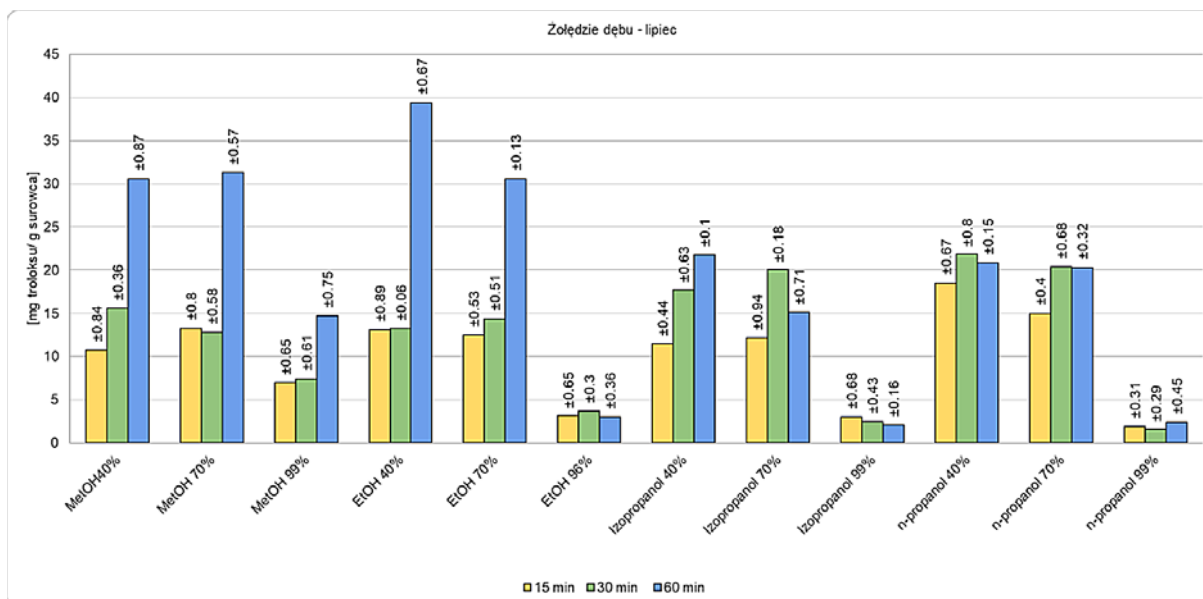
Ryc. 4. Średnia aktywność antyoksydacyjna ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w październiku, oznaczona metodą DPPH, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

centowym – $23,77 \pm 0,27$. Nieznacznie słabszy potencjał wykazywały ekstrakty w 70-procentowym metanolu – $23,64 \pm 0,2$ mg troloksu/g surowca. Również ekstrakty godzinne w 40-procentowym metanolu i 40-procentowym izopropanolu, 70-procentowym n-propanolu, a także w 40-procentowym n-propanolu po 30 min uzyskały wyniki powyżej 23 mg troloksu/g surowca. Ekstrakty w 99-procentowym izopropanolu i 99-procentowym n-propanolu uzyskały najniższe wyniki we wszystkich czasach – najwyższe właściwości wykazywał ekstrakt w izopropanolu (30 min) – $2,84 \pm 0,33$ mg troloksu/g surowca.

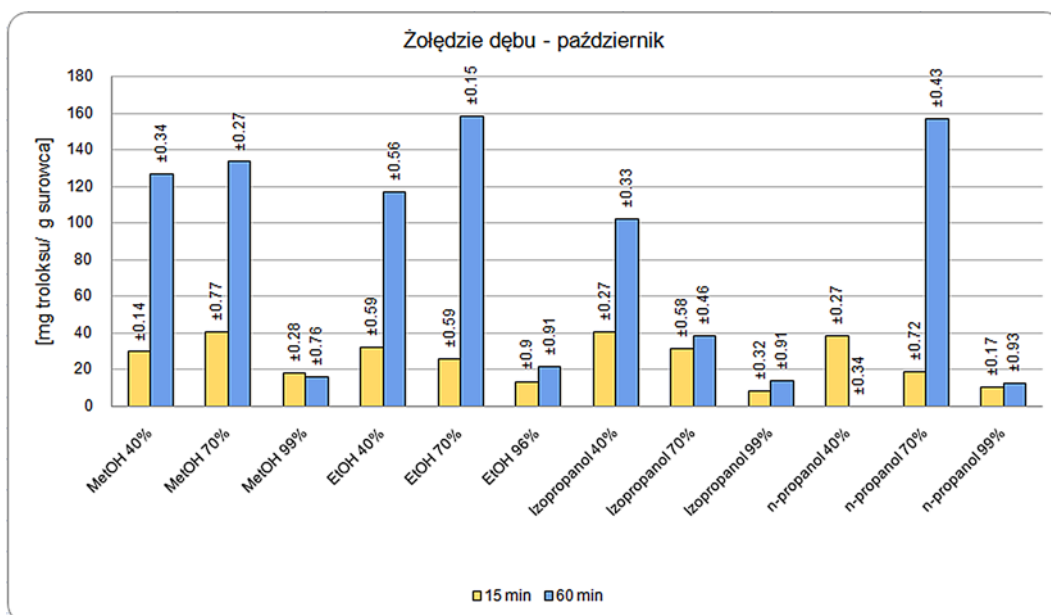
Aktywność antyoksydacyjna oznaczona metodą ABTS

Wyniki dla rozpuszczalników od 40-procentowego metanolu do 70-procentowego etanolu wykazały znaczną różnicę w aktywności antyoksydacyjnej (ryc. 5). Ekstrakty 60-minutowe miały średnio dwa razy wyższe wyniki niż próbki 30- i 15-minutowe. Zdecydowanie największymi właściwościami antyoksydacyjnymi wykazały się ekstrakty 60-minutowe w 40- i 70-procentowym metanolu oraz w 40- i 70-procentowym etanolu. Największą zdolność zmiatania wolnych rodników miał ekstrakt sporządzony w 40-procentowym etanolu w czasie 60 min – $39,44 \pm 0,65$ mg troloksu/g surowca, następnym w kolejności wysokim wynikiem był 70-procentowy metanol, również w czasie 60 min – $31,32 \pm 0,57$ mg troloksu/g surowca. Ekstrakty w 40-procentowym metanolu po 60 min miały podobne właściwości co ekstrakty w 70-procentowym metanolu (60 min) – ich aktywność wynosiła kolejno $30,56 \pm 0,87$ mg troloksu/g surowca oraz $30,56 \pm 0,13$ mg troloksu/g surowca. Najśłabsze właściwości wykazywały ekstrakty w 96-procentowym etanolu, 99-procentowym izopropanolu oraz 99-procentowym n-propanolu – nie przekroczyły one $3,74 \pm 0,3$ mg troloksu/g surowca (etanol 96-procentowy po 30 min).

Wszystkie ekstrakty wykazały dobre właściwości antyoksydacyjne (ryc. 6). Szczególnie wysoką aktywność miały próbki poddane 60-minutowej ekstrakcji. Najwyższy potencjał antyoksydacyjny wykazywał ekstrakt w 70-procentowym etanolu (60 min) – $158,08 \pm 0,20$ mg troloksu/g surowca. Natomiast spośród 15-minutowych ekstraktów najwyższą wartość osiągnęła próbka w 40-procentowym izopropanolu – $40,64 \pm 0,07$ mg troloksu/g surowca i nieznacznie niższą próbka w 70-procentowym metanolu, która uzyskała wynik $40,42 \pm 0,23$ mg troloksu/g surowca.

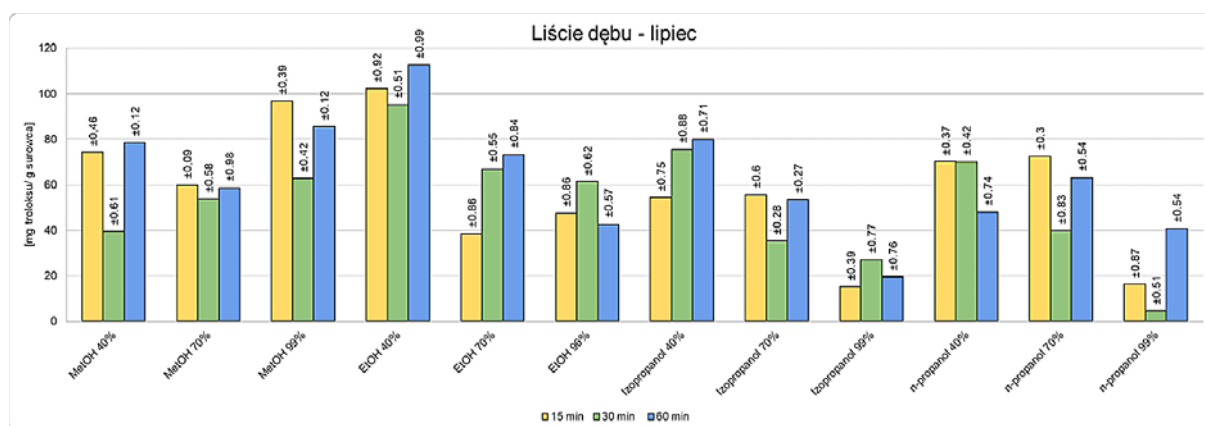


Ryc. 5. Średnia aktywność antyoksydacyjna ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z żołądzi dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w lipcu, oznaczona metodą ABTS, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

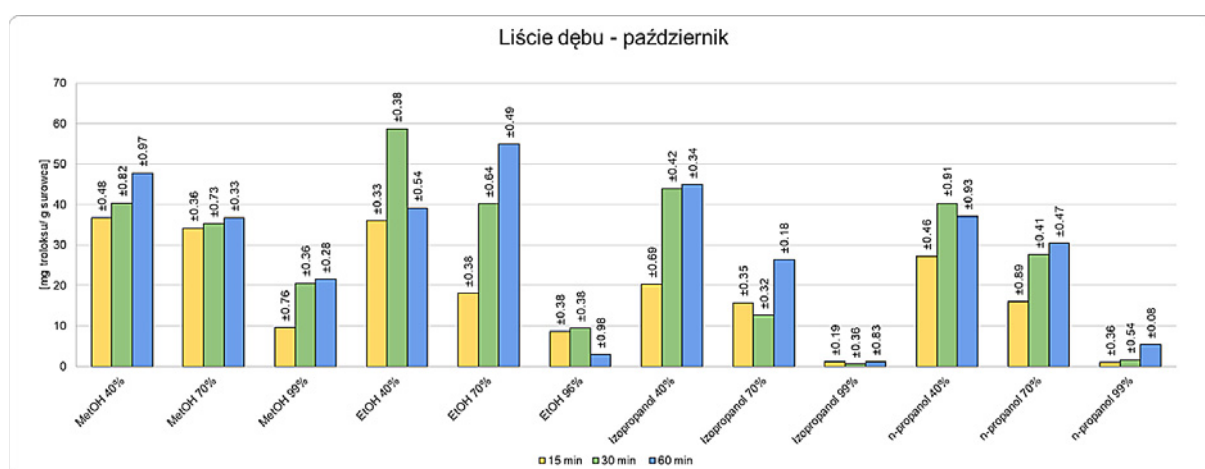


Ryc. 6. Średnia aktywność antyoksydacyjna ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z żołądzi dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w październiku, oznaczona metodą ABTS, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

Wszystkie ekstrakty alkoholowe z liści ze zbioru lipcowego wykazały wysoki potencjał przeciwutleniający (ryc. 7). Ekstrakty w 40-procentowym metanolu (15 min), 99-procentowym metanolu (15 min), 40-procentowym etanolu (30 min) i 70-procentowym etanolu (30 min) do pomiarów zostały rozcieńczone 8-krotnie. Pozostałe zostały rozcieńczone 4-krotnie. Najśłabsze właściwości antyoksydacyjne wykazały ekstrakty w izopropanolu oraz w n-propanolu. Najlepsze właściwości antyoksydacyjne miały ekstrakty wykonane w metanolu i etanolu. W szczególności wysoki potencjał antyoksydacyjny wykazała próba w 40-procentowym etanolu niezależnie od czasu ekstrakcji (15, 30 i 60 min). Najwyższą aktywność wykazał ekstrakt w 40-procentowym etanolu po 60 min $112,64 \pm 0,99$ mg troloksu/g surowca,



Ryc. 7. Średnia aktywność antyoksydacyjna (±SD) ekstraktów alkoholowych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w lipcu, oznaczona metodą ABTS, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]



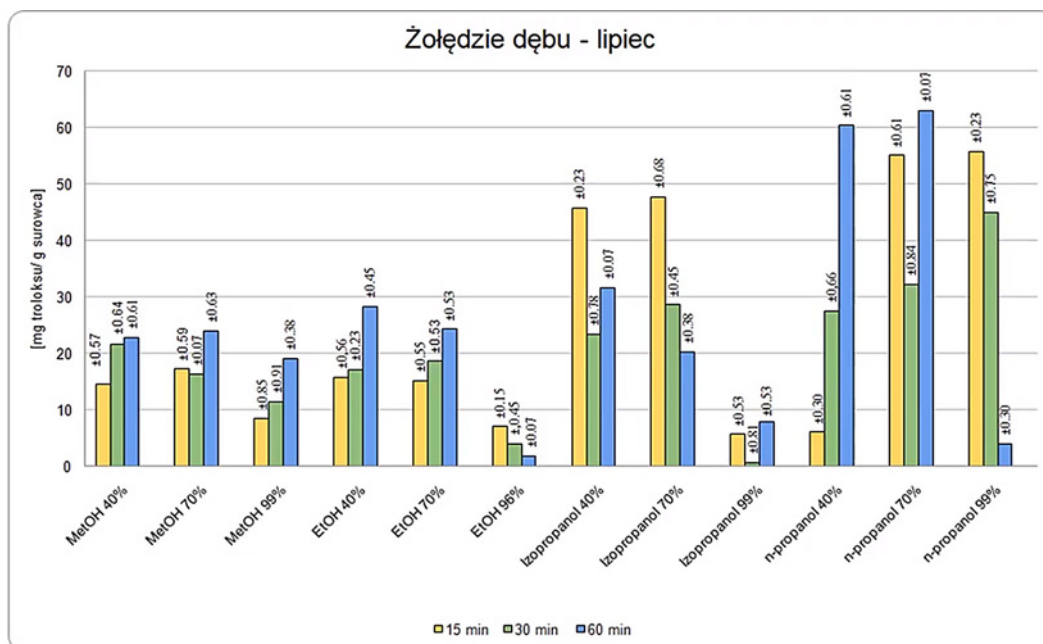
Ryc. 8. Średnia aktywność antyoksydacyjna (±SD) ekstraktów alkoholowych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w październiku, oznaczona metodą ABTS, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

trochę niższą po 15 min – 102,32 ± 0,92 mg troloksu/g surowca, a po 30 min – 95,20 mg troloksu/g surowca ± 0,51. Równie wysoki wynik uzyskał ekstrakt w 99-procentowym metanolu (15 min) – 6,88 ± 0,39 mg troloksu/g surowca. Ekstrakty sporządzone w 99-procentowym izopropanolu oraz w 99-procentowym n-propanolu uzyskały najniższe wyniki.

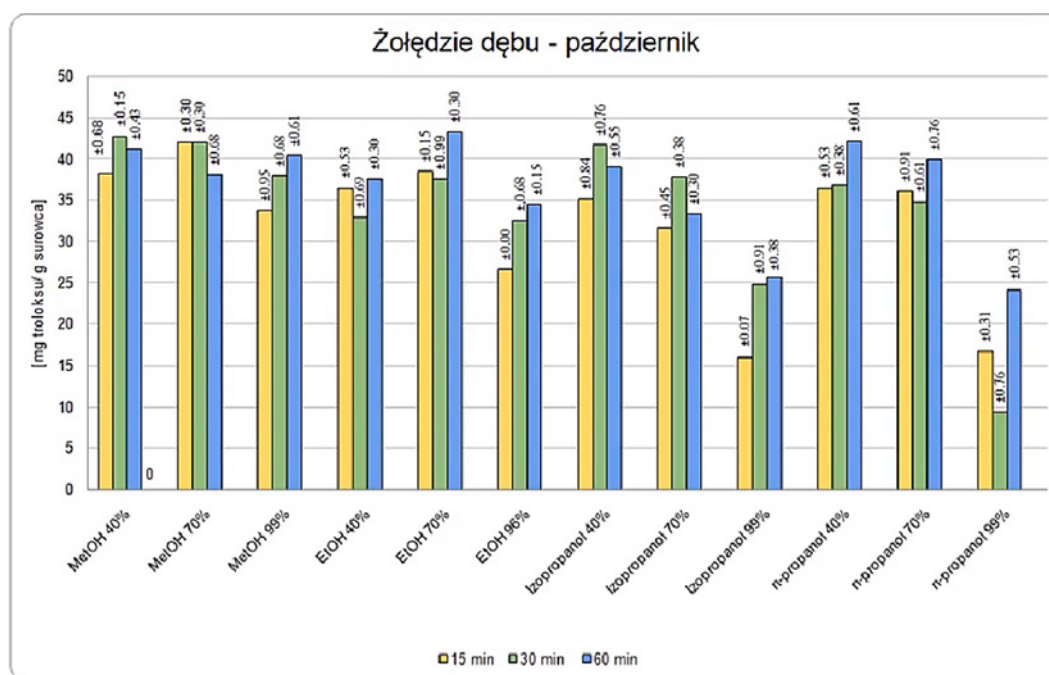
Ekstrakty sporządzone w wysokoprocentowych alkoholach nie wykazały dobrych właściwości antyoksydacyjnych, w szczególności niskie właściwości uzyskały ekstrakty sporządzone w 99-procentowym izopropanolu i n-propanolu (ryc. 8). Najwyższy wynik uzyskała próba w 40-procentowym etanolu po 30 min – 58,64 ± 0,38 mg troloksu/g surowca. Kolejnym dobrym wynikiem odznaczyła się próba w 70-procentowym etanolu po 60 min – 54,96 ± 0,49 mg troloksu/g surowca. Ostatnim z najwyższych wyników jest ekstrakt w 40-procentowym metanolu (60 min) – 47,72 ± 0,97 mg troloksu/g surowca.

Zawartość polifenoli oznaczona metodą F-C

Ekstrakty sporządzone z lipcowego zbioru żołądzi w n-propanolu wykazywały się największą zawartością polifenoli (ryc. 9). Najwyższe wyniki uzyskano w 70-procentowym n-propanolu sporządzonym w czasie 60 min – 62,99 ± 0,07 mg troloksu/g surowca oraz w 40-procentowym n-propanolu również przygotowanym w 60 min – 60,24 ± 0,61 mg troloksu/g surowca. Trochę niższe wyniki otrzymano w n-propanolu



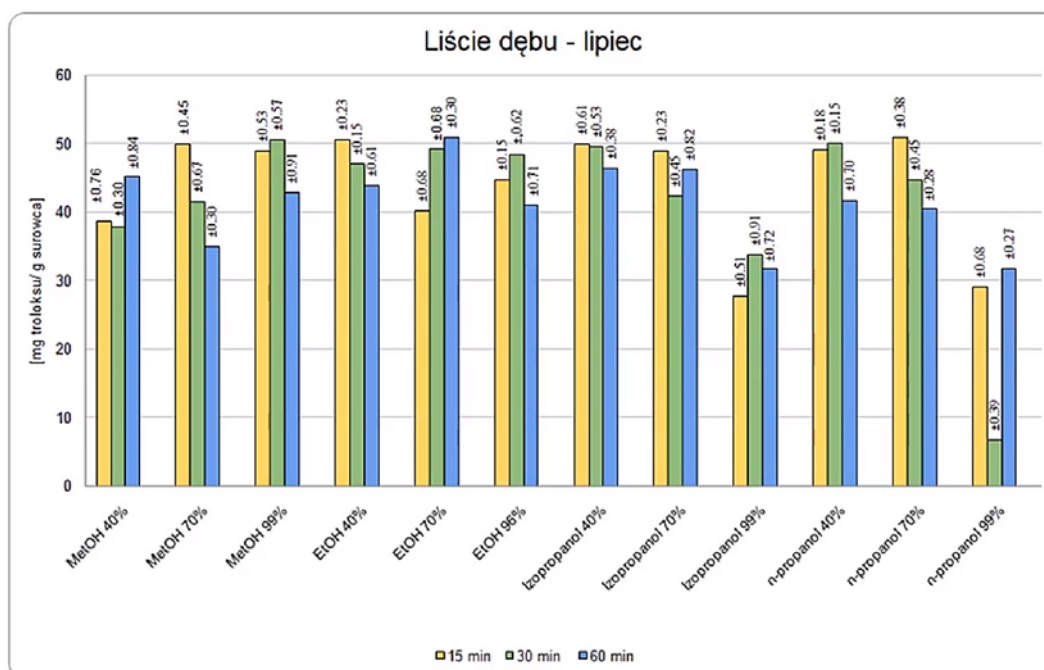
Ryc. 9. Średnia zawartość polifenoli ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z żołądzi dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w lipcu, oznaczona metodą F-C, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]



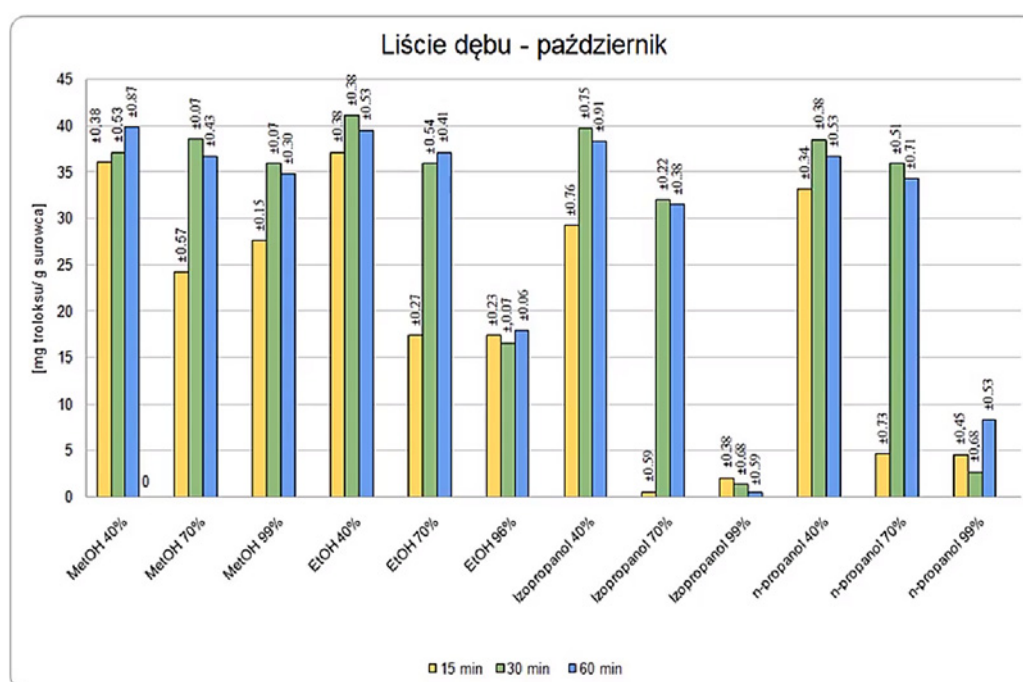
Ryc. 10. Średnia zawartość polifenoli ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z żołądzi dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w październiku, oznaczona metodą F-C, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

po 15 min: w 70-procentowym 55,03 $\pm$ 0,61 mg troloksu/g surowca, a w 99-procentowym 55,73 $\pm$ 0,23 mg troloksu/g surowca. Najniższe wyniki uzyskano w stężonym izopropanolu i stężonym etanolu.

Wszystkie wyniki z żołądzi październikowych wykazywały dużą zawartość polifenoli (ryc. 10). Najwyższy wynik uzyskała próbka w 70-procentowym etanolu sporządzona w czasie 60 min – 43,24 $\pm$ 0,3 mg troloksu/g surowca. Kolejne najlepsze wyniki to: 42,67 $\pm$ 0,15 mg troloksu/g surowca w 40-procentowym metanolu (30 min), 42,15 $\pm$ 0,61 mg troloksu/g surowca – 40-procentowy n-propanol



Ryc. 11. Średnia zawartość polifenoli ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w lipcu, oznaczona metodą F-C, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]



Ryc. 12. Średnia zawartość polifenoli ($\pm$ SD) ekstraktów alkoholowych z liści dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.) zebranych w październiku, oznaczona metodą F-C, wyrażona w postaci równoważnika troloksu [mg troloksu/g surowca]

(60 min), 42,05 $\pm$ 0,31 mg troloksu/g surowca – 70-procentowy metanol (15 i 30 min). Najniższe wyniki otrzymano w stężonym izopropanolu i stężonym n-propanolu.

Liście dębu zbierane w lipcu wykazały największą zawartość polifenoli spośród wszystkich przebadanych próbek (ryc. 11). Najwyższą zawartość polifenoli uzyskały ekstrakty sporządzone w: 70-procentowym etanolu w czasie 60 min – 50,92 $\pm$ 0,31 mg troloksu/g surowca, 70-procentowym n-pro-

panolu w czasie 15 min – $50,87 \pm 0,38$ mg troloksu/g surowca, 40-procentowym etanolu w czasie 15 min – $50,67 \pm 0,23$ mg troloksu/g surowca, 99-procentowym metanolu w czasie 30 min – $50,57 \pm 0,57$ mg troloksu/g surowca oraz w 40-procentowym n-propanolu w czasie 30 min – $50,05 \pm 0,15$ mg troloksu/g surowca. Najniższe wyniki ponownie uzyskano w stężonym izopropanolu oraz n-propanolu.

Ze zbiorów październikowych najwyższym wynikiem odznaczał się ekstrakt w 40-procentowym etanolu sporządzony w czasie 30 min – $41,13 \pm 0,38$ mg troloksu/g surowca (ryc. 12). Wysoką zawartość polifenoli wykazały także próbki w: 40-procentowym metanolu (60 min) – $39,87 \pm 0,83$ mg troloksu/g surowca, 40-procentowym izopropanolu (30 min) – $39,67 \pm 0,75$ mg troloksu/g surowca, 40-procentowym etanolu (60 min) – $39,5 \pm 0,54$ mg troloksu/g surowca. Najniższą zawartość polifenoli odnotowano w 70-procentowym izopropanolu po 15 min oraz w stężonych izopropanolu i n-propanolu.

DYSKUSJA

Dąb zwyczajny jako surowiec o dobroczynnym wpływie na organizm stosowany jest w medycynie ludowej od wieków. Najczęściej używaną i badaną częścią tego surowca jest kora. W latach 80. ubiegłego wieku w literaturze opisywano młodą korę dębową jako roślinę „antybakteryjną” [16]. Ponadto można było ją wtedy spotkać w recepturach z zakresu ziołolecznictwa łagodzących takie dolegliwości jak: plamica, wychudzenie, rozstrój żołądka, świąd czy wyprysk przewlekły – zalecano okład z naparów lub kąpiele w określonych mieszankach ziołowych [17]. Nie od dziś też wiadomo o leczniczych właściwościach nalewki z kory dębu. Stosowano ją jako środek przeciwbiegunkowy, w bólach zębów oraz jako środek odkażający i wspomagający gojenie ran [18]. Kora dębu jest dodawana do pasz dla zwierząt hodowlanych w celu zapobiegania luźnym stolcom (profilaktyka i leczenie) [19]. Większość swoich właściwości kora dębu zawdzięcza obecnym w niej garbnikom i saponozynom, którym przypisuje się działanie przeciwzapalne i przeciwwirusowe [4]. Drewno dębu zawiera także związki polifenolowe takie jak kwas galusowy i elagowy oraz taniny. W korze dębu znaleźć można jeszcze monosacharydy (glukozę, mannozę i galaktozę). W literaturze najczęściej opisywana jest kora dębu, natomiast bardzo rzadko spotyka się badania dotyczące żołądźi czy liści dębu szypułkowego. Dróżdż w swoich badaniach podaje zawartość polifenoli w ekstraktach z kory dębu mierzoną metodą F-C – ekstrakty wodne wynosiły $1,56 \pm 0,06$ g kwasu galusowego/100 g kory, a ekstrakty wodno-alkoholowe wynosiły $2,14 \pm 0,10$ g kwasu galusowego/100 g kory [20]. Milewska i Puchalski w swoich badaniach udowodnili działanie bakterio-bójcze i bakteriostatyczne wywaru z żołądźi dębu [21]. Uddin i Rauf również przebadali nadziemne części dębu szypułkowego pod względem jego właściwości przeciwbakteryjnych i antyoksydacyjnych. Wykonali ekstrakty etanolowe i zmierzili je metodą DPPH, wyniki po 30 min inkubacji wykazały potencjał antyoksydacyjny [22]. Sozoniuk i in. podają, że dąb szypułkowy ma dobrze rozwinięty układ przeciwutleniający, co może być przydatne przy zalesianiu terenów skażonych metalami ciężkimi [23]. Na temat właściwości antyoksydacyjnych poszczególnych części surowca innych niż kora bardzo trudno znaleźć informacje. Badania własne pozwoliły podjąć próbę określenia, czy liście i żołądźie dębu mają właściwości przeciwutleniające oraz czy są bogatym źródłem polifenoli. Aktywność antyoksydacyjną mierzono za pomocą metody DPPH i ABTS, a obecność polifenoli metodą Folina–Ciocâlteu. Przy pomiarach metodą DPPH najlepsze wyniki osiągnęły ekstrakty z liści lipcowych w 99-procentowym metanolu w czasie 15 min – $58,71 \pm 0,43$ mg troloksu/g surowca. Ekstrakty z żołądźi październikowych wykazywały lepszy potencjał antyoksydacyjny niż żołądźie lipcowe – $16,73 \pm 0,35$ mg troloksu/g surowca w 40-procentowym etanolu (60 min). W pomiarze metodą ABTS najlepszy potencjał antyoksydacyjny uzyskano z żołądźi zebranych w październiku – ekstrakt w stężonym metanolu w czasie 30 min – $448,0 \pm 0,2$ mg troloksu/g surowca. Liście lipcowe w tej metodzie również osiągnęły lepszy wynik niż

liście październikowe – 40-procentowe ekstrakty etanolowe w czasie 60 min wynosiły $112,64 \pm 0,99$ mg troloksu/g surowca. Odczynnik F-C wykazał, że największą zawartość polifenoli mają żołądźcie zebrane w lipcu – $62,99 \pm 0,07$ mg troloksu/g surowca w ekstraktach w n-propanolu w czasie 60 min. Liście lipcowe (40-procentowy etanol, 15 min – $50,64 \pm 0,23$ mg troloksu/g surowca) uzyskały niewiele wyższą zawartość polifenoli niż liście październikowe (40-procentowy etanol, 30 min – $41,13 \pm 0,38$ mg troloksu/g surowca).

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że żołądźcie i liście dębu, poza znaczną zawartością polifenoli, są również znakomitym źródłem antyoksydantów. Nasze badania nie tylko potwierdziły doniesienia o potencjale antyoksydacyjnym dębu, ale pozwoliły też wyszczególnić konkretne części rośliny, które mogą posłużyć jako bardzo dobre źródła antyutleniaczy. Dalsze badania nad surowcem mogą prowadzić do wyizolowania antyoksydantów w taki sposób, by były użyteczne w przemyśle farmaceutycznym czy kosmetycznym.

WNIOSKI

1. Każda z metod pomiarowych wykazała, że liście i żołądźcie dębu szypułkowego są bardzo cennym źródłem antyoksydantów.
2. Aktywność antyoksydacyjna otrzymanych ekstraktów zależy od zastosowanego rozpuszczalnika.
3. Liście i żołądźcie dębu szypułkowego są istotnym źródłem polifenoli.
4. W lipcu żołądźcie zaczynają dojrzewać, dlatego ich potencjał antyoksydacyjny i zawartość polifenoli może być w nich mniejsza. Żołądźcie dojrzewają z końcem września, więc zbiory październikowe zawierają więcej składników aktywnych.
5. Badania liści nie wykazały konkretnej tendencji wzrostowej czy spadkowej odnoszącej się do miesiąca zbioru.
6. Trzy rozpuszczalniki – stężony izopropanol, n-propanol i etanol wykazują tendencję spadkową. Możliwie, że wymienione wyżej substancje nie są odpowiednimi rozpuszczalnikami dla zawartych w żołądźciach i liściach dębu substancji aktywnych.
7. Czas ekstrakcji nie ma konkretnego wpływu na otrzymane wyniki – w tym przypadku można założyć korelację czasu i rozpuszczalnika dla danej próby, a nie dla wszystkich badanych substancji.

LITERATURA

- [1] Seneta W., Dolatowski J. *Quercus* – dąb, w: Dendrologia. Warszawa, PWN, 2012.
- [2] Červenka M., Feráková V., Háber M., Kresánek J., Pačlová L. i in. Przegląd systematyczny roślin, w: Świat roślin, skał i minerałów. Warszawa, Oficyna Wydawnicza Multico, 1993.
- [3] Szczepkowski A. Odporność drewna dębu szypułkowego (*Quercus robur* L.), z drzew o różnym stanie zdrowotnym, na rozkład powodowany przez grzyby. Leś. Pr. Bad. 2010, 71, 125–133.
- [4] Nowak G. Surowce roślinne stosowane w chorobach układu krążenia i serca. Herba Pol. 2009, 55, 100–120.
- [5] Drózd P. Badanie możliwości wykorzystania produktów ubocznego użytkowania lasu jako źródła antyutleniaczy [rozprawa doktorska]. Warszawa, Uniwersytet Warszawski, 2019. <https://depotuw.ceon.pl/handle/item/3353> (dostęp: 11.03.2021).
- [6] Muzykiewicz A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A., Florkowska K. Jarzęb pospolity (*Sorbus aucuparia* L.) jako źródło składników o potencjalnym działaniu antyoksydacyjnym – porównanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów z liści, kwiatów i owoców. Probl. Hig. Epidemiol. 2017, 98, 125–132.

- [7] 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, 24–30.
- [8] Liguori I., Russo G., Curcio F., Bulli G., Aran L. i in. Oxidative stress, aging, and diseases. Clin. Interv. Aging. 2018, 13, 757–777.
- [9] Pizzino G., Irrera N., Cucinotta M., Pallio G., Mannino F. i in. Oxidative stress: Harms and benefits for human health. Oxid. Med. Cell. Longev. 2017, 8416763.
- [10] Knapik-Kordecka M., Piwowar A., Warwas M. Zaburzenia równowagi oksydacyjno-antyoksydacyjnej a czynniki ryzyka miażdżycy i powikłania naczyniowe u chorych na cukrzycę typu 2. Wiad. Lek. 2007, 60, 329–334.
- [11] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. Herba Pol. 2008, 54, 68–78.
- [12] Nowak A., Zielonka-Brzezicka J., Klimowicz A., Wira D., Wysocka D. i. in. Aktywność antyoksydacyjna alkoholowych ekstraktów męczennicy jadalnej (*Passiflora edulis Sims.*) i hurmy wschodniej (*Diospyros kaki L.*). Probl. Hig. Epidemiol. 2018, 99(4), 336–343.
- [13] Kałwa K. Właściwości antyoksydacyjne naparów z wybranych krajowych owoców jagodowych. IPS 2018, 1/4(25), 10–14.
- [14] Cebulak T., Kapusta I., Czernicka M., Zaguła G., Puchalski Cz. Wartość odżywcza i prozdrowotna brokułów z uprawy ekologicznej i konwencjonalnej. Bromat. Chem. Toksykol. 2015, 4, 660–666.
- [15] Makuch E., Nowak A., Günther A., Pełech R., Kucharski Ł., Duchnik W., Klimowicz A. Enhancement of the antioxidant and skin permeation properties of eugenol by the esterification of eugenol to new derivatives. AMB Express. 2020, 10, 187.
- [16] Shulz J., Überhuber E. Choroby nowotworowe. Leki z bożej apteki. Warszawa, Znaki Czasu, 1988.
- [17] Klimuszko A. Wróćmy do ziół. Warszawa, Instytut Prasy i Wydawnictw „Novum”, 1985.
- [18] Bilek M., Kozłowska-Tylingo K., Gostkowski M., Staniszewski P. Galasy rodzimych gatunków dębu jako potencjalny surowiec garbnikowy. Sylwan. 2019, 163(9), 746–753.
- [19] Studzińska-Sroka E., Dudek-Makuch M., Czapska I. Zastosowanie roślin w profilaktyce i leczeniu zwierząt hodowlanych. Wiad. Zootech. 2018 (3), 66–78.
- [20] Drózd P. Badanie możliwości wykorzystania produktów ubocznego użytkowania lasu jako źródła antyutleniaczy. <https://depotuw.ceon.pl/bitstream/handle/item/3353/1200-DR-CH-97434.pdf?sequence=1> (dostęp: 6.03.2021).
- [21] Milewska M., Puchalski M. Effect of acorn decoction on selected microorganisms: bacteria and yeast fungi. https://www.researchgate.net/publication/346717325_Effect_of_acorn_decoction_on_selected_microorganisms_bacteria_and_yeast_fungi (dostęp: 6.03.2021).
- [22] Uddin G., Rauf A. Phytochemical screening, antimicrobial and antioxidant activities of aerial parts of *Quercus robur* L. [https://idosi.org/mejmr/1\(1\)12/1.pdf](https://idosi.org/mejmr/1(1)12/1.pdf) (dostęp: 6.03.2021).
- [23] Sozoniuk M., Nowak M., Dudziak K., Bulak P., Leśniowska-Nowak J., Kowalczyk K. Antioxidative system response of pedunculate oak (*Quercus robur* L.) seedlings to Cd exposure. Physiol Mol Biol Plants. 2019, 25(6), 1377–1384.

MONO-, BIS- ORAZ TRISAMONIOWE SOLE CZWARTORZĘDOWE

Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK, Marta WOJCIESZAK,
Daria SZYMANIAK, Michał NIEMCZAK

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

WSTĘP

Postęp technologii otrzymywania nowych związków chemicznych oraz prace badawczo-rozwojowe przyczyniają się do rozwoju oraz chęci poszukiwania nowych związków chemicznych i innowacyjnych rozwiązań. W celu uzyskania nowych produktów należy opracować wydajną i selektywną metodę ich syntezy. Musi ona zostać opracowana w taki sposób, żeby ograniczyć użycie substratów w procesie, a także zoptymalizować parametry prowadzonego procesu. Najważniejszymi czynnikami wpływającymi na przebieg reakcji chemicznej są temperatura, rodzaj i objętość rozpuszczalnika, a także czas prowadzenia reakcji. Wszystkie te elementy mają ogromny wpływ nie tylko na opłacalność produkcji, ale również na czystość końcowego produktu.

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. *quaternary ammonium compounds*, QACs; w literaturze polskiej stosowany jest również akronim CSA) strukturalnie zbudowane są z kationu zawierającego dodatkowo naładowany atom azotu (możliwe również występowanie w ich strukturze więcej niż jednego ładunku dodatniego) oraz cztery podstawniki (np. alkilowe). Ładunek dodatni równoważony jest przez anion, który może mieć charakter organiczny bądź nieorganiczny. Ze względu na typ hybrydyzacji atomu azotu czwartorzędowe sole amoniowe można podzielić na heterocykliczne i alifatyczne [1, 2].

Czwartorzędowe sole amoniowe wzbudzają zainteresowanie ośrodków naukowych na całym świecie. Jest to związane z możliwością projektowania właściwości fizykochemicznych, co przekłada się na wysoki potencjał aplikacyjny. Głównymi zaletami przypisywanymi CSA są niska szkodliwość dla środowiska oraz niewielki koszt ich otrzymywania w porównaniu z wieloma komercyjnie stosowanymi związkami chemicznymi. Jedną z wad jest zaś zjawisko uodporniania mikroorganizmów na CSA z powodu zbyt częstego ich stosowania, co przyczynia się do konieczności poszukiwania nowych czwartorzędowych soli amoniowych [3].

Unikatowe właściwości oraz „projektowalność” spowodowały, że obecnie CSA są stosowane lub badane jako związki o ważnym znaczeniu dla przemysłu. Zastosowanie znajdują głównie jako środki bakterio- i grzybobójcze. Przyczyną tej aktywności jest występowanie w strukturze kationu amoniowego przynajmniej jednego długiego łańcucha alkilowego. Przykładem tego typu soli są bromek alkilodimetylobenzyloamoniowy lub chlorek dodecylotrimetyloamoniowy [4–8], również znajdujące zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym [9–11]. Ponadto czwartorzędowe sole amoniowe są powszechnie używane jako składniki detergentów i nawozów sztucznych, a także jako dodatki do asfaltu wykorzystywanego do budowy dróg i do składników ochrony drewna czy specjalnych substancji wykorzystywanych do dezynfekcji [1, 3, 12].

W przemyśle naftowym wykorzystywane są jako emulgatory oraz środki dyspergujące, które umożliwiają usuwanie ropy naftowej z powierzchni wody po katastrofach ekologicznych [13–15]. Co więcej, wykorzystuje się ich zdolności zwilżające i pianotwórcze w procesie flotacji w górnictwie [3, 13, 16]. Dodatkowo w przemyśle przetwórstwa ropy naftowej CSA stosuje się w procesie wyrabiania asfaltu, aby zwiększyć odporność produktów na czynniki atmosferyczne oraz mechaniczne [3, 17–19].

Kolejnym istotnym zastosowaniem CSA jest wzmacnianie i stabilizacja koloru włókien lub zmiękczenie tkanin [9, 17]. Możliwość stabilizacji barwnika pozwala uzyskać kolorowe tkaniny, które utrzymują kolor przez dłuższy czas oraz są bardziej odporne na stosowane związki piorące. W włókiennictwie CSA są wykorzystywane także jako środki piorące, które przyczyniają się do usuwania wielu zabrudzeń. Ponadto zastosowanie ich podczas prania powoduje, że dostają się pomiędzy włókna i odpychają je od siebie w wyniku oddziaływań elektrostatycznych. Dzięki temu materiał nie ulega degradacji i splątaniu, zyskując jedwabistość i miękkość [20].

W metalurgii CSA wykorzystuje się jako inhibitory, przewodniki, środki zwiększające odporność na ścieranie oraz środki antykorozyjne [10, 15]. Ponadto odpowiednio zaprojektowana struktura soli powoduje, że otrzymane produkty mogą umożliwić opracowanie nowych preparatów wykorzystywanych w leczeniu chorób takich jak m.in. cukrzyca, nerwica, arytmia serca czy wszelkiego rodzaju alergii [15, 21–25]. Przykładem są sole tetrabutylamoniowe lub benzylotrietylamoniowe [15]. Wykorzystując budowę i możliwość projektowania właściwości fizykochemicznych oraz aktywności biologicznej czwartorzędowych soli amoniowych, postanowiono zastosować je w leczeniu chorób nowotworowych, a nawet wirusa HIV [17, 26, 27]. CSA znajdują zastosowanie także w farmacji oraz medycynie jako nośniki substancji czynnych [28]. Odpowiednio zaprojektowane CSA są zdolne również do tworzenia trwałych emulsji w wodzie, co przekłada się na dodatkowe wykorzystanie ich do tworzenia nowych leków w postaci zawiesiny [17]. Czwartorzędowe sole amoniowe na ogół nie mają przykrego zapachu ani barwy, a cechują się dużą stabilnością termiczną, dzięki czemu wykorzystuje się je jako środki odkażające i czyszczące [1, 17, 29].

Celem badań było opracowanie wydajnej metody syntezy czwartorzędowych halogenków amoniowych zawierających jeden, dwa lub trzy czwartorzędowe atomy azotu w strukturze kationu. Na zakres prac składały się także takie elementy, jak: potwierdzenie struktury za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego, określenie rozpuszczalności w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach oraz określenie krytycznego stężenia micelowania (CMC) roztworów wodnych otrzymanych soli.

METODYKA BADAŃ

Materiały

Odczynniki, które zostały wykorzystane do syntez opisanych poniżej, przedstawiono w tabeli 1.

Synteza

Synteza monokationowych czwartorzędowych soli amoniowych

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,05 mola trimetyloaminy oraz 50 cm³ acetonitrylu. Następnie dodano 0,05 mola 1-bromobutanu lub 1-bromodekanu. Całość mieszano przez 24 h w temperaturze 40°C. Po reakcji odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej. Otrzymany produkt oczyszczono poprzez wytrącanie produktu głównego w octanie etylu, a następnie przesączenie w celu oddzielenia produktu głównego od rozpuszczalnika. Resztki rozpuszczalnika usunięto przez odparowanie w suszarce próżniowej. Produkt suszono w temperaturze 70°C przez 24 h.

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach bromku butylotrimetyloamoniowego (**1**)

¹H NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 0,89 (t, 3H); 1,37 (m, 2H); 1,92 (m, 2H); 2,84 (s, 9H); 3,05 (m, 2H).

¹³C NMR (CD₃OD) δ [ppm] = 13,7; 19,8; 24,4; 53,0 (3); 66,2.

Tabela 1. Substraty wykorzystywane w syntezach

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	heksan	99,9%	P.O.Ch.
6	2-propanol	99,5%	P.O.Ch.
7	metanol	99,5%	P.O.Ch.
8	<i>N,N</i> -dimetylobutyloamina	99%	Sigma-Aldrich
9	<i>N,N</i> -dimetylodecyloamina	90%	Sigma-Aldrich
10	<i>N,N,N</i> -trimetyloamina	89%	Sigma-Aldrich
11	octan etylu	99%	P.O.Ch.
12	toluen	99,8%	P.O.Ch.
13	woda destylowana	przewodnictwo 2 μ S/cm	na wyposażeniu laboratorium
14	1-bromobutan	96%	Sigma-Aldrich
15	1-bromodekan	95%	Sigma-Aldrich
16	1,4-dibromobutan	98%	Sigma-Aldrich
16	1,1,4,7,7-pentametylodietylenotriamina	99%	Sigma-Aldrich

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach bromku decylotrimetyloamoniowego (**2**)

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0,86 (t, 3H); 1,31 (m, 12H); 1,37 (m, 2H); 1,88 (m, 2H); 2,84 (s, 9H); 3,05 (m, 2H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 14,0; 22,6; 23,1; 26,5; 28,9 (2); 29,3 (2); 31,7; 55,0 (3); 66,1.

Synteza dikationowych czwartorzędowych soli amoniowych

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,05 mola *N,N*-dimetylodecyloaminy lub *N,N*-dimetylobutyloaminy oraz 50 cm^3 acetonitrylu. Następnie roztwór podgrzano do temperatury 60°C, cały czas go mieszając. Następnie dodano 0,03 mola 1,4-dibromobutanu i całość mieszano przez 24 h w temperaturze 60°C. Następnie odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej, a do produktu dodano 20 cm^3 octanu etylu w celu usunięcia pozostałości nieprzereagowanych substratów. Wytrącony produkt główny przesączono, a resztki rozpuszczalnika usunięto przez odparowanie. Produkt suszono w temperaturze 70°C przez 24 h.

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach dibromku buteno-1,4-bis(butyldimetyloamoniowego) (**3**)

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0,88 (m, 6H); 1,77 (m, 4H); 2,11 (s, 8H); 3,41 (m, 8H); 3,94 (s, 12H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 13,8 (2); 19,5 (2); 24,6 (6); 26,0 (2); 50,6 (4); 63,0 (2); 64,8 (2).

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach dibromku buteno-1,4-bis(decylodimetyloamoniowego) (**4**)

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0,88 (m, 6H); 1,29 (m, 24H); 1,77 (m, 4H); 2,11 (s, 8H); 3,41 (m, 8H); 3,94 (s, 12H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 13,8 (2); 19,5 (2); 22,3 (4); 24,6 (6); 26,0 (2); 28,9 (4); 29,1 (4); 31,5 (2); 50,6 (4); 63,0 (2); 64,8 (2).

Synteza trikationowych czwartorzędowych soli amoniowych

Do kolby okrągłodennej dodano 0,05 mola 1,1,4,7,7-pentametylodietylenotriaminy oraz 50 cm^3 acetonitrylu. Następnie dodano 0,15 mola 1-bromobutanu lub 1-bromodekanu. Całość mieszano przez 24 h w temperaturze 60°C. Po reakcji odparowano rozpuszczalnik na wyparce próżniowej. Otrzymany

produkt oczyszczono przez wytrącanie produktu głównego w octanie etylu, a następnie przesączenie w celu oddzielenia produktu głównego od rozpuszczalnika. Resztki rozpuszczalnika usunięto poprzez jego odparowanie w suszarce próżniowej. Produkt suszono w temperaturze 70°C przez 24 h.

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach tribromku 1,1,4,7,7-pentametylo-1,4,7-tributyldietylenotriamoniowych (**5**)

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0,89 (m, 9H); 1,37 (m, 12H); 1,70 (m, 6H); 2,94 (s, 15H); 3,07 (m, 6H); 3,17 (s, 4H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 13,8 (3); 19,8 (3); 24,4 (3); 52,7 (5); 61,8 (5).

Położenia sygnałów rezonansowych w widmach tribromku 1,1,4,7,7-pentametylo-1,4,7-tridecyldietylenotriamoniowych (**6**)

^1H NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 0,87 (m, 9H); 1,31 (m, 42H); 1,78 (m, 6H); 2,90 (s, 15H); 3,07 (m, 6H); 3,25 (s, 4H).

^{13}C NMR (CD_3OD) δ [ppm] = 14,0 (3); 22,6 (3); 23,1 (3); 25,2 (3); 26,0 (2); 29,0 (6); 29,1 (6); 32,4 (3); 52,7 (5); 61,8 (5).

Wyznaczenie temperatury topnienia

Do pomiaru temperatury topnienia wykorzystano urządzenie Büchi Melting Point B-540. Temperatura ogrzewanych próbek wzrastała o 2°C/min. Dokładność pomiaru wynosiła $\pm 2,5^\circ\text{C}$.

Analiza spektroskopowa

Struktury otrzymanych związków potwierdzono, wykonując widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR i ^{13}C NMR) w Środowiskowym Laboratorium Unikalsej Aparatury Naukowej działającym przy Uniwersytecie im. Adama 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 rozpuszczalnik użyto metanol (CD_3OD).

Rozpuszczalność

Rozpuszczalność otrzymanych soli przebadano zgodnie z metodą badania rozpuszczalności opisaną przez A. Vogela [30]. Do naważki 0,1 g dodawano kolejno po 1 lub 2 cm^3 rozpuszczalnika. Test rozpuszczalności przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Za zakończone badanie uważano moment całkowitego rozpuszczenia naważki danego związku w 1 lub 3 cm^3 rozpuszczalnika. Związek uznano za nierozpuszczalny, jeżeli nie ulegał rozpuszczeniu w 3 cm^3 danego rozpuszczalnika. Związek ulegający rozpuszczeniu w 1 cm^3 uznawano za bardzo dobrze rozpuszczalny, natomiast sole rozpuszczalne w 3 cm^3 były słabo rozpuszczalne. Do wykonania analizy wykorzystano aceton, chloroform, dimetylosulfotlenek (DMSO), acetonitryl, toluen, heksan, izopropanol, metanol, octan etylu i wodę destylowaną.

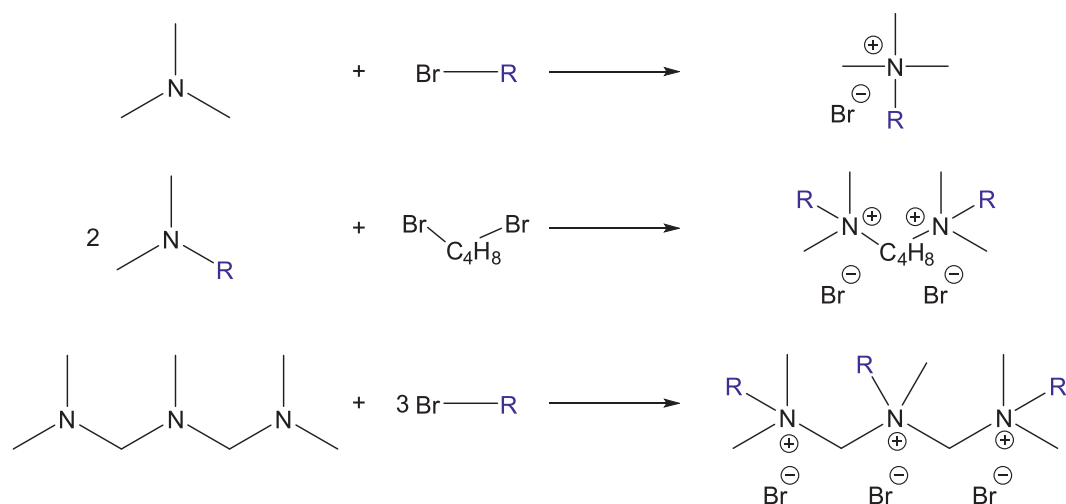
Wyznaczanie krytycznego stężenia micelowania

Pomiary przewodnictwa właściwego serii wodnych roztworów danego związku przeprowadzono przy użyciu konduktometru SevenMulti firmy Mettler Toledo. Rozdzielczość przewodnictwa aparatu zawiera się w przedziale od 0,001 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 1000 mS/cm , a dokładność wynosi $\pm 0,5\%$. Na podstawie pomiarów przewodnictwa właściwego wyznaczono krytyczne stężenie micelizacji (CMC). Wartości CMC wyznaczono w miejscu przecięcia się dwóch linii trendu określonych za pomocą metody regresji liniowej, dla punktów poniżej i powyżej załamania.

WYNIKI BADAŃ

Synteza

Bromki mono-, bis- oraz trisamoniowe zostały otrzymane w reakcji czwartorzędowania odpowiednich amin przy użyciu 1-bromoalkanów lub 1,4-dibromobutanu. Syntezy przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Schemat syntezy soli z kationem amoniowym, bisamoniowym oraz trisamoniowym

Tabela 2. Wydajność oraz temperatura topnienia otrzymanych związków

Sól	Kation	-R	Wydajność [%]	Stan skupienia w 25°C	Temperatura topnienia [°C]
1	N^+R_3	$-\text{C}_4\text{H}_9$	88	ciało stałe	196
2	N^+R_3	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	93	ciało stałe	243
3	$\text{R}_2\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+\text{R}_2$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	92	ciało stałe	187
4	$\text{R}_2\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+\text{R}_2$	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	90	ciało stałe	219
5	$\text{R}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_2$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	93	ciało stałe	178
6	$\text{R}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}_2$	$-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	94	ciało stałe	190

Przy użyciu opracowanych metod syntezy zaprojektowanych struktur otrzymano 6 bromków amoniowych. Zaproponowane metody syntezy mono- oraz bisamoniowych soli czwartorzędowych skupiały się na dotychczas opisywanych sposobach, jednak do oczyszczenia otrzymanych soli z nieprzereagowanych produktów wykorzystano procedurę wymywania zanieczyszczeń za pomocą octanu etylu zamiast popularnie stosowanych eterów dialkylowych lub dichlorometanu [31–33]. Natomiast sposób otrzymywania soli z kationem trisamoniowym został opracowany od podstaw na bazie metod syntezy soli mono- i bisamoniowych. Wydajność oraz temperaturę topnienia czwartorzędowych bromków amoniowych zestawiono w tabeli 2. Wszystkie syntezowane sole **1–6** miały postać białych ciał stałych, a wydajność reakcji mieściła się w przedziale 88–94%. W celu uniknięcia absorbowania wody z powietrza otrzymane związki były przechowywane w eksykatorze próżniowym nad sitami molekularnymi. Ich temperatura topnienia mieściła się w zakresie 178–243°C i malała wraz ze wzrostem ilości czwartorzędowych atomów azotu w strukturze kationu.

Analiza rozpuszczalności

Syntezyowane bromki amoniowe **1–6** poddano testowi rozpuszczalności w temperaturze 25°C. W tym celu zastosowano rozpuszczalniki takie jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, 2-propanol, chloroform, toluen i heksan. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Rozpuszczalność otrzymanych związków w temperaturze 25°C

Rozpuszczalnik	Sól					
	1	2	3	4	5	6
Octan etylu	–	–	–	–	–	–
Chloroform	+	+	+	+	+	+
Heksan	–	–	–	–	–	–
Metanol	+	+	+	+	+	+
Acetonitryl	+	±	+	±	+	±
Toluen	–	–	–	–	–	–
DMSO	–	–	–	–	–	–
Aceton	–	–	–	–	–	–
Woda	+	+	+	+	+	+
2-propanol	+	+	±	±	–	–

„+” – bardzo dobrze rozpuszczalne; „±” – słabo rozpuszczalne; „–” – nierozpuszczalne

Otrzymane czwartorzędowe sole amoniowe **1–6** nie rozpuszczały się w heksanie, octanie etylu, toluenie, DMSO ani acetonie. Doskonałą rozpuszczalność wykazały natomiast w takich rozpuszczalnikach jak chloroform, metanol oraz woda. Wpływ struktury na rozpuszczalność odnotowano w przypadku acetonitrylu oraz 2-propanolu. W przypadku acetonitrylu zaobserwowano, że wydłużanie łańcuchów alkilowych z 4 do 10 atomów węgla przyczyniło się do obniżenia rozpuszczalności w tym rozpuszczalniku. Natomiast rozpuszczalność 2-propanolu malała wraz ze wzrostem ilości czwartorzędowych atomów azotu oraz łańcuchów alkilowych.

Wyznaczanie krytycznego stężenia micelizacji

Dla wszystkich syntezowanych czwartorzędowych bromków amoniowych **1–6** krytyczne stężenie micelizacji (CMC) wyznaczono metodą konduktometryczną. Wyniki wykonanego eksperymentu przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Krytyczne stężenie micelizacji wodnych roztworów otrzymanych soli w temperaturze 25°C

Sól	CMC [mol/dm ³]
1	–
2	0,011
3	0,013
4	0,011
5	0,014
6	0,011

Zaobserwować można, że sól **1** mająca w swojej strukturze jeden podstawnik o 4 atomach węgla nie miała CMC i nie można jej zaliczyć do związków aktywnych powierzchniowo. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, gdzie CSA mające łańcuch alkilowy poniżej 6 lub 8 atomów węgla nie wykazują zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego i tworzenia agregatów (miceli) [34]. Dla pozostałych

soli **2–6** wyznaczono krytyczne stężenie micelizacji i zaobserwowano, że wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego CMC maleje. Wartości CMC dla soli z podstawnikami butylowymi (sole **3** oraz **4**) są zbliżone, co może świadczyć o słabym wpływie tych podstawników na aktywność powierzchniową. Podobny trend zaobserwowano w przypadku związków z podstawnikiem decylowym, gdzie niezależnie od ilości podstawników CMC było na podobnym poziomie.

WNIOSKI

1. Opracowane metody syntezy oraz oczyszczania pozwalają na uzyskanie bromków alkilotri-metyloamoniowych, dibromków butano-1,X-bis(alkilodimetyloamoniowych) oraz tribromków 1,1,4,7,7-pentametylo-1,4,7-trialkylodietylenotriamoniowych z wydajnością przekraczającą 88%. Ponadto do oczyszczania otrzymanych produktów wykorzystano octan etylu, który jest charakteryzowany jako rozpuszczalnik bezpieczny i rekomendowany do użycia.
2. Przy pomocy protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H i ^{13}C NMR) potwierdzono struktury otrzymanych związków.
3. Wszystkie otrzymane sole były ciałami stałymi w temperaturze 25°C o charakterystycznej temperaturze topnienia.
4. Wszystkie zsyntezowane sole były rozpuszczalne w chloroformie, metanolu, acetonitrylu i wodzie, nie były natomiast rozpuszczalne w acetonie, octanie etylu, heksanie, toluenie i DMSO.
5. Wykorzystując różnicę w przewodnictwie roztworów wodnych otrzymanych związków oraz informację o wpływie tworzenia miceli na ten parametr, dla otrzymanych soli wyznaczono wartości krytycznego stężenia micelizacji. Nie zaobserwowano znacznych wpływów struktury na badany parametr.

Badania zostały sfinansowane ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki.

LITERATURA

- [1] Lipińska-Ojrzanowska A., Walusiak-Skorupa J. Czwartorzędowe związki amoniowe – nowe zagrożenie w środowisku pracy. *Med. Pr.* 2014, 65, 675–682.
- [2] Hussain H.H., Husin H. Review on application of quaternary ammonium salts for gas hydrate inhibition. *Appl. Sci.* 2020, 10, 1011.
- [3] Grabińska-Sota E. Ocena oddziaływania czwartorzędowych soli amoniowych na środowisko wodne. Gliwice, Wydaw. Politechniki Śląskiej, 2004, 11–18.
- [4] Brycki B., Skrzypczak A., Mirska I., Pemak J. Synthesis and antimicrobial activity of new quaternary ammonium chlorides. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. 1996, 329, 279–282.
- [5] Gregan F., Oremusová J., Remko M., Gregan J., Mlynářčík D. Stereoisomeric effect on antimicrobial activity of a series of quaternary ammonium salts. *Il Farmaco*. 1998, 53, 41–48.
- [6] Pernak J., Krysiński J., Skrzypczak A., Michalak L. Badania nad skutecznością działania nowych czwartorzędowych chlorków amoniowych wobec wybranych szczepów bakterii i grzybów. XXI. Synteza chlorków alkoksymetylo-3,4-dimetylopyridyniowych i chlorków 1-etyloksymetylo-3-alkilotiometyloimidazoliowych. *Acta Polon. Pharm.* 1989, 46, 119–126.
- [7] Pernak J., Skrzypczak A. 3-Alkylthiomethyl-1-ethylimidazolium chlorides. Correlation between critical micelle concentrations and minimum inhibitory concentrations. *Eur J. Med. Chem.* 1996, 31, 901–903.
- [8] Kwaśniewska D., Chen Y.-L., Wieczorek D. Biological activity of quaternary ammonium salts and their derivatives. *Pathogens*. 2020, 9, 459.

- [9] Xue Y., Xiao H., Zhang Y. Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts. *Int. J. Mol. Sci.* 2015, 16, 3626–3655.
- [10] Cross J., Singer E.J. Cationic surfactants: analytical and biological evaluation. New York, Marcel Dekker, 1994.
- [11] Liwarska-Bizukojc E., Stevens C.V., Delbeke E.I., Van Geem K.M. Endocrine disrupting potency and toxicity of novel sophorolipid quaternary ammonium salts. *Ecotoxicology*. 2021, 30, 658–666.
- [12] Grabińska-Sota E., Kalka J. Biodegradacja związków polepszających właściwości zwilżające herbicydów. *Pestycydy*. 1997, 3-4, 93–99.
- [13] Zieliński R. Surfaktanty towaroznawcze i ekologiczne ich stosowanie. Poznań, Wydaw. Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, 2000.
- [14] Rakowska J., Radwan K., Ślosorz Z., Pietraszek E., Łudzik M. i in. Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów. Józefów, Wydaw. Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpowodziowej, 2012.
- [15] Cross J., Singer E.J. Cationic surfactants: analytical and biological evaluation. New York, Marcel Dekker, 1994.
- [16] Ogonowski J., Tomaszewicz-Potępa A. Związki powierzchniowo czynne. Kraków, Wydaw. Politechniki Krakowskiej, 1999.
- [17] Dmochowska B., Sikora K., Samaszko-Fiertek J., Ślusarz R., Madaj J. Synthesis and biological activities of N-[n-(β-D-glucopyranosyloxy)alkyl]aminium salts. *Wiad. Chem.* 2016, 7-8, 497–518.
- [18] Li E., Zhu Y., Xu Y., Zhang Y., Yao P. Desulfurization of gasoline by [C4, 6, 8mim]Br/FeCl₃ ILs collaboration with CTAB. *Sep. Sci. Technol.* 2021, 56, 310–321.
- [19] Sahoo H., Rath S.S., Das B. A review on the application of quaternary ammonium-based ionic liquids in mineral flotation. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 2020, 41, 405–416.
- [20] Quaternary ammonium salts. <https://www.chemistryworld.com/podcasts/quaternary-ammonium-salts-/1017444.article> (dostęp: 2.05.2021).
- [21] Puchta P., Krings P., Sandkühler P. A new generation of softeners. *Tenside Surf. Det.* 1993, 30, 186–192.
- [22] Reuter G. Efficacy of washing and disinfection in meat industry. *Med. Weter.* 1995, 51, 128–133.
- [23] Brock M. Neue Entwicklungen auf dem gebiet der Wäscheweichspüler. *Tenside Surf. Det.* 1993, 30, 394–399.
- [24] Śliwa W. N-podstawione sole pirydyny i związków pokrewnych; synteza, właściwości, zastosowanie. Bydgoszcz, Wydaw. WSP, 1996.
- [25] Vievsky A. Cationic surfactants: new perspectives in medicine and biology. *Tenside Surf. Det.* 1997, 34, 18–20.
- [26] Niemczak M., Walkiewicz F., Giszter G. Synthesis and properties of quaternary ammonium salts with trimethylvinylammonium cation. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1646–1648.
- [27] Vievsky A. Cationic surfactants: new perspectives in medicine and biology. *Tenside Surf. Det.* 1997, 34, 18–20.
- [28] Shiraishi M., Aramaki Y., Seto M., Imoto H., Nishikawa Y. i in. Discovery of novel, potent, and selective small-molecule CCR5 antagonists as Anti-HIV-1 agents: Synthesis and biological evaluation of anilide derivatives with a quaternary ammonium moiety. *J. Med. Chem.* 2000, 43, 2049–2063.
- [29] Jerzykiewicz W., Misiurny W., Kozupa M. Zastosowanie amin tłuszczowych i ich kationowych pochodnych. *Chemicz.* 1993, 2, 31–35.
- [30] Vogel A.I., Furniss B.S. Preparatyka organiczna. Warszawa, Wydaw. WNT, 2006.
- [31] Siopa F., Figueiredo T., Frade R.F., Neto I., Meirinhos A., Reis C.P., Sobral R.G., Afonso C.A., Rijo P. Choline-based ionic liquids: improvement of antimicrobial activity. *ChemistrySelect*. 2016, 1, 5909–5916.
- [32] Sintra T.E., Nasirpour M., Siopa F., Rosatella A.A., Goncalves F., Coutinho J.A., Afonso C.A., Ventura S.P. Ecotoxicological evaluation of magnetic ionic liquids. *Ecotox. Environ. Safe.* 2017, 143, 315–321.
- [33] Kaczmarek D.K., Czerniak K., Klejdysz T. Dicationic ionic liquids as new feeding deterrents. *Chem. Pap.* 2018, 72, 2457–2466.
- [34] 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.

MODYFIKACJE STRUKTURALNE IBUPROFENU JAKO METODA ZWIĘKSZANIA PRZENIKALNOŚCI PRZEZ SKÓRĘ

Joanna KLEBEKO, Paula OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Ewelina ŚWIĄTEK

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

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

WSTĘP

Przeziściórne podawanie niesteroidowych leków przeciwpapalnych

Substancje aktywne podawane miejscowo charakteryzują się co najmniej taką samą skutecznością jak leki podawane drog doustną [1, 2]. Istnieje wiele zalet przeziściórnego podawania leków, co wynika z dużo bardziej korzystnego profilu bezpieczeństwa i ograniczenia występowania skutków ubocznych. Przede wszystkim możliwe jest zminimalizowanie efektu pierwszego przejscia (w wyniku którego znaczny odsetek dawki jest metabolizowany w wątrobie). Oprócz tego przeziściórna metoda podawania leku umożliwia terapi bou w przypadku chorych cierpiących na dolegliwości przewodu pokarmowego, mających trudności z połykaniem i wymiotujących. Niektóre substancje aktywne o działaniu przeciwbolowym wymagają dodatkowego zastosowania srodkw ochronnych na przewód pokarmowy, zwłaszcza w przypadku farmakoterapii pacjentów geriatrycznych [3, 4].

Produkty lecznicze podawane na skor oraz przeziściórnie musz zapewnia odpowiednią skutecznością działania skadnika aktywnego. Skutecznością ta zależy nie tylko od zawartości substancji czynnej, ale równie od skadu kompozycji preparatu. Zawarte w nim substancje pomocnicze utrzymują produkt w odpowiedniej postaci, stabilizują zwazki chemiczne, zabezpieczają przed drobnoustrojami, ale równie mogą wplywa na przenikanie substancji przez poszczególne warstwy skory (naskórka, skory wciwej i tkanki podskórnej). Oprócz tego na stopien przenikania substancji aktywnej będzie miało wplyw zastosowane podłoże – kremy i maści zawierające liposomy wchlaniaj się jedynie w obrebie naskórki, a podłoże wodno-alkoholowe zawarte w maściach i żelach umożliwia penetracj skadnika do skory wciwej [4–9].

Leki stosowane przeziściórnie mogą dziaa na podstawie różnych mechanizmów. Opioidy wchlaniaj się do naczyn położonych w tkance podskórnej, uzyskują odpowiednie stężenie w surowicy krwi, a nastepnie docierają do receptorów opioidowych zlokalizowanych w obrebie ośrodkowego ukladu nerwowego (OUN). Wiele leków, takich jak lidokaina, kapsaicyna, krem EMLA, maści zawierające leki z grupy przeciwpapalnych (np. doksepina, amitryptylina) wykazują miejscowe działanie w tkankach poprzez wplyw na receptory bdz kanały jonowe [4, 10].

Z kolei niesteroidowe leki przeciwpapalne (ang. *nonsteroidal anti-inflammatory drugs*, NSAID), podawane przeziściórnie, wchlaniaj się do krążenia systemowego w niewielkim stopniu (5–15%), a gówny mechanizm ich działania opiera się na uzyskaniu wysokiego stężenia w strukturach stawu i zapewnieniu miejscowego efektu przeciwpapalnego. Chociaż sladowo wchlaniaj się do ukladu krążenia, w wielu elementach strukturalnych stawu uzyskują efektywne stężenie. Stężenie leku, jakie jest uzyskiwane w surowicy, wyznacza jego działanie przeciwbolowe, z kolei stężenie substancji czynnej w obrebie stawu – jego działanie przeciwpapalne. Stad też im większa jest aktywnością stanu zapalnego w obrebie błony maziowej, tym większa jest penetracja leku. Tym samym możliwe jest po podaniu przeziściórnym uzyskanie znacznie wyższego stężenia NSAID w strukturach stawu (chrząstce stawowej, pochewkach ścięgnistych, kaetkach maziowych) ni po podaniu NSAID drog doustną. Największą skutecznością przypisuje się preparatom w postaci elw czy też mikroemulsji, zapewniającym dobrą penetracj przez skor i silne działanie przeciwpapkowe [4, 11].

Ibuprofen – metody zwiększania biodostępności

Leki należące do grupy NSAID znajdują się na pierwszym szczeblu tzw. drabiny analgetycznej i stanowią atrakcyjną grupę leków ze względu na szerokie spektrum działania. Mogą być stosowane w leczeniu różnych schorzeń, praktycznie wszystkich rodzajów bólów (pourazowych, okołostawowych i mięśniowych, nowotworowych), a oprócz tego są dostępne bez recepty (OTC). Często rekomendacją jest łączenie leków NSAID stosowanych zewnętrznie z środkami podawanymi doustnie (np. opioidami) w przypadku nasilonego stanu zapalnego w początkowej, ostrej fazie choroby [4, 12–14].

Działanie ibuprofenu, pochodnej kwasu arylopropionowego, opiera się na hamowaniu aktywności cyklooksygenaz (COX-1 konstytutywnej oraz COX-2 indukowanej) w miejscu zapalenia. Stosowanie NSAID hamujących izoformę COX-1, która uczestniczy w syntezie prostaglandyn spełniających funkcje cytoprotekcyjną, prowadzi często do uszkodzenia błony śluzowej żołądka oraz do objawów dyspeptycznych [15, 16].

Ibuprofen jest dostępny przede wszystkim w preparatach OTC podawanych drogą doustną. Większość z nich zawiera mieszaninę racemiczną enancjomerów *R*(-) i *S*(+), dostępne są również tabletki (np. Seractil®) zawierające wyłącznie postać prawoskrętną (deksibuprofen), wykazującą wyższą aktywność biologiczną. *S*(+)-ibuprofen jako czysty enancjomer wykazuje lepsze działanie przeciwzapalne, ulega szybszemu wchłanianiu z przewodu pokarmowego i wykazuje mniej skutków ubocznych. Możliwe jest stosowanie ibuprofenu miejscowo w postaci kremu (np. Ibalgin Sport®, w połączeniu z heparynoidami), żelu (np. Dip Rilif®, w połączeniu z mentolem) lub plastrów leczniczych (np. Nurofen Mięśnie i Stawy®) [17].

Jako kwas karboksylowy ibuprofen charakteryzuje się niską rozpuszczalnością, która jest uwatrunkowana pH środowiska i jest zależna od stopnia jonizacji związku. Wykazano, że wraz ze wzrostem zasadowości rozpuszczalność ibuprofenu ulega zmianom w zakresie od 0,024 mg/ml (pH = 2,2) do 14,8 mg/ml (pH = 9,2). Znanych jest wiele metod mających na celu zwiększenie rozpuszczalności ibuprofenu: mikronizacja, stałe dyspersje, połączenie z surfaktantami, kopolimerami. Możliwe jest również modyfikowanie samej cząsteczki z utworzeniem proleków łatwiej pokonujących warstwę rogową skóry, które docelowo w organizmie przekształcają się w postać aktywną. Inną metodą jest przekształcenie ibuprofenu w postać soli, co oprócz zwiększonej rozpuszczalności niweluje również kwasowy charakter związku (np. Nurofen Express®, zawierający dwuwodną sól sodową ibuprofenu) [18–24].

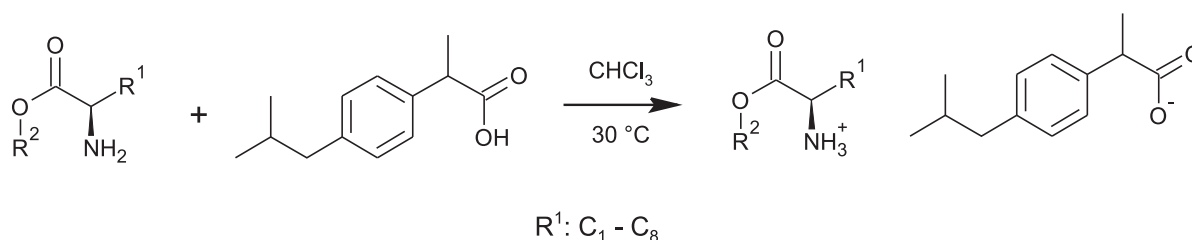
Jednym z nowszych rozwiązań jest przekształcenie substancji aktywnej w postać ciekłej soli organicznych, tj. cieczy jonowych o aktywności farmaceutycznych (ang. *active pharmaceutical ingredient – ionic liquids*, API-IL). Ciecze jonowe stanowiące modyfikację substancji czynnej mają cechować się zwiększoną biodostępnością m.in. dzięki zwiększonej rozpuszczalności, przenikalności przez błony biologiczne, obniżonej cytotoksyczności, jak również uniknięciu zjawiska polimorfizmu [25–27].

METODYKA BADAŃ

W ramach badań przeprowadzono syntezę pochodnych ibuprofenu (*R,S*) i *S*(+) oraz estrów alkilowych L-waliny. Połączenie kwasu 2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanowego z nietoksycznym kationem o wysokiej hydrofilowości ma na celu zneutralizowanie wolnej grupy karboksylowej ibuprofenu i otrzymanie pochodnej substancji aktywnej o zwiększonej rozpuszczalności w płynach ustrojowych i przepuszczalności przez błony biologiczne. W dalszej części określono lipofilowość otrzymanych związków poprzez wyznaczenie współczynnika podziału oktanol-woda (logP) oraz ich rozpuszczalności w wodzie i wybranych roztworach buforowych. Dla pochodnych (*R,S*)-ibuprofenu przy współpracy z Pomorskim Uniwersytetem Medycznym w Szczecinie określono również przenikalność przez skórę świnią z różnych nośników alkoholowych.

Synteza soli estrów alkilowych L-waliny i ibuprofenu

(*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofeniany estrów alkilowych L-waliny otrzymano w reakcji estrów L-waliny z równomolową ilością kwasu *S*(+)-2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanowego (99%, Arc. Pharm Inc.) lub (*R,S*)-2-[4-(2-metylopropylo)fenylo]propanowego (99%, Arc. Pharm Inc.). Reakcję prowadzono przez 20 min w temperaturze 30°C w środowisku chloroformu, zgodnie ze schematem przedstawionym na ryc. 1. Do syntezy zastosowano ester alkilowy L-waliny o różnej długości łańcucha węglowego (C₁–C₈, z uwzględnieniem pochodnej alkoholu izopropylowego). Następnie rozpuszczalnik oddestylowano pod obniżonym ciśnieniem, a otrzymane sole suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 24 h. Wszystkie otrzymane pochodne były białymi ciałami stałymi.



Ryc. 1. Synteza soli estrów alkilowych L-waliny i (*R,S*)-ibuprofenu oraz *S*(+)-ibuprofenu

Tożsamość otrzymanych pochodnych została potwierdzona metodami spektroskopowymi (analiza rezonansu magnetycznego ¹³C i ¹H NMR oraz spektroskopii w podczerwieni ATR-IR). Dla wszystkich otrzymanych związków wyznaczono temperaturę topnienia za pomocą automatycznego systemu pomiaru temperatury topnienia OptiMelt MPA 100 wyposażonego w czujnik temperatury Pt RTD oraz kontroler temperatury typu PID ze sprzężeniem zwrotnym. Pomiar przeprowadzono przy następujących parametrach: szybkość grzania – 2°C/min, zakres – 25–400°C, dokładność pomiaru – 0,3°C.

Wyznaczone temperatury topnienia zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie temperatur topnienia (*T_m*) (*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofenu i (*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny

Związek	<i>T_m</i> (°C)	Związek	<i>T_m</i> (°C)
(<i>R,S</i>)-IBU	74,7–76,2	<i>S</i> (+)-IBU	51,9–53,4
[L-ValOMe][IBU]	81,5–86,2	[L-ValOMe][<i>S</i> (+)-IBU]	96,8–97,8
[L-ValOEt][IBU]	75,7–79,8	[L-ValOEt][<i>S</i> (+)-IBU]	93,7–95,4
[L-ValOisoPr][IBU]	75,2–79,4	[L-ValOisoPr][<i>S</i> (+)-IBU]	113,0–115,4
[L-ValOPr][IBU]	77,0–80,2	[L-ValOPr][<i>S</i> (+)-IBU]	91,5–96,1
[L-ValOBu][IBU]	72,0–76,1	[L-ValOBu][<i>S</i> (+)-IBU]	94,0–95,8
[L-ValOAm][IBU]	67,9–71,4	[L-ValOAm][<i>S</i> (+)-IBU]	86,9–89,8
[L-ValOHex][IBU]	60,8–62,9	[L-ValOHex][<i>S</i> (+)-IBU]	79,8–81,1
[L-ValOHept][IBU]	57,9–62,3	[L-ValOHept][<i>S</i> (+)-IBU]	74,2–78,0
[L-ValOOct][IBU]	56,1–59,0	[L-ValOOct][<i>S</i> (+)-IBU]	71,7–74,9

Wyznaczenie współczynnika podziału pochodnych ibuprofenu

W celu określenia lipofilowości (*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofenu i (*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny otrzymanych związków wyznaczono współczynniki podziału n-oktanol/woda metodą *shake-flask*, zgodnie z zaleceniami OECD [28]. W tym celu 10 mg badanej substancji zmieszano odpowiednio z 5 ml wody dejonizowanej oraz 5 ml n-oktanolu (Alfa Aesar, ≥99%). Oba rozpuszczalniki zostały uprzednio wzajemnie sobą nasycone na drodze ustalenia stanu równowagi. Mieszaniny umiesz-

czono w termostatowanej łaźni w temperaturze 25°C i mieszano intensywnie przez 3 h. Następnie warstwy rozdzielono. Stężenie analizowanej substancji w warstwie wodnej zostało wyznaczone przy zastosowaniu wysokosprawnego chromatografu cieczowego HPLC wyposażonego w detektor UV-VIS/DAD i kolumnę Kinetex® F5 (2,6 µm; 150 × 4,6 mm; Phenomenex). Jako fazę ruchomą wykorzystano mieszaninę acetonitryl-woda (50 : 50 v/v). Prędkość przepływu fazy ruchomej wynosiła 1 ml/min. Absorbancja została zmierzona przy długości fali 210 nm.

Współczynnik podziału, logP, obliczono zgodnie ze wzorem:

$$\log P = \log C_{okt} - \log C_w,$$

gdzie C_{okt} i C_w oznaczają odpowiednio stężenie substancji [mg/l] w warstwie oktanolowej i wodnej.

Otrzymane wartości logP dla badanych związków zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości współczynników podziału (logP) (R,S)- oraz S(+)-ibuprofenu i (R,S)- oraz S(+)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny wyznaczonych w układzie n-oktanol/woda w temperaturze 25°C

Związek	logP	Związek	logP
(R,S)-IBU	2,415 ±0,001	S(+)-IBU	2,212 ±0,001
[L-ValOMe][(R,S)-IBU]	0,840 ±0,006	[L-ValOMe][S(+)-IBU]	0,833 ±0,002
[L-ValOEt][(R,S)-IBU]	0,992 ±0,008	[L-ValOEt][S(+)-IBU]	0,961 ±0,013
[L-ValOizoPr][(R,S)-IBU]	1,249 ±0,005	[L-ValOizoPr][S(+)-IBU]	1,149 ±0,001
[L-ValOPr][(R,S)-IBU]	1,154 ±0,004	[L-ValOPr][S(+)-IBU]	1,211 ±0,001
[L-ValOBu][(R,S)-IBU]	1,520 ±0,004	[L-ValOBu][S(+)-IBU]	1,357 ±0,001
[L-ValOAm][(R,S)-IBU]	1,750 ±0,003	[L-ValOAm][S(+)-IBU]	1,606 ±0,001
[L-ValOHex][(R,S)-IBU]	1,833 ±0,002	[L-ValOHex][S(+)-IBU]	1,796 ±0,001
[L-ValOHept][(R,S)-IBU]	2,003 ±0,001	[L-ValOHept][S(+)-IBU]	1,739 ±0,001
[L-ValOOct][(R,S)-IBU]	2,117 ±0,004	[L-ValOOct][S(+)-IBU]	1,874 ±0,001

Rozpuszczalność pochodnych ibuprofenu

Rozpuszczalność (R,S)- oraz S(+)-ibuprofenu i (R,S)- oraz S(+)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny określono, wyznaczając stężenia analizowanej substancji w nasyconym roztworze wodnym lub buforowym. Roztwory nasycone otrzymano poprzez zmieszanie 10 mg substancji z 2 ml badanego rozpuszczal-

Tabela 3. Zestawienie rozpuszczalności (R,S)- oraz S(+)-ibuprofenu i (R,S)- oraz S(+)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny w wodzie w temperaturze 25°C

Związek	Rozpuszczalność [mmol/l]	Związek	Rozpuszczalność [mmol/l]
(R,S)-IBU	0,367 ±0,001	S(+)-IBU	0,438 ±0,001
[L-ValOMe][(R,S)-IBU]	11,357 ±0,005	[L-ValOMe][S(+)-IBU]	17,937 ±0,293
[L-ValOEt][(R,S)-IBU]	15,767 ±0,007	[L-ValOEt][S(+)-IBU]	12,671 ±0,123
[L-ValOizoPr][(R,S)-IBU]	9,489 ±0,007	[L-ValOizoPr][S(+)-IBU]	8,083 ±0,044
[L-ValOPr][(R,S)-IBU]	11,547 ±0,033	[L-ValOPr][S(+)-IBU]	10,199 ±0,078
[L-ValOBu][(R,S)-IBU]	8,235 ±0,007	[L-ValOBu][S(+)-IBU]	5,158 ±0,011
[L-ValOAm][(R,S)-IBU]	4,569 ±0,019	[L-ValOAm][S(+)-IBU]	3,167 ±0,00
[L-ValOHex][(R,S)-IBU]	2,609 ±0,002	[L-ValOHex][S(+)-IBU]	2,006 ±0,003
[L-ValOHept][(R,S)-IBU]	1,265 ±0,001	[L-ValOHept][S(+)-IBU]	0,891 ±0,001
[L-ValOOct][(R,S)-IBU]	0,689 ±0,004	[L-ValOOct][S(+)-IBU]	0,536 ±0,001

nika w termostатовanej łaźni w temperaturze 25°C lub 32°C przez 24 h. Mieszaniny poddano odwirowaniu, następnie klarowną fazę ciekłą rozdzielono od osadu, rozcieńczono 10-krotnie i poddano analizie HPLC.

Dla (*R,S*)-ibuprofenu i *S*(+)-ibuprofenu oraz ich pochodnych wyznaczono rozpuszczalność w wodzie oraz roztworze soli fizjologicznej (ang. *phosphate buffered saline*, PBS) o pH = 7,4. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 25°C.

Zestawienie wyznaczonych rozpuszczalności badanych związków w wodzie oraz roztworze PBS przedstawiono kolejno w tabelach 3 i 4.

Tabela 4. Zestawienie rozpuszczalności (*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofenu i (*R,S*)- oraz *S*(+)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny w PBS w temperaturze 25°C

Związek	Rozpuszczalność [mmol/l]	Związek	Rozpuszczalność [mmol/l]
(<i>R,S</i>)-IBU	7,476 ±0,001	<i>S</i> (+)-IBU	8,094 ±0,001
[L-ValOMe][(<i>R,S</i>)-IBU]	16,948 ±0,009	[L-ValOMe][<i>S</i> (+)-IBU]	13,035 ±0,008
[L-ValOEt][(<i>R,S</i>)-IBU]	14,718 ±0,004	[L-ValOEt][<i>S</i> (+)-IBU]	10,317 ±0,004
[L-ValOizoPr][(<i>R,S</i>)-IBU]	10,368 ±0,004	[L-ValOizoPr][<i>S</i> (+)-IBU]	10,033 ±0,013
[L-ValOPr][(<i>R,S</i>)-IBU]	12,735 ±0,027	[L-ValOPr][<i>S</i> (+)-IBU]	13,139 ±0,012
[L-ValOBu][(<i>R,S</i>)-IBU]	10,592 ±0,027	[L-ValOBu][<i>S</i> (+)-IBU]	7,249 ±0,002
[L-ValOAm][(<i>R,S</i>)-IBU]	6,486 ±0,045	[L-ValOAm][<i>S</i> (+)-IBU]	4,451 ±0,02
[L-ValOHex][(<i>R,S</i>)-IBU]	3,355 ±0,005	[L-ValOHex][<i>S</i> (+)-IBU]	3,035 ±0,002
[L-ValOHept][(<i>R,S</i>)-IBU]	2,547 ±0,001	[L-ValOHept][<i>S</i> (+)-IBU]	1,854 ±0,001
[L-ValOOct][(<i>R,S</i>)-IBU]	1,924 ±0,004	[L-ValOOct][<i>S</i> (+)-IBU]	1,420 ±0,002

Tabela 5. Skład buforów wykorzystanych do badań

Związek	Cm [mmol/l]			
	PBS Sorensena pH = 7,40	PBS Sorensena pH = 6,80	bufor Fagerholma pH = 6,50	bufor McIlvaine'a pH = 6,00
NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O	13,46	33,33	43,0	–
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	53,31	33,23	28,0	126,21
NaCl	75,28	82,14	48,0	–
KCl	–	–	5,40	–
D-glukoza	–	–	10,00	–
kwas cytrynowy	–	–	–	36,64

Tabela 6. Zestawienie rozpuszczalności (*R,S*)-ibuprofenu i (*R,S*)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny w wybranych buforach (32°C)

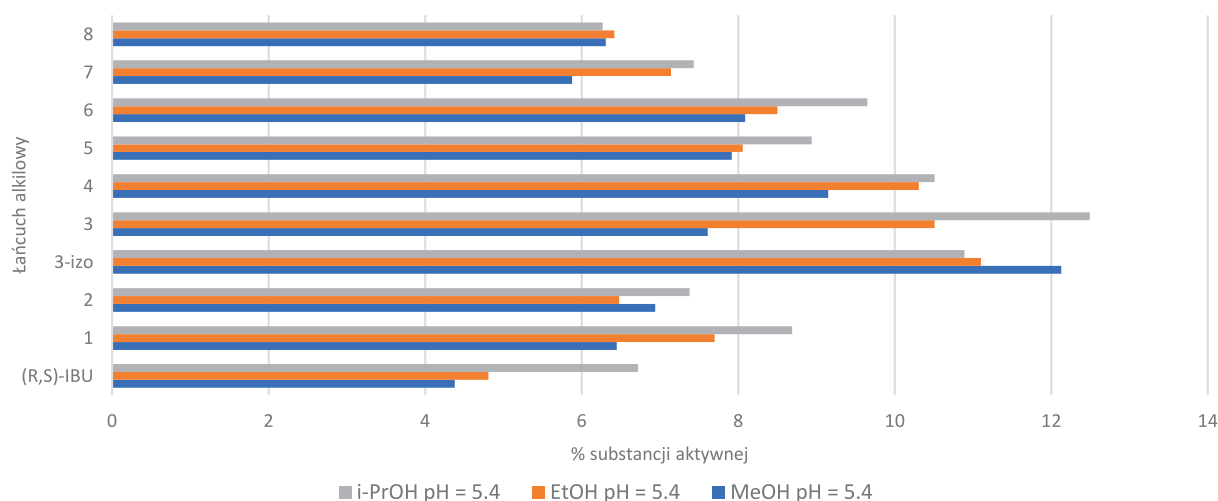
Związek	PBS Sorensena pH = 7,40 [mmol/l]	PBS Sorensena pH = 6,78 [mmol/l]	Bufor Fagerholma pH = 6,53 [mmol/l]	Bufor McIlvaine'a pH = 6,13 [mmol/l]
(<i>R,S</i>)-IBU	23,383 ±0,008	18,703 ±0,072	13,234 ±0,035	4,266 ±0,024
[L-ValOMe][(<i>R,S</i>)-IBU]	13,280 ±0,240	12,203 ±0,129	12,930 ±0,077	5,571 ±0,133
[L-ValOEt][(<i>R,S</i>)-IBU]	14,598 ±0,261	15,425 ±0,122	14,940 ±0,077	5,202 ±0,012
[L-ValOizoPr][(<i>R,S</i>)-IBU]	10,625 ±0,207	10,117 ±0,135	8,309 ±0,089	3,322 ±0,005
[L-ValOPr][(<i>R,S</i>)-IBU]	15,631 ±0,227	12,089 ±0,096	12,741 ±0,041	4,950 ±0,005
[L-ValOBu][(<i>R,S</i>)-IBU]	10,711 ±0,015	9,763 ±0,131	8,478 ±0,051	2,231 ±0,073
[L-ValOAm][(<i>R,S</i>)-IBU]	6,320 ±0,125	5,467 ±0,104	4,745 ±0,032	1,381 ±0,023
[L-ValOHex][(<i>R,S</i>)-IBU]	3,127 ±0,059	2,538 ±0,046	2,128 ±0,029	0,782 ±0,009
[L-ValOHept][(<i>R,S</i>)-IBU]	2,635 ±0,043	1,583 ±0,031	1,496 ±0,019	0,528 ±0,023
[L-ValOOct][(<i>R,S</i>)-IBU]	2,236 ±0,029	0,983 ±0,012	0,797 ±0,008	0,436 ±0,005

Dodatkowo dla (*R,S*)-ibuprofenu i (*R,S*)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny określono rozpuszczalność w wybranych roztworach buforowych o różnych pH, reprezentujących skład płynów ustrojowych [29]. Skład użytych w badaniach buforów przedstawiono w tabeli 5. Badanie przeprowadzono w temperaturze 32°C. Zestawienie wyznaczonej rozpuszczalności zestawiono w tabeli 6.

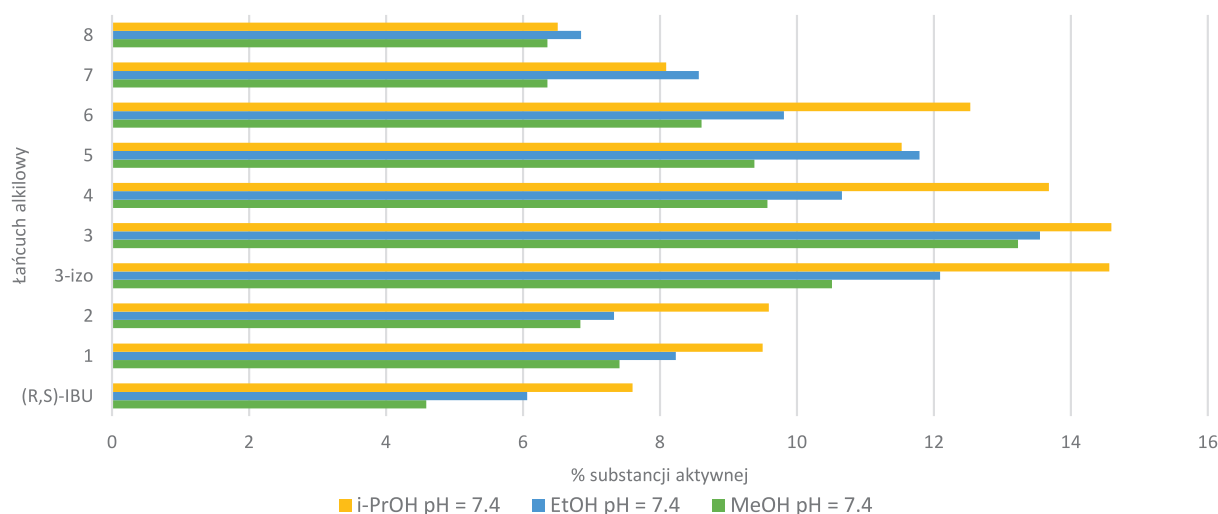
Przenikalność pochodnych (*R,S*)-ibuprofenu przez skórę

Zbadano przenikalność (*R,S*)-ibuprofenu i (*R,S*)-ibuprofenianów estrów alkilowych L-waliny przez skórę świnią z różnych podłoży alkoholowych z wykorzystaniem komory Franza (SES GmbH Analyse Systeme). Jako fazę akceptorową zastosowano bufor fosforanowy o pH = 5,4 (odpowiadający pH powierzchni skóry) oraz pH = 7,4 (odpowiadający pH głębszych warstw skóry). Fazę donorową stanowił 1-procentowy (m/v) roztwór analizowanego związku rozpuszczonego w 70-procentowym roztworze metanolu, etanolu bądź izopropanolu [30].

Uzyskane wyniki przenikalności badanych związków (wyrażonej jako % substancji aktywnej) dla dwóch faz akceptorowych przedstawiono kolejno na ryc. 2 (pH = 5,4) oraz 3 (pH = 7,4).



Ryc. 2. Przenikalność (*R,S*)-ibuprofenu oraz jego pochodnych z różnych nośników alkoholowych (faza akceptorowa pH = 5,4) przez skórę świnią



Ryc. 3. Przenikalność (*R,S*)-ibuprofenu oraz jego pochodnych z różnych nośników alkoholowych (faza akceptorowa pH = 7,4) przez skórę świnią

WYNIKI BADAŃ

W ramach przeprowadzonych badań otrzymano pochodne (*R,S*)-ibuprofenu oraz *S*(+)-ibuprofenu na bazie estrów alkilowych L-waliny (C_1 – C_8). Tożsamość otrzymanych pochodnych oraz ich budowa jonowa zostały potwierdzone metodami spektroskopowymi.

Wszystkie otrzymane pochodne, z wyjątkiem *S*(+)-ibuprofenianu estru izopropylowego L-waliny, topiły się w temperaturze poniżej 100°C. Tym samym zgodnie z przyjętą definicją można je zaliczyć do grupy cieczy jonowych. Wyznaczone temperatury topnienia dla soli (*R,S*)-ibuprofenu były porównywalne do wartości dla niezmodyfikowanego kwasu. Natomiast sole zawierające enancjomer *S*(+)-ibuprofenu topiły się w znacznie wyższym zakresie temperatur, dodatkowo wartości te były wyższe w porównaniu z analogami otrzymanymi z kwasu racemicznego. Na ogół wartość temperatury topnienia malała wraz z wydłużaniem łańcucha alkilowego w części estrowej soli (*R,S*)-ibuprofenu oraz *S*(+)-ibuprofenu.

Połączenie (*R,S*)-ibuprofenu oraz *S*(+)-ibuprofenu z estrem alkilowym L-waliny umożliwiło otrzymanie pochodnych o niższej lipofilowości w porównaniu z wyjściowym kwasem, przy czym wyższe wartości współczynnika podziału ($\log P$) wyznaczono dla soli ibuprofenu racemicznego. Wartość $\log P$ dla pochodnych *S*(+)-IBU mieści się w zakresie: 0,833–1,874, a dla pochodnych (*R,S*)-IBU w zakresie: 0,840–2,117. Niezależnie od rodzaju izomeru obecnego w strukturze związku wartość $\log P$ wzrasta wraz z wydłużaniem się łańcucha alkilowego w części estrowej L-waliny.

Sole (*R,S*)-ibuprofenu oraz *S*(+)-ibuprofenu wykazywały się zwiększoną rozpuszczalnością w wodzie (25°C) w porównaniu z niezmodyfikowanymi kwasami. Z wyjątkiem soli estru propylowego L-waliny rozpuszczalność malała wraz z wydłużaniem się długości łańcucha alkilowego. Nieznacznie wyższe wartości rozpuszczalności w wodzie, z wyjątkiem *S*(+)-ibuprofenianu estru metylowego L-waliny, zostały wyznaczone dla pochodnych ibuprofenu racemicznego. Rozpuszczalność soli *S*(+)-ibuprofenu mieściła się w zakresie: 0,536–17,937 mmol/l, natomiast soli (*R,S*)-ibuprofenu w zakresie: 0,689–11,357 mmol/l.

Określona rozpuszczalność w roztworze PBS o pH = 7,4 (25°C) była znacznie wyższa niż w wodzie, zarówno dla samych kwasów, jak i ich pochodnych. Porównując otrzymane wartości dla obu rozpuszczalników, można stwierdzić, że rozpuszczalność, zarówno ibuprofenu, jak i jego pochodnych aminokwasowych, zależy od pH. Wszystkie badane związki były lepiej rozpuszczalne w środowisku zasadowym.

Podobnie wyznaczono wyższe wartości rozpuszczalności soli (*R,S*)-ibuprofenu w przypadku badania wykonanego w wybranych buforach (32°C). Nie wykazano jednak żadnej zależności między wartością pH rozpuszczalników a długością łańcucha węglowego w części estrowej aminokwasu. Biorąc pod uwagę skład użytych buforów, będących wieloskładnikowymi mieszaninami, przypuszcza się, iż w warunkach wykonywanych badań analizowane związki uległy dysocjacji, a następnie nastąpiła wymiana jonowa między częściami składowymi buforu. Stąd też wyznaczona wartość rozpuszczalności dla pochodnych jest niższa w porównaniu z wyjściowym ibuprofenem.

W ramach badań przenikalności wykazano, iż obecność estru alkilowego L-waliny w znaczący sposób przyczynia się do zwiększenia przenikalności ibuprofenu przez skórę świnią, zarówno dla fazy akceptorowej o pH = 7,4, jak i dla fazy akceptorowej o pH = 5,4. Wyższe wartości przenikalności substancji aktywnej zostały wyznaczone dla fazy o wyższym pH, co wynika bezpośrednio ze zwiększonej rozpuszczalności związków w środowisku bardziej zasadowym.

Ponadto wykazano, iż na przenikalność substancji aktywnej wpływa rodzaj zastosowanego podłoża alkoholowego. W przeprowadzonym badaniu najlepszą przenikalność (*R,S*)-ibuprofenu, niezależnie od pH fazy akceptorowej, uzyskano, stosując jako nośnik alkohol izopropylowy.

Z kolei niezależnie od zastosowanego podłoża oraz rodzaju fazy akceptorowej najlepszą przenikalność wykazały sole estru izopropylowego oraz propylowego L-waliny.

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

LITERATURA

- [1] Malec-Milewska M. Ból u chorych na stwardnienie rozsiane. *Med. Paliat. Prakt.* 2014, 8, 29–40.
- [2] Ghulaxe C., Verma R. A review on transdermal drug delivery system. *Pharm. Innov. J.* 2015, 4, 37–43.
- [3] Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. A Comprehensive review of non-steroidal anti-inflammatory drug use in the elderly. *Aging Dis.* 2018, 9, 143.
- [4] Kucia H., Sękowska A., Malec-Milewska M. Farmakologiczna terapia bólu przewlekłego (część III). Niesteroïdowe leki przeciwzapalne w terapii przezskórnej. *Terapia.* 2013, 9, 103–108.
- [5] Car H., Sadowska A., Stefaniuk R., Rad-Med N. Alkohole w produktach leczniczych stosowanych na skórę. Białystok, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku, 2018, 1–4.
- [6] Lane M.E., Santos P., Watkinson A.C., Hadgraft J. Passive skin permeation enhancement, w: H.A. Benson, A.C. Watkinson (red.), *Topical and transdermal drug delivery.* Hoboken, John Wiley & Sons, 2012, 23–42.
- [7] Czerwonka W., Puchalska D., Lipińska M., Hrabat A. Mechanizmy i metody przenikania substancji czynnych przez barierę lipidową skóry. *Kosmetol. Estet.* 2018, 7, 667–671.
- [8] Karolak M., Tyburski A., Krysiński J. Promotory wchłaniania – substancje wpływające na przenikanie leków przez skórę. *Farm. Pol.* 2017, 73, 55–60.
- [9] Jaworska M., Sikora E., Ogonowski J. Factors influencing the percutaneous penetration of active ingredients. *Wiad. Chem.* 2011, 65, 3-4, 301–320.
- [10] Malec-Milewska M., Rutkowska-Sak L., Słowińska I. Powierzchniowe lub przezskórne podawanie leków w terapii bólu, w: J. Wordliczek, J. Dobrogowski (red.), *Leczenie bólu.* Warszawa, PZWL, 2011, 91–104.
- [11] Massey T., Derry S., Moore R.A., McQuay H.J. Topical NSAIDs for acute pain in adults. *Cochrane Database of Systematic Reviews.* 2010, CD007402.pub2.
- [12] Woroń J., Wordliczek J., Dobrogowski J. Porównanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). *Med. Dypl.* 2011, 6, 55–63.
- [13] Rell K. Wybrane aspekty bezpieczeństwa leczenia NLP Z. *Pediatr. Med. Rodz.* 2011, 7, 41–48.
- [14] Samborski W., Sikorska D., Niklas A., Filipiak K.J., Kaczmarczyk J. i in. Non-steroidal anti-inflammatory drugs and cardiovascular. *Forum Reumatol.* 2018, 4, 143–151.
- [15] Carter W.C., Brown B.R. (red.). *Ibuprofen: clinical pharmacology, medical uses and adverse effects.* Nova Science, Hauppauge, 2013.
- [16] Żur J., Wojcieszynska D., Guzik U. Wpływ wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych na formowanie i strukturę biofilmu, w: M. Kułyłowska, A. Trusz-Zdybek, J. Wiśniewski (red.), *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska.* Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2016.
- [17] Wadałek J. Management of postoperative pain in urology. *Farm. Współcz.* 2017, 10, 42–51.
- [18] Patel A., Bell M., O'Connor C., Inchley A., Wibawa J., Lane M.E. Delivery of ibuprofen to the skin. *Int. J. Pharm.* 2013, 457, 9–13.
- [19] Hadgraft J., Valenta C. PH, pKa and dermal delivery. *Int. J. Pharm.* 2000, 200, 243–247.
- [20] Hadgraft J., Plessis J., Goosen C. The selection of non-steroidal anti-inflammatory agents for dermal delivery. *Int. J. Pharm.* 2000, 207, 31–37.
- [21] Irvine J., Afrose A., Islam N. Formulation and delivery strategies of ibuprofen: challenges and opportunities. *Drug Dev. Ind. Pharm.* 2018, 44, 173–183.
- [22] Abualhasan M., Assali M., Jaradat N., Tarayra R. Synthesis and formulation of ibuprofen pro-drugs for enhanced transdermal absorption. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 2014, 7, 352–354.
- [23] Kiran S., Kamal S., Aslam N., Hussain A.I., Ghaffar A. i in. Synthesis of ibuprofen derivatives with improved antibacterial activity. *Asian J. Chem.* 2015, 27, 3259–3262.

- [24] Redasani V.K., Bari S.B. Synthesis and evaluation of mutual prodrugs of ibuprofen with menthol, thymol and eugenol. *Eur. J. Med. Chem.* 2012, 56, 134–138.
- [25] Adawiyah N., Moniruzzaman M., Hawatulaila S., Goto M. Ionic liquids as a potential tool for drug delivery systems. *Med. Chem. Comm.* 2016, 7, 1881–1897.
- [26] Santos M.M., Raposo L.R., Carrera G.V., Costa A., Dionísio M. i in. Ionic liquids and salts from ibuprofen as promising innovative formulations of an old drug. *Chem. Med. Chem.* 2019, 14, 907–911.
- [27] Furukawa S., Hattori G., Sakai S., Kamiya N. Highly efficient and low toxic skin penetrants composed of amino acid ionic liquids. *RSC Advances*. 2016, 6, 87753–87755.
- [28] OECD Test No. 107: Partition Coefficient (n-octanol/water): Shake Flask Method. OECD: 1995.
- [29] Levis K.A., Lane M.E., Corrigan O.I. Effect of buffer media composition on the solubility and effective permeability coefficient of ibuprofen. *Int. J. Pharm.* 2003, 253, 49–59.
- [30] Ossowicz P., Kleboko J., Janus E., Nowak A., Duchnik W. i in. The effect of alcohols as vehicles on the percutaneous absorption and skin retention of ibuprofen modified with L -valine alkyl esters. *RSC Advances*. 2020, 10, 41727–41740.

KOPOLIMERY BEZWODNIKA MALEINOWEGO I (MET)AKRYLANÓW MODYFIKOWANE SKŁADNIKAMI POCHODZENIA NATURALNEGO JAKO KOMPOZYCJE KLEJOWE DO WYTWARZANIA PŁASTRÓW MEDYCZNYCH

Agata KRAŚKIEWICZ, Mateusz WEISBRODT, Agnieszka KOWALCZYK

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

WSTĘP

Kompozycje klejowe do zastosowań medycznych, w roli materiałów samoprzylepnych, wytwarza się głównie na bazie estrów kwasu akrylowego i metakrylowego zawierających od 4 do 12 atomów węgla, np. akrylanu butylu czy akrylanu 2-etyloheksylu. Jednym z najnowszych sposobów otrzymywania spoiw klejowych jest indukowany fotochemicznie proces polimeryzacji rodnikowej w masie (ang. *free radical bulk photopolymerization process*, FRBP), którego produktami są syropy poliakrylanowe (ang. *acrylic syrups*, AS), czyli roztwory polimerów w nieprzereagowanych monomerach. Takie syropy po modyfikacji mogą służyć do wytwarzania klejów samoprzylepnych (ang. *pressure sensitive adhesives*, PSA), konstrukcyjnych lub materiałów powłokowych. Kleje samoprzylepne to wyroby, które cechuje wysoka adhezja do różnego typu powierzchni już pod niewielkim naciskiem (np. kciuka lub dłoni). Ponadto mogą być wielokrotnie przyklejane do podłoża, nie tracąc przy tym swoich właściwości. Można je również łatwo usunąć z powierzchni klejonej bez pozostawiania resztek kleju. Dzięki swoim specyficznym właściwościom mogą być używane do produkcji plastrów medycznych [1–3].

Fotopolimeryzacja

Fotopolimeryzacją nazywa się polimeryzację, która jest inicjowana fotochemicznie. W procesie tym w wyniku napromieniowania tzw. fotoinicjatorów światłem widzialnym (VIS) lub nadfioletowym (UV) generowane są cząsteczki reaktywne (wolne rodniki lub jony) zdolne do zapoczątkowania reakcji. Polimeryzacja indukowana światłem charakteryzuje się dużą szybkością ze względu na natychmiastowe rozpoczęcie reakcji tuż po zapoczątkowaniu naświetlania. Można ją prowadzić w temperaturze otoczenia, stosując układy niezawierające rozpuszczalnika i zużywając małą ilość energii. Ponadto proces ten zachodzi tylko w obszarach naświetlanych [2, 4].

Fotopolimeryzacja (met)akrylanów

Akrylany i metakrylany powstają w wyniku estryfikacji kwasu akrylowego lub metakrylowego alkoholami alifatycznymi bądź rozgałęzionymi, zawierającymi 1÷18 atomów węgla. Charakteryzują się dużą reaktywnością, a ich łańcuch estrowy łatwo ulega modyfikacji, co pozwala na otrzymywanie w procesie fotopolimeryzacji materiałów o różnorodnych właściwościach [2].

Struktura metakrylanów różni się od budowy akrylanów obecnością grupy metylowej ($-CH_3$) przy węglu α . Grupa ta jest czynnikiem ograniczającym rotację cząsteczki, co sprawia, że polimetakrylany charakteryzują się wyższą stabilnością, twardością i sztywnością oraz wyższymi temperaturami zeszklenia niż poliakrylany. Usztywnienie cząsteczki powoduje też większą wytrzymałość na rozciąganie [5].

Fotopolimeryzację (met)akrylanów można prowadzić w reaktorze poprzez reakcję: w emulsji [6, 7], w cieczach jonowych [8], w polu magnetycznym [9] oraz w masie [2]. Najczęściej proces fotopolimeryzacji wykorzystywany jest jednak do sieciowania cienkowarstwowych kompozycji polimerowych w celu otrzymywania powłok i filmów [10, 11].

Fotopolimeryzacja (met)akrylanów w masie (FRBP) przebiega na podstawie mechanizmu rodnikowego. Może być prowadzona w temperaturze otoczenia, w reaktorach, które przepuszczają promieniowanie UV-Vis (zwykle szklanych), w obecności gazu obojętnego (najczęściej azotu lub argonu), bez rozpuszczalnika organicznego. Źródłem światła UV potrzebnym do przeprowadzenia reakcji mogą być m.in. lampy rtęciowe, fluorescencyjne, ksenonowe. Po wyłączeniu lampy do wnętrza reaktora dozuje się tlen w celu zakończenia reakcji rodnikowej [2, 12–17]. Procesowi fotopolimeryzacji w masie można poddawać monomery albo roztwory polimerów (lub oligomerów) w monomerach, a produktami tej reakcji są syropy polimerowe (roztwory polimerów w nieprzereagowanych monomerach), które mogą być wykorzystywane m.in. do produkcji klejów, lakierów i farb [2].

Warto zwrócić uwagę na zalety opisywanego procesu. Szczególnie ważne jest to, że otrzymywany produkt występuje w postaci syropu gotowego do sieciowania i aplikacji. Ponadto z uwagi na brak rozpuszczalnika metoda ta jest uważana za bezpieczną dla środowiska. Podstawowymi trudnościami w prowadzeniu takiego rodzaju polimeryzacji są problemy z odbiorem ciepła reakcji (choć to zależy od układu monomerów), tworzenie się frakcji żelu na ściankach reaktora (co można wyeliminować dzięki odpowiednio dobranym warunkom reakcji) oraz inhibujący wpływ tlenu (co można zminimalizować przez prowadzenie procesu w obecności gazu obojętnego) [2, 18].

Bezwodnik maleinowy

Bezwodnik maleinowy to związek, który ma w swojej strukturze chemicznej pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny zawierający wiązanie podwójne w pozycji C3–C4 oraz dwie grupy karbonyłowe w pozycji C2 i C5. Zarówno wiązanie podwójne, jak i grupy karbonyłowe są bardzo reaktywne, co pozwala na poddawanie bezwodnika maleinowego wielu reakcjom chemicznym [19]. Związek ten łatwo ulega kopolimeryzacji rodnikowej z monomerami donorowymi, takimi jak estry kwasu akrylowego i metakrylowego, ponieważ jest silnym akceptorem elektronów [20, 21]. Jego obecność wpływa na zwiększenie hydrofilowości kopolimeru i zdolności do przylegania do powierzchni [22, 23].

Alkohole monoterpenowe

Alkohole monoterpenowe (np. geraniol, linalol, citronelol i mentol) to pochodne monoterpenów, czyli węglowodorów pochodzenia roślinnego będących dimerami izoprenu (2-metylobuta-1,3-dien). W swojej strukturze zawierają grupę hydroksylową, a także wiązanie podwójne (np. w geraniolu, linalolu i citronelolu), co wskazuje na ich zdolność do kopolimeryzacji. Są związkami zapachowymi aktywnymi biologicznie, wykazującymi m.in. działanie przeciwpalne i przeciwdrobnoustrojowe lub chłodzące (w przypadku mentolu), dlatego mogą być potencjalnie stosowane do wytwarzania plastrów medycznych [24–32].

METODYKA BADAŃ

Charakterystyka stosowanych odczynników

Syropy poliakrylanowe, służące do wytworzenia klejów samoprzylepnych, otrzymywano w wyniku fotoindukowanej polimeryzacji rodnikowej w masie następujących monomerów: akrylanu butylu, metakrylanu butylu i bezwodnika maleinowego oraz fotoinicjatora z grupy tlenków acylofosfiny (Omnirad TPO). Charakterystykę stosowanych odczynników przedstawiono w tabeli 1.

Otrzymane syropy poliakrylanowe modyfikowano związkami pochodzenia naturalnego, tj. geranielem, citronelolem, eugenolem, linalolem i mentolem, których charakterystykę podano w tabeli 2.

Tabela 1. Charakterystyka odczynników stosowanych do syntezy syropów poliakrylanowych

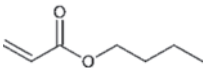
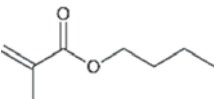
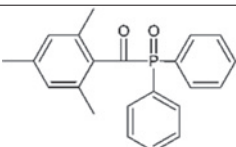
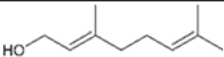
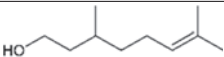
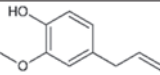
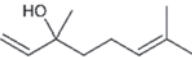
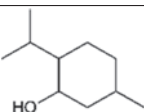
Nazwa	Skrót	Wzór strukturalny	Producent	Funkcja
Akrylan butylu	BA		BASF (Niemcy)	monomer
Metakrylan butylu	BMA		Sigma Aldrich (USA)	monomer
Bezwodnik maleinowy	MAh		VWR Chemicals (USA)	monomer funkcyjny
Tlenek 2,4,6 – trimetylo- benzoidifenylofosfiny	Omnirad TPO		IGM Resins (USA)	fotoinicjator rodnikowy

Tabela 2. Charakterystyka związków stosowanych do modyfikowania syropów poliakrylanowych

Nazwa	Wzór strukturalny	Producent
Geraniol		Alfa Aesar (USA)
Citronelol		Alfa Aesar (USA)
Eugenol		Alfa Aesar (USA)
Linalol		Alfa Aesar (USA)
Mentol		Biomus (Polska)

Przebieg procesu fotopolimeryzacji w masie

Proces fotopolimeryzacji w masie prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 250 ml, zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne (kotwicowe), termoparę oraz kapilarę dozującą gaz obojętny (argon). Do reaktora wprowadzano mieszaninę zawierającą odpowiednie ilości monomerów i fotoinicjatora. Skład przygotowywanych mieszanin podano w tabeli 3.

Tabela 3. Skład mieszanin poddawanych procesowi fotopolimeryzacji w masie

Nazwa syropu	Monomery [mol]			Fotoinicjator [% wag.]
	akrylan butylu	metakrylan butylu	bezwodnik maleinowy	Omnirad TPO
ASK 3	5	3	2	3,5
ASK 4	7	2	1	
ASK 5	7,5	2	0,5	

Przed rozpoczęciem reakcji zawartość reaktora mieszano z szybkością 600 obr./min przez 30 min w obecności argonu, aby ograniczyć ilość tlenu. Następnie uruchamiano źródło promieniowania ultrafioletowego (lampa UVA HAND 250 GS, Hönle GmbH, Niemcy) o intensywności promieniowania 10 mW/cm², umieszczone prostopadle do ściany bocznej reaktora. Reaktor znajdował się w szklanym naczyniu (przepuszczającym promieniowanie UV) wypełnionym wodą, ustawionym na mieszadle ma-

gnetycznym. Woda w naczyniu cyrkulowała, co umożliwiało odbieranie ciepła powstającego w trakcie trwania reakcji. Fotopolimeryzację prowadzono 40–90 min, a produktami przeprowadzonych syntez były syropy poliakrylanowe.

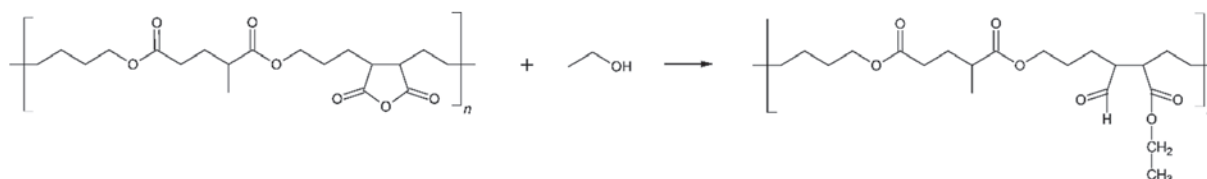
Przygotowywanie kompozycji klejowych

Otrzymane syropy poliakrylanowe modyfikowano przez dodatek jednego ze związków terpenowych – geraniolu, citronelolu, eugenolu, linalolu lub mentolu (ilość modyfikatora wynosiła 1 lub 2 mole w stosunku do 1 mola bezwodnika maleinowego). Otrzymane kompozycje mieszano na mieszadle magnetycznym z prędkością 200–300 obr./min przez 5 h w temperaturze 60°C (w przypadku dodania 1 mola składnika reaktywnego) lub przez 6 h w temperaturze 90°C (gdy dodano 2 mole związku reaktywnego). Następnie do każdego układu dodawano 5% wag. fotoinicjatora Omnirad TPO, całość mieszano za pomocą homogenizatora (IKA T10 BASIC, Niemcy) i pozostawiano do odpowietrzenia przez 24 h. Skład wytworzonych kompozycji klejowych przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Skład kompozycji klejowych z syropami poliakrylanowymi ASK3, ASK4 i ASK5

Symbol kompozycji klejowej	Składnik reaktywny		Fotoinicjator			
	symbol/nazwa	ilość [mol/ 1 mol MAh]	nazwa	[% wag.]		
Kompozycje z BA-BMA-MAh (7 : 3 : 2)						
ASK3-G1	geraniol	1	Omnirad TPO	5		
ASK3-E1	eugenol					
ASK3-C1	citronelol					
ASK3-L1	linalol					
ASK3-M1	mentol					
ASK3-M2	mentol	2				
ASK3-L2	linalol					
Kompozycje z BA-BMA-MAh (7 : 2 : 1)						
ASK4-M2	mentol	2				
ASK4-L2	linalol					
Kompozycje z BA-BMA-MAh (7,5 : 2 : 0,5)						
ASK5-M2	mentol	2				
ASK5-L2	linalol					

Związki modyfikujące dodawano do syropów poliakrylanowych w celu otwarcia pierścienia bezwodnika maleinowego, tj. reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego znajdującego się w strukturze terpolimeru poli (akrylan butylu-co-metakrylan butylu-co-bezwodnik maleinowy) lub występującego w syropie poliakrylanowym w formie wolnej (niezwiązanej), wg reakcji przedstawionej na ryc. 1. Dodatkowo związki reaktywne stosowano ze względu na ich potencjalne działanie przeciwzapalne lub chłodzące (w przypadku mentolu), a także przyjemny zapach (np. geraniol).



Ryc. 1. Przykładowa reakcja estryfikacji bezwodnika maleinowego włączonego w strukturę terpolimeru BA-BMA-MAh z alkoholem (tu: etanol)

Wytwarzanie taśm samoprzylepnych

Odpowietrzone kompozycje klejowe nanoszono na folię poliestrową przy użyciu aplikatora szczelinowego (Byk-Gardner, Niemcy). Uzyskane filmy klejowe sieciowano za pomocą lampy UV-ABC z przenośnikiem taśmowym (TECHNIGRAF UT51052, Niemcy). Stosowano różne dawki promieniowania, których wartości wynosiły 1,5–22 J/cm². Otrzymane filmy klejowe zabezpieczano papierem dehezyjnym (silikonowanym).

Metody badań

Lepkość otrzymanych syropów poliakrylanowych mierzono za pomocą wiskozymetru rotacyjnego (Brookfield DV-II+ProEXTRA, USA). Stopień konwersji monomerów określono metodą termogravimetryczną, przy wykorzystaniu wagosuszarki (Radwag MA 50 R, Polska), w temperaturze 140°C przez 40 min (norma wewnętrzna firmy BASF). Skład syropów poliakrylanowych, a także zdolność związków reaktywnych mających grupę wodorotlenową do reakcji estryfikacji bezwodnika maleinowego oraz konwersję wiązań nienasyconych w filmach klejowych oceniono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) za pomocą aparatu Nicolet 380 (ThermoScientific, USA). Stopień przereagowania bezwodnika maleinowego (DC_{MAh}) w procesie fotopolimeryzacji w masie wyznaczono zgodnie z poniższym równaniem, w którym $A_{700}(t/0)$ to wartość absorbancji pasm odpowiadających wiązaniu C=C w bezwodniku maleinowym [33]:

$$DC_{MAh} = \left(1 - \frac{A_{700}(t)}{A_{700}(0)}\right) \cdot 100\%$$

Z kolei stopień przereagowania wiązań nienasyconych występujących w (met)akrylanach obliczono zgodnie z poniższym wzorem [34]:

$$DC_{BA/BMA} = \left(1 - \frac{A_{1640}(t)}{A_{1640}(0)}\right) \cdot 100\%$$

Adhezję do stali wytworzonych taśm samoprzylepnych oraz ich kleistość badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick-Roell Z010 (Zwick/Roell, Niemcy), odpowiednio wg międzynarodowej normy AFERA 4001 oraz wg normy AFERA 2015. Z kolei pomiar kohezji wytworzonych filmów klejowych prowadzono, opierając się na normie FINAT FTM 8 w skonstruowanym do tego celu urządzeniu.

WYNIKI BADAŃ

Właściwości otrzymanych syropów poliakrylanowych

W tabeli 5 zestawiono wartości konwersji monomerów i lepkości uzyskanych syropów poliakrylanowych.

Najwyższą konwersję monomerów (wynoszącą ok. 70%) i lepkość (równą 16,3 Pa·s) uzyskano w przypadku syropu poliakrylanowego zawierającego 2 mole bezwodnika maleinowego. Lepkość

Tabela 5. Właściwości otrzymanych syropów poliakrylanowych

Nazwa syropu	Ilość monomerów [mol]			Konwersja monomerów [%]	Lepkość [Pa·s]
	akrylan butylu (BA)	metakrylan butylu (BMA)	bezwodnik maleinowy (MAh)		
ASK 3	5	3	2	68	16,3
ASK 4	7	2	1	59	4,8
ASK 5	7,5	2	0,5	65	2,5

otrzymanych syropów malała znacząco wraz ze zmniejszaniem ilości bezwodnika maleinowego w syntezowanych mieszaninach.

W uzyskanych syropach szacowano też ilość bezwodnika maleinowego ulegającego kopolimeryzacji. W tym celu na widmach FTIR mieszanin monomerów przed fotopolimeryzacją i syropów poliakrylanowych otrzymanych w wyniku fotoindukowanej reakcji polimeryzacji mierzono absorbancję pików pojawiających się przy długości fali ok. 700 cm^{-1} , odpowiadających wiązaniom C=C w heterocyklicznym pierścieniu bezwodnika maleinowego [33]. Dodatkowo sprawdzano wartości absorbancji pasm pochodzących od wiązań nienasyconych występujących w (met)akrylanach, przy długości fali 1640 cm^{-1} , co umożliwiło określenie stopnia przereagowania akrylanu butylu i metakrylanu butylu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości absorbancji pasm położonych przy długości fali 700 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} na widmach mieszanin monomerów przed fotopolimeryzacją i po fotopolimeryzacji w masie oraz stopień przereagowania monomerów

Nazwa próbki	Liczba falowa [cm^{-1}]	Absorbancja		DC _{MAH} [%]	DC _{BA/BMA} [%]
		przed fotopolimeryzacją w masie	po fotopolimeryzacji w masie		
ASK3	700	0,189	0,167	11,6	43,6
	1640	0,133	0,075		
ASK4	700	0,102	0,090	11,8	39,8
	1640	0,128	0,077		
ASK5	700	0,058	0,051	12,1	48,0
	1640	0,123	0,064		

Gdzie: DC_{MAH} – stopień przereagowania bezwodnika maleinowego; DC_{BA/BMA} – stopień przereagowania wiązań nienasyconych występujących w (met)akrylanach

Wartości absorbancji pasm odpowiadających wiązaniom C=C w bezwodniku maleinowym (700 cm^{-1}), a także wiązaniom nienasyconym w akrylanie butylu i metakrylanie butylu (1640 cm^{-1}), były mniejsze po przeprowadzeniu procesu fotopolimeryzacji w masie niż przed jego rozpoczęciem. Uzyskane wyniki świadczą o tym, że część monomerów uległa kopolimeryzacji. Obliczone stopnie przereagowania monomerów wskazują na to, że w skład utworzonych terpolimerów wchodziło jedynie ok. 12% bezwodnika maleinowego oraz ok. 40–48% (met)akrylanów. Pozostała część monomerów znajdowała się w syropach poliakrylanowych w formie wolnej (niezwiązanej).

Analiza procesu estryfikacji bezwodnika maleinowego w układach z 1 molem związku reaktywnego

W celu oceny zajścia procesu estryfikacji w kompozycjach klejowych składających się z syropów poliakrylanowych zawierających 2 mole bezwodnika maleinowego (ASK3) oraz 1 mol związku reaktywnego (w stosunku do 1 mola bezwodnika maleinowego) analizowano absorbancję pasm przy długości fali ok. 1853 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} oraz 1058 cm^{-1} [33] (charakterystycznych dla bezwodnika maleinowego) przed reakcją i po reakcji estryfikacji, przy czym reakcję estryfikacji prowadzono przez 5 h w temperaturze 60°C . Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 7.

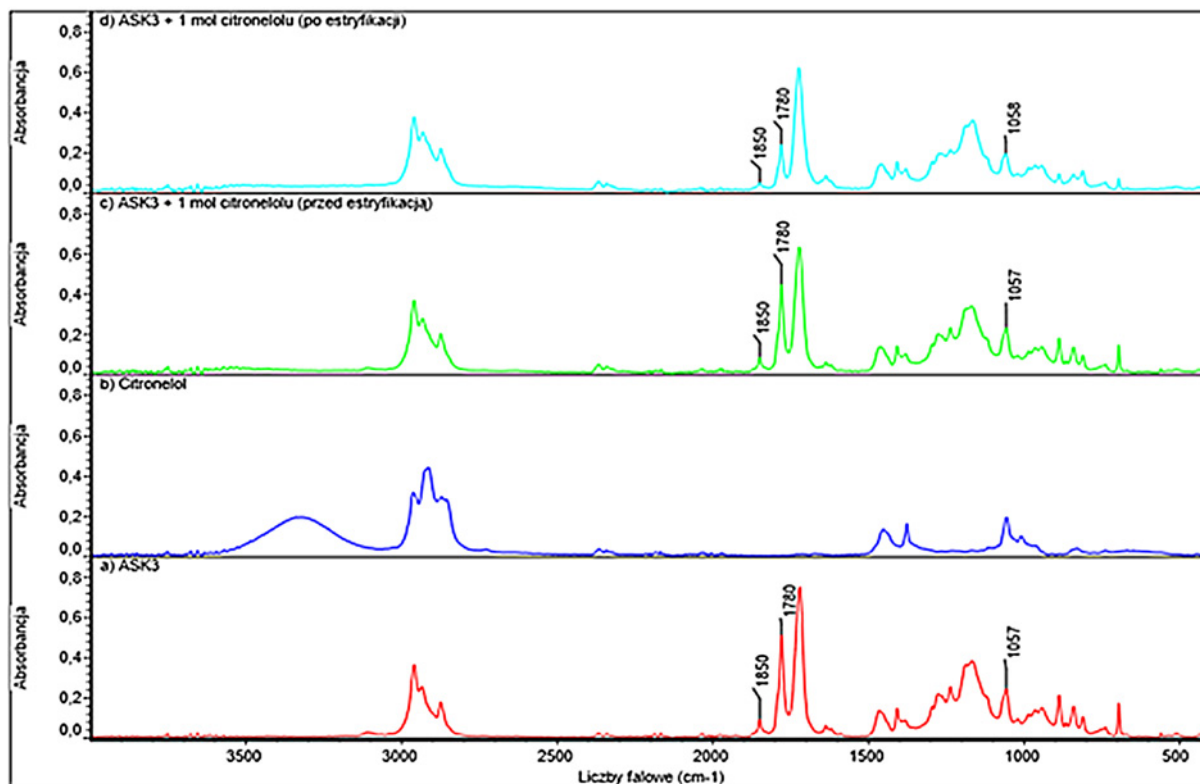
Przykładowe widmo FTIR dla układu z citronelolem przedstawiono na ryc. 2.

Wartości absorbancji pasm charakterystycznych dla bezwodnika maleinowego w większości przypadków malały po przeprowadzeniu reakcji estryfikacji. Spośród stosowanych substancji reaktywnych najlepszą zdolność do otwierania pierścienia bezwodnika maleinowego (czyli najwyższą reaktywność w reakcji estryfikacji) wykazał citronelol. W kompozycji z jego udziałem stopień estryfikacji bezwodnika maleinowego był najwyższy i wynosił ok. 47%. Reakcja estryfikacji zachodziła również w znacznym

Tabela 7. Wartości absorbancji pasm charakterystycznych dla bezwodnika maleinowego w kompozycjach klejowych zawierających syrop poliakrylanowy ASK3 oraz 1 mol związku reaktywnego przed estryfikacją i po estryfikacji, a także stopień estryfikacji bezwodnika maleinowego

Nazwa próbki	Syrop poli-akrylanowy	Związek modyfikujący		Liczba falowa [cm ⁻¹]	Absorbancja		Stopień estryfikacji MAh* [%]
		nazwa	ilość [mol/1 mol MAh]		przed estryfikacją	po estryfikacji	
ASK3-G1	ASK 3	geraniol	1	1853	0,086	0,052	45,0
				1780	0,413	0,227	
				1058	0,187	0,164	
ASK3-C1		citronelol	1	1853	0,084	0,049	46,8
				1780	0,451	0,240	
				1058	0,231	0,194	
ASK3-M1		mentol	1	1853	0,077	0,076	2,4
				1780	0,422	0,412	
				1058	0,194	0,194	
ASK3-L1		linalol	1	1853	0,083	0,079	1,6
				1780	0,426	0,419	
				1058	0,189	0,192	
ASK3-E1		eugenol	1	1853	0,088	0,087	1,1
				1780	0,450	0,445	
				1058	0,207	0,207	

*Obliczono ze stosunku absorbancji po estryfikacji do absorbancji przed estryfikacją dla pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających C=O, tj. 1780 cm⁻¹ [33].



Ryc. 2. Widma FTIR syropu poliakrylanowego ASK3, citronelolu, mieszaniny składników przed estryfikacją (ASK3+ citronelol) i po estryfikacji w warunkach 5 h/60°C

stopniu z geranielem. W tej kompozycji bezwodnik maleinowy uległ estryfikacji w 45%. Natomiast w kompozycjach z eugenolem, linalolem i mentolem reakcja estryfikacji prowadzona przez 5 h w temperaturze 60°C zachodziła w bardzo małym stopniu (od ok. 1 do 2%).

Analiza procesu estryfikacji bezwodnika maleinowego w układach z 2 molami związku reaktywnego

W układach składających się z poszczególnych syropów poliakrylanowych (ASK3, ASK4 lub ASK5) oraz 2 moli linalolu lub mentolu (w stosunku do 1 mola bezwodnika maleinowego) również analizowano wartość absorbancji przy długości fali wynoszącej ok. 1853 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ oraz 1058 cm⁻¹ (odpowiadających bezwodnikowi maleinowemu) przed reakcją i po reakcji estryfikacji, przy czym estryfikację prowadzono przez 6 h w temperaturze 90°C. Uzyskane wyniki podano w tabeli 8.

Tabela 8. Wartości absorbancji pasm charakterystycznych dla bezwodnika maleinowego w kompozycjach klejowych zawierających odpowiednie syropy poliakrylanowe z dodatkiem 2 moli związku reaktywnego przed estryfikacją i po estryfikacji, a także stopień estryfikacji bezwodnika maleinowego

Nazwa próbki	Syrop poli-akrylanowy	Związek modyfikujący		Liczba falowa [cm ⁻¹]	Absorbancja		Stopień estryfikacji MAh [%]
		nazwa	ilość [mol/1 mol MAh]		przed estryfikacją	po estryfikacji	
ASK3-L2	ASK3	linalol	2	1853	0,071	0,058	5,2
				1780	0,349	0,331	
				1058	0,136	0,142	
ASK3-M2		mentol	2	1853	0,066	0,045	17,7
				1780	0,333	0,274	
				1058	0,148	0,145	
ASK4-L2	ASK4	linalol	2	1853	0,048	0,036	8,2
				1780	0,207	0,190	
				1058	0,166	0,165	
ASK4-M2		mentol	2	1853	0,037	0,020	2,7
				1780	0,189	0,181	
				1058	0,147	0,157	
ASK5-L2	ASK5	linalol	2	1853	0,034	0,029	5,3
				1780	0,132	0,125	
				1058	0,171	0,175	
ASK5-M2		mentol	2	1853	0,034	0,030	13,1
				1780	0,145	0,126	
				1058	0,181	0,175	

Wartości absorbancji pasm charakterystycznych dla bezwodnika maleinowego w większości przypadków ulegały zmniejszeniu po przeprowadzeniu procesu estryfikacji. W utworzonych kompozycjach klejowych proces estryfikacji w największym stopniu przebiegał w układzie z syropem poliakrylanowym zawierającym 2 mole bezwodnika maleinowego (ASK3) i 2 mole mentolu – ok. 18% oraz w układzie zawierającym 0,5 mola bezwodnika maleinowego (ASK5) i 2 mole mentolu – ok. 13%. W pozostałych kompozycjach klejowych proces estryfikacji przebiegał w nieznacznym stopniu (ok. 3–8%).

Właściwości adhezyjne komercyjnych plastrów medycznych

Przed rozpoczęciem badań właściwości adhezyjnych wytworzonych filmów klejowych zbadano wartości adhezji, kleistości i kohezji komercyjnych plastrów medycznych, aby sprawdzić, jakimi cechami powinny się charakteryzować otrzymywane kleje samoprzylepne. Wyniki przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Właściwości adhezyjne komercyjnych plastrów medycznych

Nazwa produktu	Właściwości adhezyjne				
	adhezja		kleistość		kohezja [min]
	[N/25 mm]	obserwacje	[N]	obserwacje	
Elastopore	8,9 ±2,6	czysta płyta	4,8 ±0,6	czysta płyta	241
Sensiplast	4,8 ±0,6		0,5 ±0,2		157
Micropore	3,9 ±0,1		1,7 ±0,2		330
Polovis	4,0 ±0,3		1,7 ±0,3		41
Vicoplast	1,1 ±0,1		2,7 ±0,3		brak pomiaru

Z przeprowadzonych badań wynika, że komercyjne plastry samoprzylepne charakteryzowały się zróżnicowanymi wartościami adhezji (1–9 N/25 mm), kleistości (0,5–4,8 N) oraz kohezji (41–330 min). Podczas badań nie zaobserwowano zniszczeń kohezyjnych materiałów, co świadczy o tym, że wszystkie produkty były usieciowane w sposób „optymalny”, chociaż nie cechowały się bardzo wysoką kohezją (tj. 72 h).

Właściwości adhezyjne filmów klejowych

Uzyskane wyniki właściwości samoprzylepnych filmów klejowych utworzonych z kompozycji składających się z syropu polimerowego zawierającego 2 mole bezwodnika maleinowego (ASK3) i 1 lub 2 mole związku reaktywnego przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Właściwości adhezyjne filmów klejowych

Kompozycja klejowa	Związek modyfikujący		Dawka UV [J/cm ²]	Właściwości adhezyjne				kohezja [min]
	nazwa	[mol/ 1 mol MAh]		adhezja		kleistość		
				[N/25 mm]	obserwacje	[N]	obserwacje	
ASK3-L1	linalol	1	1,5	0,4 ±0,1	zniszczenie kohezyjne	17,0 ±2,3	zniszczenie kohezyjne	brak pomiaru
			2	0,7 ±0,5		18,6 ±4,7		
			2,5	1,7 ±1,4	przeniesienie środka klejącego	23,4 ±2,6	transfer kleju	
			3	4,5 ±3,2		12,2 ±3,2		
ASK3-C1	citronelol	1	6	0,1 ±0,02	zniszczenie kohezyjne	7,3 ±1,2	transfer kleju	brak pomiaru
ASK3-L2	linalol	2	3	0,5 ±0,1	zniszczenie kohezyjne	16,3 ±1,1	zniszczenie kohezyjne	0,05
			4	0,4 ±0,2		16,8 ±0,8		
			5	5 ±1,8		12,8 ±2,1		
ASK3-M2	mentol	2	4	brak pomiaru		3,3 ±0,7	zniszczenie kohezyjne	0,05
			5	0,5 ±0,1	zniszczenie kohezyjne	5,2 ±0,3		0,18
			6	0,7 ±0,2		16,8 ±0,8		0,05

W trakcie badań adhezji i kleistości filmów klejowych wytworzonych z kompozycji składających się z syropu poliakrylanowego ASK3 (zawierającego 2 mole bezwodnika maleinowego) i 1 mola związku reaktywnego okazało się, że filmy klejowe z dodatkiem geraniolu, eugenolu i mentolu nie mogły zostać zbadane ze względu na ich niewystarczające usieciowanie. Podobna sytuacja miała miejsce w układzie z citronelolem (promieniowanie UV o wartości 6 J/cm² było zbyt małe do usieciowania filmów klejowych). Podczas badań adhezji zaobserwowano zniszczenie kohezyjne filmów, a w trakcie pomiaru kleistości nastąpił transfer kleju na płytkę testową. W przypadku kompozycji klejowych z syropem poliakrylanowym ASK3 zawierającym w swoim składzie 2 mole bezwodnika maleinowego i 1 mol li-

nalolu przy niskich dawkach UV ($1,5 \text{ J/cm}^2$ i 2 J/cm^2) pojawiły się zniszczenia kohezyjne filmów klejowych, świadczące o ich słabym usieciowaniu. Wraz ze wzrostem dawki UV (do $2,5 \text{ J/cm}^2$ oraz 3 J/cm^2) adhezja zwiększała się, skutkując przeniesieniem filmu klejowego na płytkę testową podczas odrywania, co z kolei potwierdza wysoką adhezję filmów klejowych z linalolem do płytki stalowej (zbyt wysoką jak na zastosowania medyczne).

W trakcie badań adhezji i kleistości filmów klejowych wytworzonych z kompozycji składających się z syropu poliakrylanowego ASK3 oraz 2 moli linalolu lub mentolu (w stosunku do 1 mola MAh) również zaobserwowano zniszczenie kohezyjne próbek, a wartości kohezji były bardzo małe i wynosiły 3–260 s. Zanotowane obserwacje potwierdzają słabą wytrzymałość wewnętrzną spoiny klejowej i niewystarczające usieciowanie filmów klejowych.

W celu wyeliminowania powstawania zniszczeń kohezyjnych (świadczących o słabym usieciowaniu) oraz efektu przenoszenia środka klejącego na płytkę testową (wskazującego na wyższą adhezję do stali niż do folii poliesterowej) w kolejnym etapie badań filmy klejowe wytwarzano z wykorzystaniem syropów polimerowych o mniejszej zawartości bezwodnika maleinowego (1 mol i 0,5 mola). W związku ze zmianą ilości tego monomeru zmniejszyła się też ilość dodawanych modyfikatorów (przeliczanych na 1 mol MAh). Wyniki właściwości adhezyjnych utworzonych filmów klejowych przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11. Właściwości adhezyjne filmów klejowych

Kompozycja klejowa	Związek modyfikujący		Dawka UV [J/cm²]	Właściwości adhezyjne				
	nazwa	[mol/ 1 mol MAh]		adhezja		kleistość		kohezja [min]
				[N/25 mm]	obserwacje	[N]	obserwacje	
ASK4-L2	linalol	2	5	1,3 ±0,4	zniszczenie kohezyjne	brak pomiaru	brak pomiaru	
			6	6,8 ±0,8				
			7	12,1 ±1,3				
ASK4-M2	mentol	2	10	brak pomiaru	nieusieciowany film zniszczenie kohezyjne	brak pomiaru	brak pomiaru	
			11	2,3 ±0,9				
			12	17,2 ±3,2				
ASK5-L2	linalol	2	12	1,0 ±0,2	zniszczenie kohezyjne	brak pomiaru	brak pomiaru	
			16	1,5 ±0,1				
			20	6,6 ±0,6				
ASK5-M2	mentol	2	18	5,2 ±1,7	zniszczenie kohezyjne	brak pomiaru	brak pomiaru	
			20	6,2 ±0,9				
			22	7,9 ±2,5				

Przeprowadzone badania wykazały, że w tych przypadkach stosowane związki reaktywne również nie okazały się dobrymi monomerami sieciującymi. Filmy klejowe z dodatkiem linalolu i mentolu także cechowały się słabą gęstością usieciowania. Najprawdopodobniej było to spowodowane tym, że linalol i mentol (słabo reagujące z bezwodnikiem maleinowym podczas prowadzenia estryfikacji) działały jak plastyfikatory filmu klejowego podczas napromieniowania UV i utrudniały reakcję polimeryzacji akrylanu butylu i metakrylanu butylu, dodatkowo w filmie klejowym podczas sieciowania UV obecny był prawie cały bezwodnik maleinowy (tylko w ok. 12% związany w terpolimer), który – jak się okazało – słabo kopolimeryzuje z testowanymi monomerami. Ponadto mentol nie ma wiązań nienasyconych, stąd też nie brał udziału w procesie sieciowania UV filmu klejowego, ale też słabo reagował z bezwodnikiem maleinowym, dlatego w wytwarzanych wyrobach mógł wykazywać inne, terapeutyczne działanie (tj. efekt chłodzący i zapachowy).

W związku z tym, że nie uzyskano satysfakcjonujących wyników dla układów z alkoholami mono-terpenowymi, jako związek modyfikujący zastosowano akrylan 2-hydroksyetylu. Modyfikacji poddano syrop poliakrylanowy zawierający 2 mole bezwodnika maleinowego (ASK3). Otrzymane wartości właściwości adhezyjnych uzyskanych filmów klejowych przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Właściwości adhezyjne filmów klejowych

Kompozycja klejowa	Związek modyfikujący		Dawka UV [J/cm²]	Właściwości adhezyjne				kohezja [min]
	nazwa	[mol/ 1 mol MAh]		adhezja		kleistość		
				[N/25 mm]	obserwacje	[N]	obserwacje	
ASK3- HEA1	HEA	1	0,5	6,3 ±0,1	zniszczenie kohezyjne	7,0 ±1,3	zniszczenie kohezyjne	56
			1,0	5,7 ±0,5		5,5 ±1,7		
			1,5	3,4 ±0,4	czysta płyta	0,6 ±0,1	transfer kleju	
			2,0	3,0 ±0,6		0,4 ±0,2		

Zmiana składu kompozycji klejowej pozwoliła na otrzymanie filmów adhezyjnych o pożądanej niskiej adhezji (ok. 3 N/25 mm) i kleistości (ok. 0,5 N), które potencjalnie mogłyby być zastosowane jako kleje w plastrach medycznych.

WNIOSKI

Wykazano, że kopolimery monomerów (met)akrylanowych i bezwodnika maleinowego modyfikowane składnikami pochodzenia naturalnego pozwalają na wytworzenie filmów klejowych, jednakże ich właściwości adhezyjne są niezadowalające i skład kompozycji klejowych wymaga dalszej modyfikacji. Kleje o pożądanych właściwościach do zastosowania w plastrach medycznych można uzyskać metodą fotopolimeryzacji w masie wybranych monomerów (met)akrylanowych z bezwodnikiem maleinowym, a następnie estryfikacji bezwodnika malinowego w reakcji z akrylanem 2-hydroksyetylu i fotosiecowania układu.

LITERATURA

- [1] Czech Z., Kowalczyk A., Świdarska J. Pressure-sensitive adhesives for medical applications, w: I. Akar (red.), Wide spectra of quality control. Rijeka, IntechOpen, 2011, 17, 310–332.
- [2] Gziut K., Kowalczyk A. Fotopolimeryzacja (met)akrylanów w masie. Wiad. Chem. 2019, 73, 443–459.
- [3] Andrzejewska E., Marcinkowska A., Podgórska M., Stępnia I., Sądej M. Fotopolimeryzacja: nowe badania, nowe materiały. Polimery. 2009, 54(5), 325–404.
- [4] Pączkowski J. Fotochemia polimerów: teoria i zastosowanie. Toruń, Wydaw. UMK, 2003.
- [5] Siółek M. Badania NMR mikrostruktury kopolimerów akrylanów butylu z metakrylanami metylu i tert-butylu [rozprawa doktorska]. Katowice, Uniwersytet Śląski, 2015.
- [6] Jasiński F., Zetterlund P.B., Braun A.M., Chemtob A. Photopolymerization in dispersed systems. Prog. Polym. Sci. 2018, 84, 47.
- [7] Thickett S.C., Gilbert R.G. Emulsion polymerization: state of the art in kinetics and mechanisms. Polymer. 2007, 48, 6965–6991.
- [8] Andrzejewska E., Podgórska-Golubska M., Stępnia I., Andrzejewski M. Photoinitiated polymerization in ionic liquids: kinetics and viscosity effects. Polymer. 2009, 50, 2040–2047.

- [9] Khudyakov I.V., Arsu N., Jockusch S., Turro N.J. Magnetic and spin effects in the photoinitiation of polymerization. *Des. Monomers Polym.* 2003, 6, 91–101.
- [10] Czech Z. Synthesis and cross-linking of acrylic PSA systems. *J. Adhesion Sci. Technol.* 2007, 21, 625–635.
- [11] Czech Z., Butwin A. Development of photoreactive UV-crosslinkable solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives coated at room temperature and used for removable and repositionable self-adhesive materials. *Polish J. Chem. Technol.* 2011, 13, 31–34.
- [12] Baek S.S., Hwang S.H. Eco-friendly UV-curable pressure sensitive adhesives containing acryloyl derivatives of monosaccharides and their adhesive performances. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, 70, 110–116.
- [13] Jang S.J., Baek S.S., Kim J.Y., Hwang S.H. Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure sensitive adhesives for touch screen panel. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2014, 28, 1990–2000.
- [14] Baek S.S., Hwang S.H. Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure sensitive adhesives containing menthyl acrylate. *Polym. Bull.* 2016, 73, 687–701.
- [15] Baek S.S., Jang S.J., Hwang S.H. Preparation and adhesion performance of transparent acrylic pressure sensitive adhesives: effects of substituent structure of acrylate monomer. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016, 64, 72–77.
- [16] Baek S.S., Jang S.J., Lee S.W., Hwang S.H. Effect of chemical structure of acrylate monomer on the transparent acrylic pressure sensitive adhesives for optical applications. *Polym. Kor.* 2014, 38, 682–686.
- [17] Baek S.S., Jang S.J., Hwang S.H. Construction and adhesion performance of biomass tetrahydro-geraniol-based sustainable/transparent pressure sensitive adhesives. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017, 53, 429–434.
- [18] Andrzejewska E. Fotoinicjowana polimeryzacja monomerów wielofunkcyjnych. *Polimery.* 2001, 46, 88–89.
- [19] Musa O.M. (red.). *Handbook of maleic anhydride-based materials.* Cham, Springer, 2016.
- [20] Tyliśczak B., Pielichowski K. Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych. *Czas. Tech.* 2007, 104, 159–167.
- [21] Felthouse T.R., Burnett J.C., Horrell B., Mummey M.J., Kuo Y.J. Maleic anhydride, maleic acid, and fumaric acid, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edn., 2001, 15, 1–58.
- [22] Trivedi B.C., Culbertson B.M. Maleic anhydride. New York, Plenum Press, 1982.
- [23] Rzaev Z.M. Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: high performance engineering materials. *Int. Rev. Chem. Eng.* 2011, 3, 153–215.
- [24] Pereira I., Severino P., Santos A.C., Silva A.M., Souto E.B. Linalool bioactive properties and potential applicability in drug delivery systems. *Colloids and Surfaces B.* 2018, 171, 566–578.
- [25] Świerczek U., Feder-Kubis J. Nasycone alkohole terpenowe – właściwości i zastosowania w syntezie cieczy jonowych. *Technical Issues.* 2015, 4, 39–46.
- [26] Srivastava A.K., Pandey P. Synthesis and characterisation of copolymers containing geraniol and styrene initiated by benzoyl peroxide. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 1709–1712.
- [27] Shukla A., Srivastava A.K. Synthesis and characterization of functional copolymer of linalool and vinyl acetate: a kinetic study. *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 1134–1143.
- [28] Pandey P., Srivastava A.K. Synthesis and characterization of optically active and functional terpolymer of citronellol, styrene, and methyl methacrylate: a kinetic study. *Adv. Polym. Tech.* 2002, 21, 59–64.
- [29] Chen W., Viljoen A.M. Geraniol – a review of a commercially important fragrance material. *S. Afr. J. Bot.* 2010, 76, 643–651.
- [30] Bieda A., Wróblewska A., Miądlicki P. Właściwości lecznicze geraniolu – przegląd piśmiennictwa. *Pomeronian J. Life Sci.* 2019, 65, 24–28.
- [31] Kamatou G.P., Viljoen A.M. Linalool – a review of a biologically active compound of commercial importance. *Nat. Prod. Commun.* 2008, 3, 1183–1192.
- [32] Santos P.L., Matos J.P., Picot L., Almeida J.R., Quintans J.S., Quintas-Junior L.J. Citronellol, a monoterpene alcohol with promising pharmacological activities – a systematic review. *Food Chem. Toxicol.* 2019, 123, 459–469.
- [33] Smith B.C. The C=O Bond, Part IV: Acid anhydrides. *Spectroscopy.* 2018, 33, 16–20.
- [34] Moraes L.G., Rocha R.S., Menegazzo L.M., de Araujo E.D., Yukimitu K., Moraes J.C. Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *J. Appl. Oral Sci.* 2008, 16, 145–149.

AKTYWNOŚĆ POWIERZCHNIOWA PIPERYDINIOWYCH CIECZY JONOWYCH

Aleksandra KRAŚKIEWICZ, Marta WOJCIESZAK, Damian Krystian KACZMAREK,
Daria SZYMANIAK, Tomasz RZEMIENIECKI, Marcin WYSOCKI, Katarzyna MATERNA

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

WSTĘP

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, IL) to grupa związków, która ze względu na swoje unikatowe właściwości fizykochemiczne oraz aktywność biologiczną stanowi obiekt zainteresowania naukowców. Charakterystyczną cechą tych związków jest temperatura topnienia, która nie przekracza 100°C. Nieocenioną zaletą cieczy jonowych jest stosunkowo prosta budowa oraz możliwość ich zaprojektowania poprzez dobranie odpowiednich kationów i anionów. Zapewnia to niezliczone możliwości w tworzeniu nowych związków, co przekłada się na zwiększony potencjał ich wykorzystania [1–5].

Związki powierzchniowo czynne, nazywane inaczej surfaktantami, są to substancje o budowie amfifilowej. Oznacza to, że pojedyncza cząsteczka surfaktantu zawiera część hydrofilową (głowę) oraz hydrofobową (ogon). Ugrupowanie hydrofobowe nie wykazuje powinowactwa do wody, z kolei bardzo dobrze rozpuszcza się w olejach i innych niepolarnych cieczach. Zazwyczaj jest nim węglowodorowy łańcuch, w którym liczba atomów węgla zawiera się w przedziale od 8 do 18. Część hydrofilowa odpowiada za rozpuszczanie surfaktantu w wodzie [2, 6, 7].

Związki powierzchniowo czynne charakteryzują się wieloma właściwościami fizykochemicznymi. Pośród nich najważniejszymi są np. zdolność do micelizacji, obniżania napięcia powierzchniowego czy zwilżania analizowanych powierzchni.

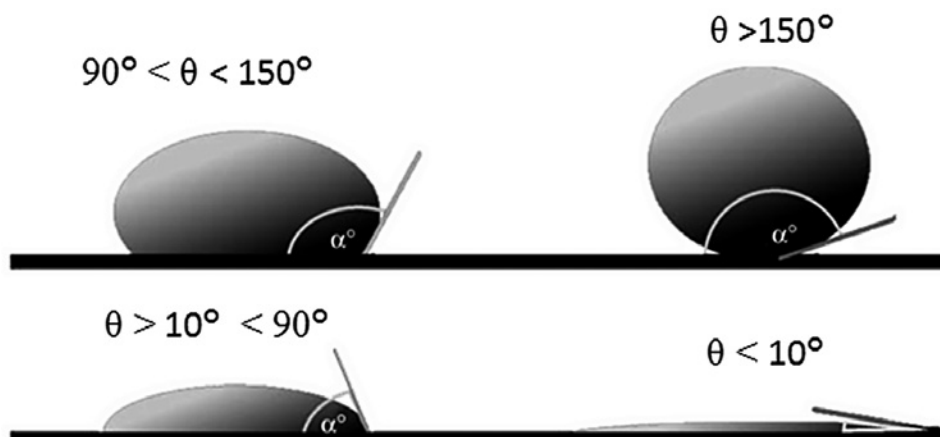
Napięcie powierzchniowe [mN/m] powstaje, kiedy nie równoważy się siła między cząsteczkami będącymi wewnątrz roztworu a tymi, które występują na jego powierzchni. Napięcie powierzchniowe jest wielkością charakterystyczną dla danego roztworu i zależy m.in. od temperatury i środowiska, w którym zachodzi zjawisko międzyfazowe. Krytyczne stężenie micelizacji (ang. *critical micelle concentration*, CMC) to wartość stężenia związku powierzchniowego pozwalająca na tworzenie się w roztworze miceli. Wartość parametru CMC wyznacza się w sposób doświadczalny, w wyniku analizy właściwości, np. napięcia powierzchniowego. Powyżej CMC monomery zaczynają tworzyć agregaty (micele), przy równoczesnym nasyceniu warstwy adsorpcyjnej. Kształt tworzących się micel zależy od budowy związku.

Zwilżanie ciał stałych przez ciecze jest określane przez kąt zwilżania (θ), który powstaje, gdy kropla cieczy znajdzie się na analizowanej powierzchni. Jest to kąt ustanowiony pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych: ciało stałe–ciecz i ciecz–gaz w punkcie potrójnym (w punkcie zetknięcia się tych powierzchni) (ryc. 1).

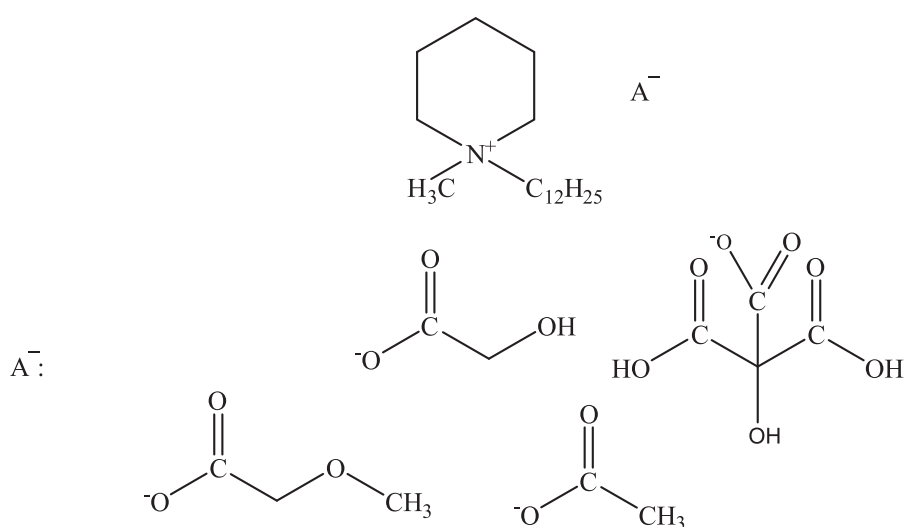
Wartość kąta zwilżania warunkuje podział cieczy na:

- całkowicie zwilżające (rozlewające się na powierzchni): $\theta = 0^\circ$,
- częściowo zwilżające: $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$,
- częściowo niezwilżające: $90^\circ < \theta < 180^\circ$,
- całkowicie niezwilżające: $\theta = 180^\circ$ [7, 8].

Surfaktanty to dynamicznie rozwijająca się grupa związków. Świadczy o tym propozycja związków amfifilowych w postaci aktywnych powierzchniowo cieczy jonowych (ang. *surface active ionic liquids*, SAIL). Tak jak każda ciecz jonowa, SAIL zbudowane są z organicznego lub nieorganicznego kationu oraz organicznego bądź nieorganicznego anionu. Aktywność powierzchniowa tych związków najczę-



Ryc. 1. Przedstawienie teoretyczne wartości kąta zwilżania [8, 9]



Ryc. 2. Wzory strukturalne badanych soli

ściej związana jest z występowaniem w jednym z jonów jednocześnie ugrupowania hydrofilowego i hydrofobowego. Natomiast anion pełni funkcję przeciwjonu [1, 2, 7–9].

Aby ciecze jonowe mogły być dalej wykorzystywane do różnych celów, najpierw trzeba poznać ich właściwości i zachowanie wobec powierzchni, a dokładniej ich zwilżalność i przyczepność do ciała stałego. Należy zwrócić uwagę na wpływ budowy związku na jego aktywność powierzchniową [1–4, 10, 11].

Celem pracy była charakterystyka aktywności powierzchniowej nowo zsyntezowanych cieczy jonowych z kationem 1-dodecyl-1-metylopiperydyniowym, których wzory przedstawiono na ryc. 2.

METODYKA BADAŃ

Badano ciecze jonowe zawierające w strukturze kation 1-dodecyl-1-metylopiperydyniowy oraz aniony:

- octanowy,
- hydroksyoctanowy,
- metoksyoctanowy,
- cytrynianowy.

Wszystkie związki otrzymano w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej. W niniejszej pracy użyto nazw skrótowych cieczy jonowych według przedstawionego wzoru:

- octan 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowy – [DoDeMePip][Oct],
- hydroksyoctan 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowy – [DoDeMePip][HOct],
- metoksyoctan 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowy – [DoDeMePip][MOct],
- cytrynian 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowy – [DoDeMePip][Cytr].

Napięcie powierzchniowe

Do pomiaru napięcia powierzchniowego wykorzystano metodę wiszącej kropli. Polega ona na analizie wypływającej cieczy znajdującej się w kapilarze. W wyniku działania napięcia powierzchniowego ciecz zmienia swój kształt. Początkowo jest on wypukły, a pod wpływem zwiększania się ciężaru cieczy przyjmuje kształt kulisty. Gdy kropla osiągnie maksymalny ciężar, w miejscu przewężenia odrywa się od kapilary. Do badań wykorzystano analizator kształtu kropli DSA100E firmy Krüss. Na ryc. 3 przedstawiono obraz kropli wypływającej z kapilary.



Ryc. 3. Obraz kształtu kropli wypływającej z kapilary

Pomiary przeprowadzano w temperaturze 25°C, kontrolowanej przez łaźnię termostatyczną Fisherbrand FBH604 o dokładności $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Pomiary napięcia powierzchniowego wykonano zarówno dla roztworów wyjściowych badanych soli o stężeniu 10^{-2} M , jak i roztworów wodnych otrzymanych metodą seryjnych rozcieńczeń. Jako rozpuszczalnik wykorzystano wodę dejonizowaną o przewodności $0,10\ \mu\text{S/cm}$. Wartości napięć powierzchniowych dla poszczególnych roztworów odczytano, korzystając ze specjalnego oprogramowania Krüss Advance.

Wyniki napięć powierzchniowych dla serii roztworów danej cieczy jonowej pozwoliły na wykreślenie zależności napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia analizowanej soli ($\log C$). W celu wyznaczenia wartości krytycznego stężenia micelnego (CMC) wykorzystano metodę regresji liniowej. Metoda ta oparta jest na wykreśleniu dwóch linii trendu. Miejsce przecięcia prostych posłużyło do określenia wartości parametru CMC dla każdej soli [2].

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

1. γ_{CMC} – równowagowe napięcie powierzchniowe wyznaczone na podstawie izotermy napięcia powierzchniowego. Określa się je w momencie tworzenia miceli.
2. pC_{20} – parametr definiowany jako ujemny logarytm dziesiętny ze stężenia związku potrzebnego do obniżenia napięcia powierzchniowego wody o 20 mN/m w ośrodku powietrze/woda.

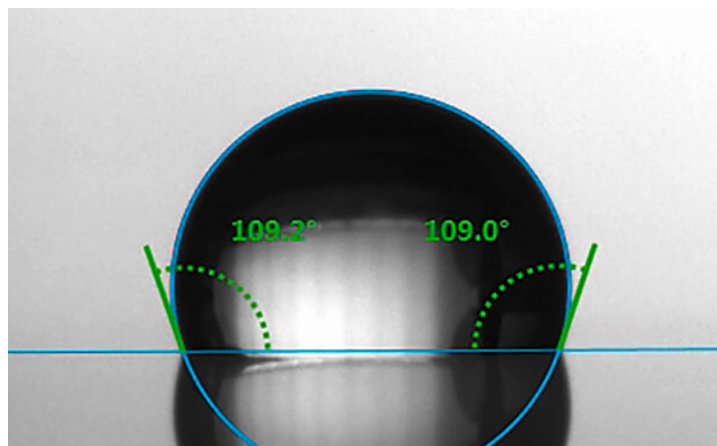
W pracy wyznaczono, że napięcie powierzchniowe dla czystej wody wynosi $72,56\text{ mN/m}$ [10].

Kąt zwilżania

Badania kątów zwilżania wykonano dla określonego roztworu każdej cieczy jonowej. Do badań wybrano roztwory, których stężenie przekraczało CMC dla poszczególnej cieczy jonowej. Kąty zwilżania mierzone były przy użyciu metody siedzącej kropli. Metoda ta bazuje na zastosowaniu równania Younga-Laplace'a i odpowiednim dopasowaniu go do obrysu kropli, adekwatnie do jej kształtu i krawędzi. Do badań wykorzystano analizator kształtu kropli DSA100E firmy Krüss o dokładności $0,1^\circ$. Zakres pomiaru aparatu wynosi $1\text{--}180^\circ$. Pomiary przeprowadzane były w temperaturze 25°C , kontrolowanej przez łaźnię termostatyczną Fisherbrand FBH604 o dokładności $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Kropla cieczy dozowana jest na określoną powierzchnię, a jej geometria analizowana za pomocą kamery CCD oraz specjalnego oprogramowania komputerowego. Gdy kropla jest już osadzona, pierwsze sekundy jej spoczynku są najistotniejsze do wyznaczenia wartości kąta zwilżania.

Kąt zwilżania wyznaczany jest na podstawie nachylenia stycznej w punkcie 3-fazowym (ciało stałe–ciecz, ciecz–powietrze i powietrze–ciało stałe). Na ryc. 4 przedstawiono przykładowy pomiar kąta zwilżania na płycie polimerowej.



Ryc. 4. Przykładowy pomiar kąta zwilżania na powierzchni polimerowej

Pomiary kąta zwilżania przeprowadzono z wykorzystaniem następujących powierzchni:

- politetrafluoroetylen (PTFE) (Tuplex Sp. z o.o.),
- poliwęglan (PC) (Tuplex Sp. z o.o.),
- polipropylen (PP) (Tuplex Sp. z o.o.),
- polichlorek winylu (PCW) twardy (Tuplex Sp. z o.o.),
- parafina (Sigma-Aldrich).

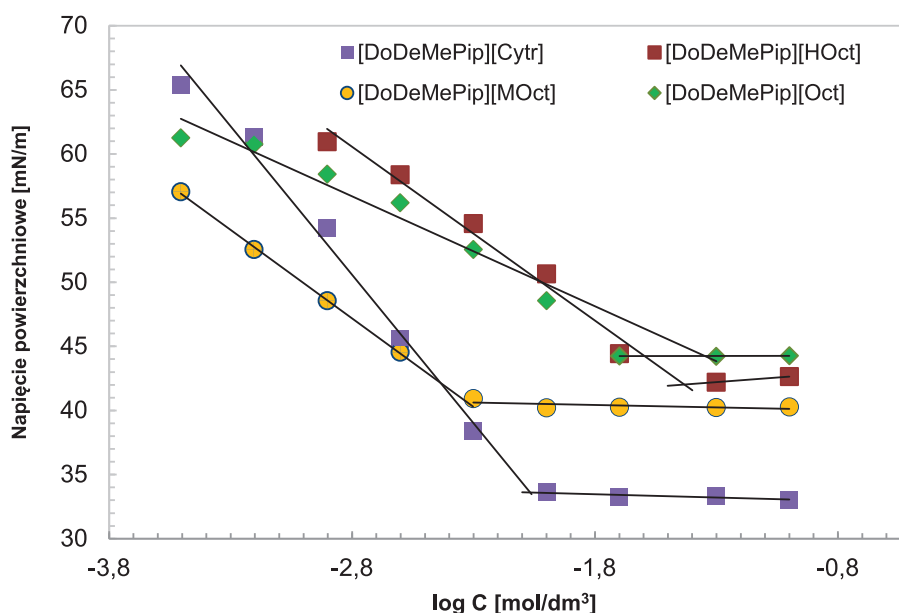
WYNIKI BADAŃ

Napięcia powierzchniowe

Na podstawie otrzymanych wyników napięć powierzchniowych wykreślono zależności napięcia międzyfazowego od $\log C$ dla cieczy jonowych (ryc. 5).

Wyniki zawarte w tabeli 1 umożliwiają określenie aktywności powierzchniowej analizowanych soli.

Na podstawie ryc. 5 oraz tabeli 1 można zauważyć, że ciecze jonowe z kationem 1-dodecylo-1-metylopiperdydiniowym są w stanie skutecznie obniżyć napięcie powierzchniowe wody, co stanowi ich ogromną zaletę i potencjalnie zwiększa szanse na zastosowanie w przemyśle. Najniższą wartość parametru



Ryc. 5. Zależność napięcia powierzchniowego od logarytmu ze stężenia dla cieczy jonowych z kationem 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowym

Tabela 1. Wartości równowagowego napięcia powierzchniowego dla analizowanych cieczy jonowych

Związek chemiczny	γ_{CMC} [mN/m]
[DoDeMePip][Oct]	44,2
[DoDeMePip][HOct]	42,1
[DoDeMePip][MOct]	40,8
[DoDeMePip][Cytr]	33,6

γ_{CMC} otrzymano dla cieczy jonowej z anionem cytrynianowym (33,6 mN/m), natomiast najwyższą dla soli z anionem octanowym (44,2 mN/m). Można zatem wnioskować, że to anion wpływa na to, jak bardzo dany surfaktant obniża napięcie powierzchniowe wody. Dodatkowo literatura [2] potwierdza, że im niższe są wartości γ_{CMC} , tym tendencja danego związku do tworzenia warstwy adsorpcyjnej jest większa.

Wartość krytycznego stężenia micelowania CMC

Obliczone wartości krytycznego stężenia micelowania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wartości krytycznego stężenia micelowania CMC dla badanych związków

Związek chemiczny	CMC [mmol/L]
[DoDeMePip][Oct]	30,82
[DoDeMePip][HOct]	57,60
[DoDeMePip][MOct]	5,20
[DoDeMePip][Cytr]	7,60

Wartości CMC dla badanych cieczy jonowych mieściły się w przedziale 5,2–57,60 mmol/L. Dla analizowanych soli z kationem 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowym można zaobserwować, że najwyższą wartość CMC uzyskano dla związku z anionem hydroksyoctanowym. Oznacza to, że w przypadku tej

cieczy jonowej należy użyć najwięcej związku w celu zapełnienia przez jego cząsteczki powierzchni międzyfazowej [8]. Dodatkowo otrzymane wyniki badań wskazują, że to budowa anionu determinuje aktywność powierzchniową analizowanych roztworów. Wniosek ten potwierdza także porównanie wartości CMC wodnego roztworu bromku 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowego (wartość CMC = 11 mmol/L) [4] z tymi, które otrzymano dla badanych cieczy jonowych. Różnice w wartościach CMC wynikały z budowy poszczególnych anionów, które mogą destabilizować micelę poprzez zawadę sferyczną, uniemożliwiającą „wpasowanie się” do warstwy Sterna [2, 12, 13].

Sprawność (pC_{20}) obniżania napięcia międzyfazowego

Jednym z podstawowych parametrów, który pozwala na opis skuteczności obniżania napięcia powierzchniowego, jest pC_{20} .

Tabela 3. Wartości sprawności obniżania napięcia międzyfazowego dla analizowanych związków

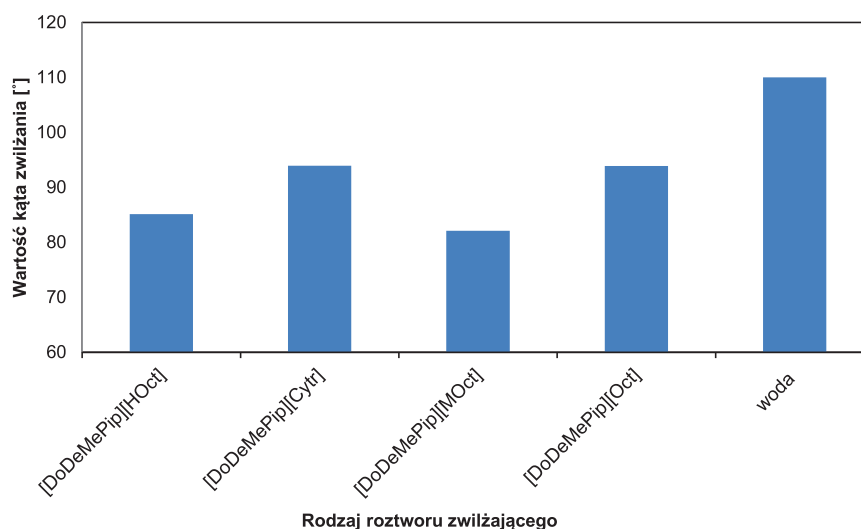
Związek chemiczny	pC_{20}
[DoDeMePip][Oct]	2,33
[DoDeMePip][HOOct]	2,14
[DoDeMePip][MOct]	3,22
[DoDeMePip][Cytr]	2,86

Na podstawie uzyskanych wyników badań (tabela 3) wykazano, że ciecz jonowa [DoDeMePip][MOct] wyróżnia się najwyższą wartością parametru pC_{20} (3,22), natomiast najniższą osiągnięto dla soli z anionem hydroksoctanowym (2,14). Analizując otrzymane wyniki, zaobserwowano, że im wyższe są wartości parametru pC_{20} , tym silniejsze są właściwości powierzchniowe badanego związku. Takie same wnioski zawarto w pracach [2, 14].

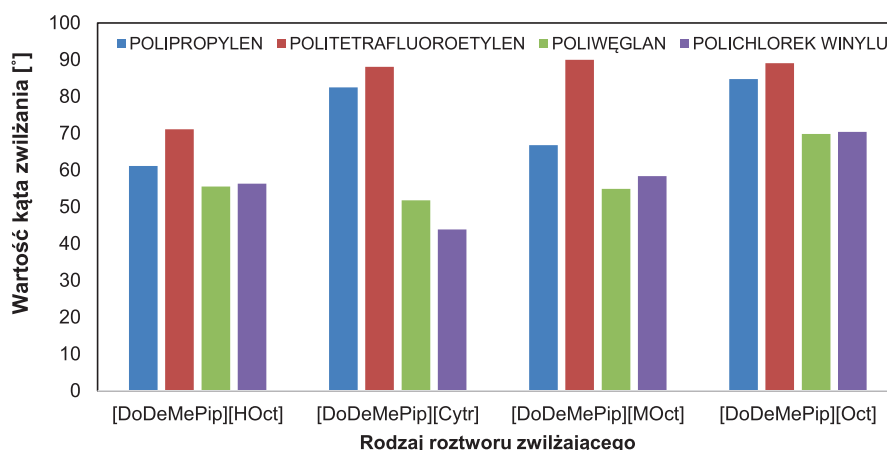
Kąty zwilżania

Wartości kątów zwilżania dla każdej z analizowanych cieczy jonowych na powierzchni parafiny oraz wybranych płytkach polimerowych zamieszczono na ryc. 6 i 7.

Im mniejsza jest wartość kąta zwilżania, tym ciecz lepiej zwilża daną powierzchnię. Na podstawie ryc. 5 można zauważyć, że najlepsze właściwości zwilżające ma związek o symbolu [DoDecMePip]



Ryc. 6. Wartości kątów zwilżania dla cieczy jonowych z kationem 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowym (badana powierzchnia to parafina)



Ryc. 7. Wartości kątów zwilżania dla cieczy jonowych z kationem 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowym dla powierzchni polimerowych

[MOct] ($\theta = 82,1^\circ$), natomiast sól [DoDecMePip][Oct] w najmniejszym stopniu zwilża badaną powierzchnię (kąt zwilżania wynosi $94,0^\circ$). Na podstawie otrzymanych wyników wnioskuje się, iż roztwory badanych cieczy jonowych w większym stopniu zwilżają silnie hydrofobową powierzchnię parafiny w porównaniu z czystą wodą. Dodatkowo nie zaobserwowano znacznych różnic w wartościach kątów zwilżania między badanymi związkami, co oznacza, że właściwości zwilżające analizowanych soli determinowane są przez naturę anionu.

Wartości kątów zwilżania (ryc. 6) dla wodnych roztworów piperydyniowych cieczy jonowych mieściły się w przedziale $44\text{--}90^\circ$. Oznacza to, że wykorzystane do pomiarów roztwory są cieczami częściowo zwilżającymi analizowane powierzchnie polimerowe. Najwyższe wartości kątów zwilżania uzyskano w momencie, kiedy badaną powierzchnią był teflon. Wynika to z faktu, że „PTFE jest zaliczany do polimerów niepolarnych i bardzo hydrofobowych, ponieważ nie ma wiązań polarnych w łańcuchu głównym, natomiast bardzo silne wiązania dipolowe węgiel-fluor”.

WNIOSKI

1. Ciecze jonowe z kationem 1-dodecylo-1-metylopiperydyniowym skutecznie obniżają napięcie powierzchniowe wody, a także biorą udział w procesie micelizacji.
2. Roztwory analizowanych cieczy jonowych są cieczami częściowo zwilżającymi badane powierzchnie polimerowe oraz silnie hydrofobową powierzchnię parafiny.
3. Różnice w zwilżalności płytek polimerowych wynikały z morfologii ich powierzchni.
4. Sprawność badanych cieczy jonowych do obniżenia napięcia międzyfazowego wzrasta według kolejności: [DoDeMePip][HOct] < [DoDeMePip][Oct] < [DoDeMePip][Cytr] < [DoDeMePip][MOct].

LITERATURA

- [1] Quaternary ammonium salts. <https://www.chemistryworld.com/podcasts/quaternary-ammonium-salts-/1017444.article> (dostęp: 2.05.2021).
- [2] Syguda A., Wojcieszak M., Materna K., Woźniak-Karczewska M., Parus A. i in. Double-action herbicidal ionic liquids based on dicamba esterquats with 4-CPA, 2,4-D, MCPA, MCPP and clopyralid. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 14584–14594.

- [3] Woźnica Z. *Herbologia. Podstawy biologii, ekologii i zwalczania chwastów*. Poznań, PWRiL, 2008.
- [4] Houston J. *Chemistry and technology of surfactants*. Consultant and former director of the british association for chemical specialities surfactant market overview: Importance in different industries. Oxford, Blackwell, 2006.
- [5] Pernak A.M. *Zastosowanie cieczy jonowych w diagnostyce histopatologicznej wybranych nowotworów głowy i szyi [rozprawa doktorska]*. Poznań, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, 2011.
- [6] Comont D., Lowe C., Hull R., Crook L., Hicks H.L. i in. Evolution of generalist resistance to herbicide mixtures reveals a trade-off in resistance management. *Nat. Com.* 2020, 11, 1–9.
- [7] Castro M.J., Ojeda C., Fernandez Cirelli A. Advances in surfactants for agrochemical. *Environ. Chem. Lett.* 2014, 12, 85–95.
- [8] Rosen M.J., Kunjappu J.T. *Surfactants and interfacial phenomena*. Hoboken, Wiley & Sons, 2012.
- [9] Piispanen P.S. *Synthesis and characterization of surfactants based on natural products*. Stockholm, Kungl. Tekniska Högskolan, 2002.
- [10] Obłąk E., Gamian A., *Biologiczna aktywność czwartorzędowych soli amoniowych (CSA)*. *Postepy Hig. Med. Dosw.* 2010, 64, 201–211.
- [11] Niemczak M., Walkiewicz F., Giszter G. Synthesis and properties of quaternary ammonium salts with trimethylvinylammonium cation. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1646–1648.
- [12] Pernak J. *Synthesis and application of quaternary ammonium salts*. *Technologia chemiczna na przełomie wieków*. Gliwice, Wydaw. Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, 2000.
- [13] Pernak J., Śmiglak M., Griffin S.T., Hough W.L., Wilson T.B. i in. Long alkyl chain quaternary ammonium-based ionic liquids and potential applications. *Green Chem.* 2006, 8, 798–806.
- [14] Anastasiu S., Jelescu E. *Środki powierzchniowo czynne*. Warszawa, WNT, 1973.

OCENA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA SUROWCÓW ORGANICZNYCH W PROCESIE OTRZYMYWANIA FUNKcjONALNYCH PRODUKTÓW HUMUSOWYCH

Kinga MARECKA, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Dominik NIEWEŚ, Magdalena BRAUN-GIWERSKA

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

WSTĘP

Substancje humusowe stanowią grupę związków wykorzystywanych głównie w rolnictwie i ogrodnictwie jako składniki podłoży rolniczych, ogrodniczych i warzywniczych. Znane są również produkty nawozowe oraz biostymulatory wzrostu roślin, które w swym składzie zawierają frakcje kwasów huminowych oraz fulwowych.

Przewiduje się, że rynek substancji humusowych wzrośnie z 494,9 mln USD w 2020 r. do wartości powyżej 1 mld USD w 2027 r. Głównymi obszarami zastosowania preparatów humusowych, warunkującymi tak dynamiczny rozwój tej branży, są bioremediacja, rolnictwo i ogrodnictwo. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się również suplementy diety, zawierające w swym składzie poszczególne frakcje substancji humusowych [1].

Proces ekstrakcji konwencjonalnej, z wykorzystaniem wodorotlenku sodu lub potasu jako ekstrahentów, jest dobrze znany i szeroko stosowany. Umożliwia on wydajne uzyskiwanie substancji humusowych nadających się do wykorzystania w rolnictwie. Jeśli jednak rozpatrywać kwasy humusowe jako składnik np. suplementów diety czy dodatków do żywności, to należy uwzględnić fakt, że zastosowanie silnych zasad jako czynnika ekstrahującego budzi obawy związane z jakością uzyskiwanych produktów oraz bezpieczeństwem ich stosowania.

W związku z zapotrzebowaniem rynku na nowe produkty funkcjonalne oparte na substancjach humusowych koniecznością wydaje się poszukiwanie nowych ekstrahentów oraz metod ekstrakcji, które pozwolą na uzyskanie kwasów humusowych o odpowiedniej jakości, warunkującej ich bezpieczne stosowanie w diecie zwierząt hodowlanych oraz ludzi.

Substancje humusowe – definicja, występowanie, pozyskiwanie

Definicje i występowanie

Substancje humusowe to – według najpowszechniejszej definicji – grupa związków o barwie od brązowej do czarnej i stosunkowo dużej masie cząsteczkowej, powstała w wyniku wtórnych reakcji syntezy związków, głównie pochodzenia roślinnego, które uległy pierwotnemu rozkładowi w profilu glebowym [2]. Występują w glebie jako część jej materii organicznej. Pełnią funkcję rezerwuaru węgla i aktywnie biorą udział w jego obiegu w przyrodzie. Znajdują się również w roztworze glebowym. Stanowią ok. 70% materii organicznej w glebie, 50–80% – rozpuszczonej materii organicznej w wodach powierzchniowych, do 25% w wodach gruntowych i 0,7–2,4% w oceanach. Znajdują się także w osadach dennych [3, 4].

Do źródeł substancji humusowych o znaczeniu przemysłowym zaliczamy surowce węglonośne, w tym torf, leonardyty i węgle brunatne. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zawartość substancji humusowych maleje. Produkty dostępne na rynku najczęściej wytwarzane są z leonardyków i torfu [3, 5, 6].

Powstawanie

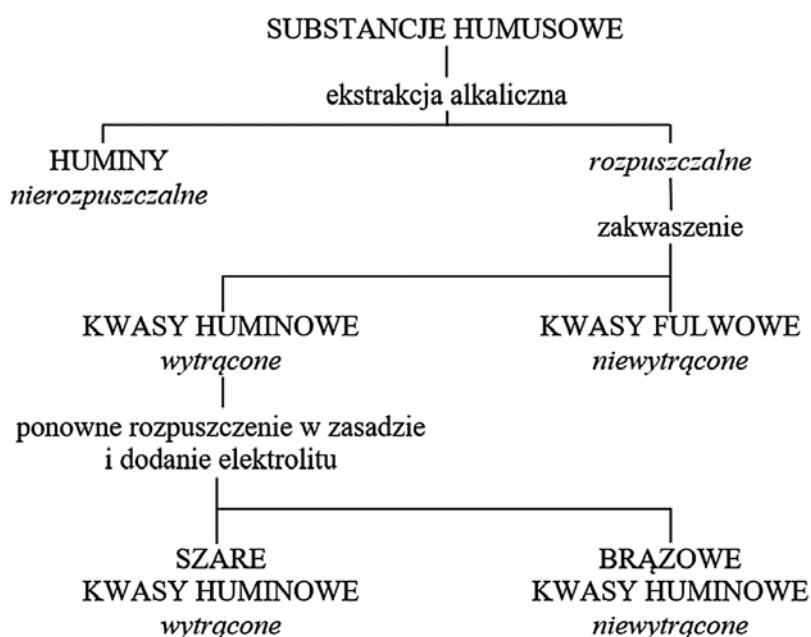
Substancje humusowe powstają na skutek rozciągniętego w czasie procesu zachodzenia zmian w materii organicznej pod wpływem działania enzymów glebowych i mikroorganizmów, w wyniku czego

zyskują one specyficzne właściwości [7]. Cały proces nosi nazwę humifikacji. Jego przebieg zależny jest m.in. od materiału wyjściowego, temperatury, pH, wilgotności czy dostępu do tlenu. Warunki środowiskowe determinują tym samym stosunek zawartości węgla do azotu w produkcie, a także wielkości cząstek powstających substancji humusowych [8]. Przebieg procesu humifikacji opisuje wiele teorii, wśród których wyróżnia się dwie główne [2]:

1. Teorię ligninową – ligniny ulegają częściowemu rozkładowi przeprowadzonemu przez mikroorganizmy, a pozostałość staje się częścią próchnicy. Materiał przechodzi skomplikowane przemiany, w czasie których traci grupy $-OCH_3$, odsłaniane są grupy $-OH$ w strukturach fenolowych, część z nich ulega utlenieniu do $-COOH$. W wyniku tych zmian powstają kwasy huminowe, które następnie na drodze dalszej oksydacji i fragmentacji tworzą kwasy fulwowe.
2. Teorię polifenolową – wytworzone z ligniny lub innych cukrów i aminokwasów polifenole są enzymatycznie utleniane do chinoli i konwertowane w substancje humusowe.

Podział i właściwości

Podział substancji humusowych oparty na różnicy ich rozpuszczalności przedstawiono na ryc. 1. Huminy stanowią frakcję nierozpuszczalną, natomiast kwasy humusowe – rozpuszczalną. Tą ostatnią dzieli się dodatkowo na kwasy huminowe – frakcję rozpuszczalną w środowisku zasadowym, częściowo rozpuszczalną w wodzie, ale ulegającą wytrąceniu w roztworach kwasowych, a także kwasy fulwowe – frakcję rozpuszczalną w całym zakresie pH [2, 3].



Ryc. 1. Podział substancji humusowych ze względu na ich rozpuszczalność [2]

Właściwości substancji humusowych zależą od ich masy cząsteczkowej (ryc. 2). Kwasy fulwowe są frakcją o najmniejszej masie cząsteczkowej, barwie od jasnożółtej do żółto-brunatnej. Kwasy huminowe są substancjami o średniej masie cząsteczkowej, barwie od ciemnobrunatnej do szarej, natomiast huminy są to związki o największej masie cząsteczkowej i barwie czarnej [2].

Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej spada stopień rozpuszczalności, kwasowość oraz zawartość tlenu, natomiast rośnie intensywność zabarwienia, stopień polimeryzacji i zawartość węgla w cząsteczkach [2].

Swoiste substancje próchnicze				
Kwasy fulwowe		Kwasy huminowe		Huminy
Jasnożółty	Żółtobrunatny	Ciemnobrunatny	Szary	Czarny
Wzrost intensywności zabarwienia Wzrost stopnia polimeryzacji 2 000 Wzrost masy cząsteczkowej 300 000 45% Wzrost zawartości węgla 62% 48% Spadek zawartości tlenu 30% 1 400 Spadek kwasowości 500 Spadek stopnia rozpuszczalności				

Ryc. 2. Zmiany własności substancji humusowych wynikające z różnic w ich masie cząsteczkowej [2]

Ekstrakcja kwasów humusowych

Do otrzymywania substancji humusowych wykorzystuje się różnice w ich rozpuszczalności. W procesie ekstrakcji ważny jest rodzaj zastosowanego ekstrahentu, który determinuje stopień ekstrakcji poszczególnych frakcji i ich jakość, a co za tym idzie – sposób ich wykorzystania. Istotnym elementem jest także rodzaj surowca, który jest poddawany ekstrakcji.

Międzynarodowe Stowarzyszenie Substancji Humusowych (IHSS) zaleca wcześniejsze przemywanie surowca kwasem solnym w celu usunięcia wapnia i innych wielowartościowych kationów, co prowadzić ma do zwiększenia wydajności ekstrakcji kwasów humusowych [9].

Najczęściej w roli ekstrahentu wykorzystuje się wodorotlenek sodu lub potasu. Są to mocne ekstrahenty alkaliczne. Stosowane stężenia zawierają się w przedziale 0,1–0,5 M, a stosunek substratu do ekstrahentu od 1 : 2 do 1 : 5 (g/cm³). Dzięki temu możliwe jest uzyskanie do 80% kwasów humusowych zawartych w surowcu. Jednak wraz z wydłużeniem czasu ekstrakcji i zwiększeniem alkaliczności odczynnika wzrasta prawdopodobieństwo wystąpienia zmian chemicznych w produkcie [1].

Do łagodnych i bardziej selektywnych ekstrahentów zalicza się [1]:

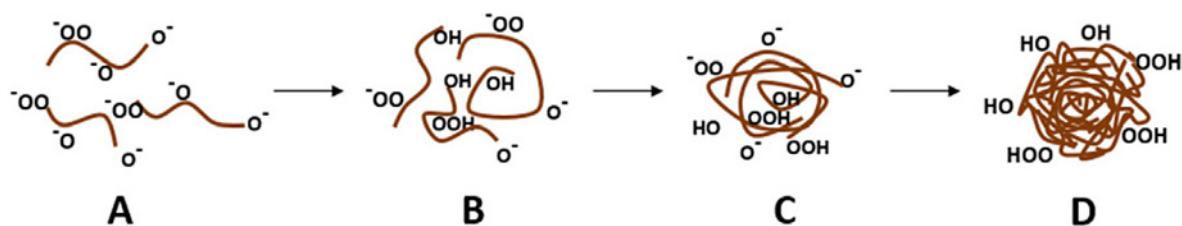
- pirofosforan sodu i sole kwasów organicznych,
- organiczne środki kompleksujące,
- rozcieńczone mieszaniny kwasów zawierające kwas fluorowodorowy,
- rozpuszczalniki organiczne.

Stosowanie wyżej wymienionych odczynników zmniejsza szanse na zachodzenie zmian w pozyskanym materiale, ale sprawia również, że cały proces staje się znacznie mniej efektywny [1].

Potencjał wykorzystania substancji humusowych w nowych gałęziach przemysłu wymaga zastosowania mniej agresywnych sposobów ich pozyskiwania. W tym celu zaproponowano metodę ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami. Zapadanie się pęcherzyków kawitacyjnych i występujące w nich lokalnie wysokie temperatury mogą powodować zwiększenie rozpuszczalności analitu i dyfuzyjności rozpuszczalnika wewnątrz cząstek stałych. Dodatkowo poprawieniu przenikalności i transportu rozpuszczalnika sprzyja wysokie ciśnienie towarzyszące implozji mikropęcherzyków [10].

Frakcjonowanie kwasów humusowych

Frakcjonowanie kwasów humusowych oparte jest na różnicy w rozpuszczalności kwasów huminowych i fulwowych. Na ryc. 3 przedstawiono zachowanie cząsteczek kwasów huminowych w zależności od odczynu środowiska. W środowisku zasadowym fenolowe i karboksylowe grupy występują w formie zdeprotonowanej i wzajemnie się odpychają (A). Podczas spadku pH następuje protonowanie grup funkcyjnych, co skutkuje zmniejszeniem efektu odpychania i przyjmowaniem przez nie koloidowych i spójnych struktur (B i C). Molekuły te tworzą agregaty na poziomie wewnątrzcząsteczkowym, po których następuje ostatecznie wytrącenie żelu kwasów huminowych (D) [3].



Ryc. 3. Zachowanie kwasów huminowych w środowisku zasadowym i ich łączenie się wraz z redukcją pH [3]

Odczyn środowiska nie odpowiada tylko za rozpuszczalność kwasów huminowych, ale również za stabilność ich wodnej zawiesiny. W środowisku obojętnym rozpuszczalność kwasów huminowych jest tylko częściowa. Zjawisko to próbuje się wyjaśnić istnieniem w kwasach huminowych pochodzenia ligninowego frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie [3].

Podział frakcji fulwowej

Frakcjonowanie kwasów fulwowych na żywicach adsorpcyjnych XAD odbywa się z wykorzystaniem różnicy polarności, a zatem rozpuszczalności w wodzie różnych frakcji. Woda jako rozpuszczalnik polarny tworzy silne wiązania z innymi polarnymi substancjami, które określa się mianem hydrofilowych. Substancje niepolarne, inaczej hydrofobowe, nie oddziałują w ten sposób i niejako oddzielają się od fazy wodnej. W przypadku frakcji hydrofobowej dominującą siłą przyciągania stają się siły van der Waalsa, które umożliwiają niepolarnym cząsteczkom adsorbowanie się na żywicach o dużej powierzchni. Siły te dominują w warunkach kwasowych, podczas gdy silniejsze siły dipolowe – w zasadowych, zwiększając preferencje cząsteczek niepolarnych dla fazy wodnej [11].

Żywice adsorpcyjne można stosować osobno lub szeregowo, dodając żywice jonowymienne. Każda żywica rozdziela substancję na dwie frakcje – sorbowaną i desorbowaną. Dodatkowo dla każdej z żywic podział jest inny, co umożliwia wyodrębnienie różnych frakcji, szczególnie przy restrykcyjnym utrzymywaniu warunków. Na przykład na żywicach adsorpcyjnych można podzielić próbkę na składniki hydrofilowe i hydrofobowe, a tak uzyskane frakcje poddać dalszemu rozdziałowi na żywicach jonowymyjnych na kwasowe, zasadowe i obojętne [11, 12].

Do frakcji hydrofobowej, adsorbowanej na żywicy DAX-8, zalicza się kwasy huminowe i fulwowe, które jako duże cząsteczki zawierające wiele aromatycznych grup fenolowych i sprzężonych wiązań podwójnych mają ograniczone miejsce do wiązania z cząsteczkami niewęglowymi. Natomiast frakcja hydrofilowa zawiera więcej węgla alifatycznych i karboksylowych oraz związków azotowych, takich jak węglowodany o niskiej masie cząsteczkowej, aminokwasy i białka [11].

Warto również zaznaczyć, że nie ma metody frakcjonowania pozwalającej na uzyskanie homogenicznych produktów. Substancje humusowe są układem związków organicznych o nie do końca zbadanej strukturze, na budowę i właściwości której wpływ mają m.in. warunki środowiska i rodzaj połączeń. Ze względu na złożoność i nie do końca poznany mechanizm powstawania substancji humusowych

oraz liczne i skomplikowane przemiany, jakim ulegają w środowisku, nie da się jednoznacznie określić ich składu oraz właściwości.

Substancje humusowe – właściwości i zastosowanie

Rolnictwo i ogrodnictwo

Substancje humusowe wykazują właściwości buforowe w zakresie pH 5,0–8,0, których maksimum przypada na 6,0. Działanie to oparte jest najprawdopodobniej na chemisorpcji protonów i grup hydroksylowych. Dzięki tej właściwości pomagają utrzymać pH gleby na stałym poziomie i przeciwdziałają jej zakwaszaniu [13]. Wpływają pośrednio i bezpośrednio na dostępność substancji odżywczych. Stanowią również, dzięki zdolności do wiązania substancji mineralnych, źródło azotu, fosforu oraz siarki [2, 14].

Stabilne sole kwasów humusowych mogą być w zależności od dawki stosowane w dwóch grupach produktów [15]:

1. W dużej ilości w bionawozach i nawozach organicznych – produktach nawozowych zwiększających lub zapewniających pobór potrzebnych składników odżywczych.
2. W niewielkiej ilości w biostymulatorach – produktach podobnych do regulatorów wzrostu roślin z bezpośrednim oddziaływaniem na wzrost i metabolizm roślin oraz będących odpowiedzią na stres abiotyczny.

Substancje humusowe stymulują kiełkowanie, a także wzrost korzeni i rozwój liści roślin uprawnych. Tłumaczy się to zaangażowaniem substancji humusowych w wiele fizjologicznych i metabolicznych procesów. Dodatek substancji humusowych, na skutek bezpośrednich oddziaływań na poziomie komórkowym, zwiększa pobieranie składników odżywczych. Prawdopodobnie regulują one również mechanizmy stymulujące wzrost roślin [16].

Biostymulatory oparte na substancjach humusowych indukują syntezę tlenu azotu oraz zwiększają wychwyt azotanów. Poprawiają wchłanianie składników odżywczych i stan odżywienia roślin, a także zwiększają translokację pierwiastków z korzenia do pędu. Wykazują aktywność podobną do auksyny, cytokininy, gibereliny. Zwiększają przyswajalność azotu, siarki i węgla i stymulują aktywność enzymów [16].

Dodatki do pasz

Stabilne substancje humusowe, stosowane jako dodatki do pasz, zwiększają metabolizm węglowodanów, protein i tłuszczów. Wykazują pozytywny wpływ na wątrobę i mięśnie. Kwasy huminowe stymulują działanie układu odpornościowego, zapobiegają chorobom układu trawiennego, głównie bieguncie, wykazują właściwości przeciwzapalne i antywirusowe. Dzięki wykazywanym właściwościom antibakteryjnym i grzybobójczym zapobiegają ich rozwojowi w paszy, tym samym zmniejszając w niej zawartość mykotoksyn [17, 18].

Sole kwasów humusowych biorą aktywny udział w formowaniu stabilnych kompleksów z mikroelementami, co pozytywnie wpływa na konwersję paszy i promuje zwiększenie wzrostu oraz polepszenie jakości mięsa zwierząt hodowlanych. Natomiast ich biologiczna aktywność ma wpływ na stan hormonalny, dodatkową syntezę ATP, DNA, RNA, zmianę poziomu cAMP oraz aktywację biosyntezy protein. Dodając substancje humusowe do pasz, obserwuje się zwiększenie przyswajalności substancji odżywczych na skutek aktywacji enzymów trawiennych we wszystkich miejscach przewodu pokarmowego [18].

Dodatki do żywności

Fenolowe grupy funkcyjne odgrywają w kwasach huminowych rolę grup oddających elektrony, wyszukujących wolne rodniki i zapobiegających inicjacji reakcji łańcuchowej. Dodatkowo zdolne są do chelatacji metali, w szczególności żelaza i miedzi, hamują powstawanie wolnych rodników przez katalizę

metali przejściowych, peroksydację lipidów oraz fragmentację DNA. Dzięki właściwościom przeciwutleniającym mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w kosmetykach, ale również w suplementach diety czy jako środek konserwujący żywność [3].

Kwasom fulwowym przypisuje się właściwości antyoksydacyjne, antypatogenne. Substancje humusowe mogą zatrzymywać wchłanianie, a także zwiększać wydalanie składników toksycznych. Problem stanowią jednak różnice pomiędzy kwasami humusowymi pozyskanymi z różnych źródeł, a w konsekwencji potencjalnymi zmianami w ich działaniu i właściwościach [14].

Kosmetyki

Obecnie prowadzone są również badania dotyczące zastosowania kwasów humusowych w farmacji i kosmetyce, m.in. w filtrach słonecznych oraz produktach przeciwko starzeniu i do pielęgnacji skóry, za sprawą zdolności pochłaniania promieniowania z zakresu światła widzialnego i ultrafioletowego [3].

Farmaceutyki i suplementy diety

Kwasy fulwowe wykazują właściwości przeciwzapalne. Obecność grup funkcyjnych zawierających tlen, zwłaszcza fenolowych grup hydroksylowych, rozkład masy cząsteczkowej oraz właściwości koloidowe są podstawą działania przeciwbiegunkowego tej frakcji kwasów humusowych [19].

Obecnie prowadzone są również badania dotyczące zastosowania kwasów huminowych w celu zwiększenia solubilizacji substancji niepolarnych w środowisku wodnym, co może znaleźć zastosowanie w medycynie, farmacji i kosmetyce. Dzięki wykazywanym właściwościom, podobnym do surfaktantów, otwierają się potencjalnie nowe technologie dostarczania leków i kosmetyków z ich wykorzystaniem. Dzięki zastosowaniu ich jako środków solubilizujących możliwe jest zwiększenie bioaktywności substancji hydrofobowych [3].

Medycyna

Substancje humusowe wykazują zdolność wiązania włókien kolagenowych, co wpływa na wzrost ich odporności mechanicznej i przyspiesza ich dojrzewanie [19].

Kwasy fulwowe wykazują zdolność wytwarzania filmu ochronnego na zranionych powierzchniach, czym zmniejszają ich narażenie na działanie czynników zewnętrznych i chronią przed występowaniem dodatkowych podrażnień, a w połączeniu z ich działaniem antybakteryjnym również przed zakażeniem ran [19].

Naturalne supramolekularne systemy biologicznie czynnych składników, takie jak substancje humusowe, wykazują właściwości przeciwwirusowe. W obliczu coraz częściej występującej antybiotykooporności ma to duże potencjalne znaczenie w medycynie i farmacji. Różne frakcje substancji humusowych są materiałami aktywnymi przeciwko wirusowi HIV, wirusowi grypy A/WSN/1933 (H1N1), wirusowi opryszczki pospolitej, wirusowi Cocksackie A9 oraz wirusowi kleszczowego zapalenia mózgu (TBEV). Dodatkowo obserwuje się ścisłą zależność pomiędzy właściwościami przeciwwirusowymi a stosunkiem aromatycznych i alifatycznych struktur różnych frakcji humusowych i odwrotny stosunek do ich kwasowości karboksylowej i całkowitej [3, 20].

Celem przeprowadzonych badań była ocena możliwości wykorzystania surowców organicznych w procesie otrzymywania funkcjonalnych produktów humusowych. Rozważony został trójetapowy proces ekstrakcji substancji humusowych z torfu.

W etapie pierwszym ekstrahentem jest woda. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie frakcji kwasów fulwowych, znajdujących potencjalne zastosowania jako składniki suplementów diety.

Etap drugi wymaga zastosowania łagodnego ekstrahentu w celu uzyskania frakcji zarówno kwasów huminowych, jak i fulwowych. W tej roli, ze względu na swoje właściwości, może zostać zastosowany

EDTA. Dodatkowym atutem jest to, że dopuszczalne jest jego stosowanie jako dodatku do żywności, i takie też byłoby zastosowanie produktów tego etapu.

Ostatnia ekstrakcja jest procesem przeprowadzonym z wykorzystaniem silnych ekstrahentów i uzyskaniem po raz kolejny obu frakcji kwasów humusowych. W tym etapie możliwe jest zastosowanie roztworów NaOH bądź KOH. Wyizolowane w ten sposób substancje humusowe można wykorzystać jako komponenty środków do zastosowania w rolnictwie.

W niniejszej pracy zostały opisane wyniki związane z realizacją pierwszego etapu opisywanej ekstrakcji trójstopniowej. Była nim ekstrakcja z zastosowaniem wody. Jako surowiec organiczny został wykorzystany torf. Przeprowadzone doświadczenie miało na celu ustalenie, czy możliwe jest wykorzystanie wody jako ekstrahentu, jakie produkty pozyskuje się w takim procesie, jaki wpływ będzie miało zalecane przez Międzynarodowe Stowarzyszenie Substancji Humusowych (IHSS) wstępne przygotowanie torfu. Ważnym elementem prezentowanych wyników badań jest porównanie wydajności otrzymywania substancji humusowych w zależności od parametrów procesowych ekstrakcji.

METODYKA BADAŃ

Surowce

Surowcem wykorzystanym do przeprowadzenia ekstrakcji był torf pochodzący z Żuław. Do jego cech charakterystycznych należy ciemna barwa i zawartość wyraźnych pozostałości roślinnych.

Część torfu, dla której zastosowano proces wstępnej obróbki, poddano działaniu 1- i 0,1-molowego roztworu kwasu solnego oraz 1-molowego roztworu wodorotlenku sodu. Jako ekstrahent wykorzystano wodę demineralizowaną. Otrzymany ekstrakt zakwaszono 1-molowym roztworem kwasu siarkowego(VI). Odczynniki te przygotowano ze stałego NaOH czda i 35–38% wag. roztworu HCl czda oraz 96% wag. roztworu H₂SO₄ czda.

Na żywicy Sigma-Aldrich Supelite™ DAX-8 dokonano rozdzielenia frakcji fulwowej. Złoże przygotowano zgodnie z zaleceniami producenta, mieszając przez 1 h z kolejno: metanolem o czystości do HPLC oraz wodą demineralizowaną. Frakcję hydrofobową wymywano ze złoża 0,1-molowym roztworem wodorotlenku sodu wykonanym ze stałego NaOH czda.

Wszystkie odczynniki z wyjątkiem żywicy zostały dostarczone przez Avantor Performance Materials Poland.

Aparatura

Odczynniki oraz surowiec odważano na wadze laboratoryjnej Adventurer Pro AV264CM producenta OHAUS. Przygotowanie surowca do właściwej ekstrakcji przeprowadzono z wykorzystaniem wytrząsarki mechanicznej z łaźnią wodną typu 357 firmy ELPIN+. Ekstrakcję prowadzono na tej samej wytrząsarce lub z użyciem termostатовanej łaźni z generatorem ultradźwięków Emmi-40HC firmy Emag. W celu rozdzielenia ekstraktu od pozostałości poekstrakcyjnej wykorzystano wirówkę MPW-352R. Kontrolę pH podczas zakwaszania ekstraktu dokonywano z zastosowaniem laboratoryjnego miernika pH Orion 2-Star firmy Thermo Scientific. W celu zapewnienia odpowiedniego przepływu frakcji kwasów fulwowych przez kolumnę wypełnioną żywicą zastosowano pompę LPeri 350 firmy kamush.

Próbki suszono w suszarce laboratoryjnej SL115 producenta POL-EKO, a następnie prażono w piecu muflowym FCF12 SHM firmy Czylok. Roztwory kwasów fulwowych, a także otrzymane po ich rozdzieleniu frakcje hydrofobową i hydrofilową, zatężano na rotacyjnej wyparce próżniowej ROTAVAPOR R-100 z łaźnią wodną B-100 firmy BUCHI. Pomiary spektroskopowe wykonano z wykorzystaniem spektrofotometru V-670 producenta JASCO.

Przygotowanie torfu

Część torfu, nazywaną dalej „zaprawioną”, przygotowano zgodnie z zaleceniami IHSS. W butelce polipropylenowej o pojemności 1 dm³ energicznie wymieszano 80 g torfu z 80 cm³ 1-molowego roztworu kwasu solnego. Następnie dodano do niej 720 cm³ 0,1-molowego roztworu kwasu solnego i całość wytrząsano przez 1 h. Osad przemyto następnie wodą demineralizowaną i doprowadzono do pH 6,5 za pomocą 1-molowego roztworu wodorotlenku sodu. Tak przygotowaną mieszaninę wirowano 15 min z prędkością 3000 obr./min. Część stałą przeniesiono do kuwety i pozostawiono w celu usunięcia nadmiaru wilgoci. Przygotowany torf przechowywano następnie w szczelnie zamykanym pojemniku.

Otrzymywanie kwasów humusowych i ich frakcjonowanie

Substancje humusowe otrzymano w wyniku ekstrakcji wodą demineralizowaną. Proces ten przeprowadzono w dwóch wariantach: konwencjonalnym lub wspomaganym ultradźwiękami. W obu przypadkach ekstrakcję realizowano w trzech seriach po 15 lub 45 min, z 15-minutowymi przerwami między nimi. W tabeli 1 przedstawiono warunki procesu: moc ultradźwięków, jeśli były stosowane, sumaryczny czas ekstrakcji, a także rodzaj torfu, z którego korzystano.

Po ekstrakcji mieszaninę wirowano przez 10 min z prędkością 3000 obr./min. Supernatant zakwaszono do pH poniżej 2, wykorzystując w tym celu 1-molowy roztwór kwasu siarkowego(VI). Całość pozostawiono do następnego dnia w lodówce w celu oddzielenia kwasów huminowych od fulwowych.

Tabela 1. Warunki prowadzenia procesu ekstrakcji kwasów fulwowych z torfu

Metoda	Torf	Moc UD [mW·cm ²]	Czas [min]	Numer procesu
Konwencjonalna	surowy	nie dotyczy	45	1
			135	2
	zaprawiony	nie dotyczy	45	3
			135	4
Wspomagana ultradźwiękami	surowy	200	45	5
		300	135	6
		400	135	7
	zaprawiony	200	45	8
		300	135	9
		400	135	10

Następnie zawiesinę rozdzielono grawitacyjnie na sączkach. Przesącz kwasów fulwowych poddano rozdzielowi na żywicy makroporowatej Supelite™ DAX-8 firmy Sigma-Aldrich. Próbkę o objętości 500 cm³ przepuszczono z prędkością 15 objętości złoża na minutę. Zatrzymaną frakcję hydrofobową wymyło z taką samą prędkością, stosując 500 cm³ 0,1-molowego roztworu wodorotlenku sodu. Zarówno kwasy fulwowe, jak i ich poszczególne frakcje, otrzymane w wyniku rozdzielania z zastosowaniem żywicy, odparowano na wyparce rotacyjnej.

Analiza ilościowa

Sumaryczna zawartość kwasów fulwowych, a także ich frakcji hydrofobowej oraz hydrofilowej w stanie suchym, bezpopiołowym, określono na podstawie oznaczenia wagowego. Próbkę 100 cm³ odparowano na wirówce rotacyjnej, przeniesiono ilościowo do uprzednio wyprażonego, zważonego tygla i suszono w suszarce laboratoryjnej do uzyskania stałej masy w 105°C. Po zważeniu suchej próbki poddano ją prażeniu w temperaturze 650°C przez 5 h w piecu muflowym. Wyniki zawartości kwasów fulwowych

oraz frakcji hydrofobowej i hydrofilowej w przeliczeniu na stan suchy, bezpopiołowy wyrażono w odniesieniu do naważki surowca w stanie suchym.

Analiza jakościowa

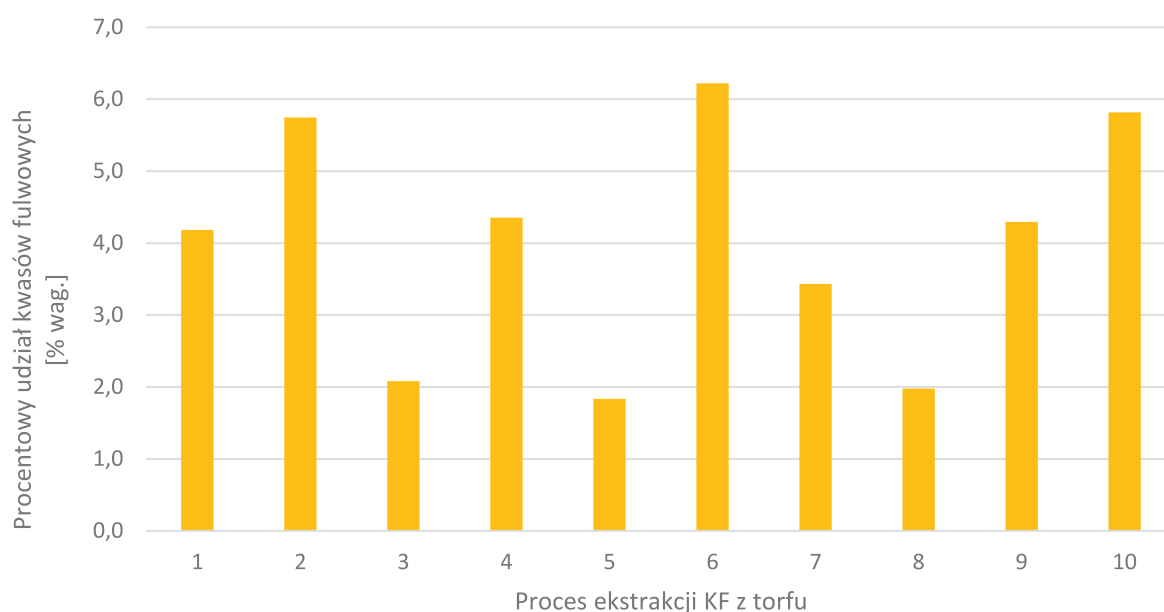
Dla wszystkich frakcji wykonano widma UV-VIS. Do 200 cm³ wody demineralizowanej dodano 1 cm³ próbki, następnie całość doprowadzono do pH ok. 7 z wykorzystaniem 0,01-molowego roztworu wodorotlenku sodu lub 0,01-molowego roztworu kwas siarkowego(VI). Całość przeniesiono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 250 cm³ i uzupełniono wodą demineralizowaną. Dla tak przygotowanych próbek wykonano pomiar absorpcji w zakresie 200–800 nm. Jako linię bazową zastosowano widmo wody demineralizowanej.

WYNIKI BADAŃ

W celu określenia możliwości pozyskiwania kwasów fulwowych (KF) z torfu z wykorzystaniem wody jako ekstrahentu przeprowadzono badania dla dwóch jego wariantów: zaprawionego i surowego. Dodatkowo sprawdzono różnice dla metody konwencjonalnej i wspomaganej ultradźwiękami. Dla tej pierwszej zastosowano dwa warianty różniące się sumarycznym czasem ekstrakcji. W procesie wspomaganym ultradźwiękami zbadano trzy warianty różniące się mocą ultradźwięków oraz sumarycznym czasem ekstrakcji. Wyniki przedstawiono na ryc. 4.

Dla metody tradycyjnej, bez względu na typ zastosowanego torfu, wraz ze wzrostem czasu ekstrakcji rośnie ilość wyekstrahowanych kwasów fulwowych. Porównując jednak wykorzystany surowiec, wykazano, że wyższą wydajność uzyskuje się dla torfu surowego.

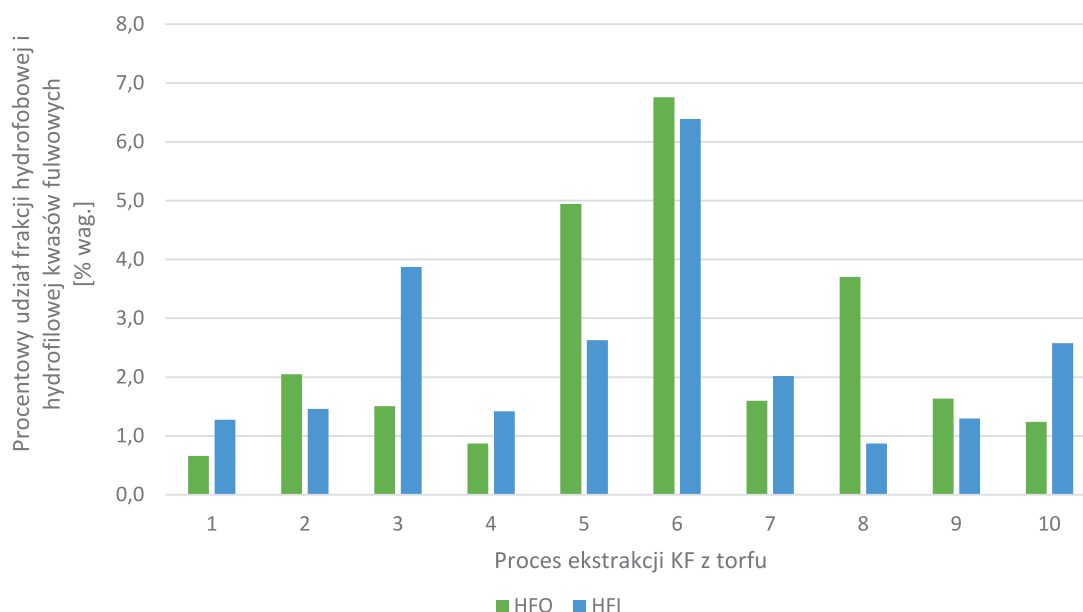
Wśród wszystkich zbadanych parametrów najkorzystniejsze dla otrzymywania kwasów fulwowych są: moc ultradźwięków wynosząca 300 mW·cm⁻² i sumaryczny czas ekstrakcji równy 135 min oraz zastosowanie jako surowca torfu bez wstępnej obróbki z wykorzystaniem roztworów kwasów mineralnych.



Ryc. 4. Ilość wyekstrahowanych kwasów fulwowych (KF) z torfu w zależności od zastosowanej metody ich ekstrakcji

Rozpatrując torf zaprawiony jako surowiec, najkorzystniejsze z punktu widzenia wydajności otrzymywania kwasów fulwowych są najostrzejsze warunki procesu – moc ultradźwięków wynosząca $400 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ i sumaryczny czas ekstrakcji równy 135 min.

Dodatkowo na ryc. 4 zauważyć można, że podczas ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami torfu zaprawionego wraz ze wzrostem mocy ultradźwięków rośnie również ilość wyekstrahowanych kwasów fulwowych.



Ryc. 5. Ilość uzyskanej frakcji hydrofobowej (HFO) i hydrofilowej (HFI) kwasów fulwowych wyekstrahowanych z torfu w zależności od zastosowanych parametrów procesu

Ilość uzyskanej w procesie rozdziału kwasów fulwowych frakcji hydrofobowej (HFO) i hydrofilowej (HFI) w zależności od warunków procesu przedstawiono na ryc. 5. Masę poszczególnych frakcji kwasów fulwowych, w przeliczeniu na stan suchy, bezpopiołowy, odniesiono do naważki surowca w stanie suchym.

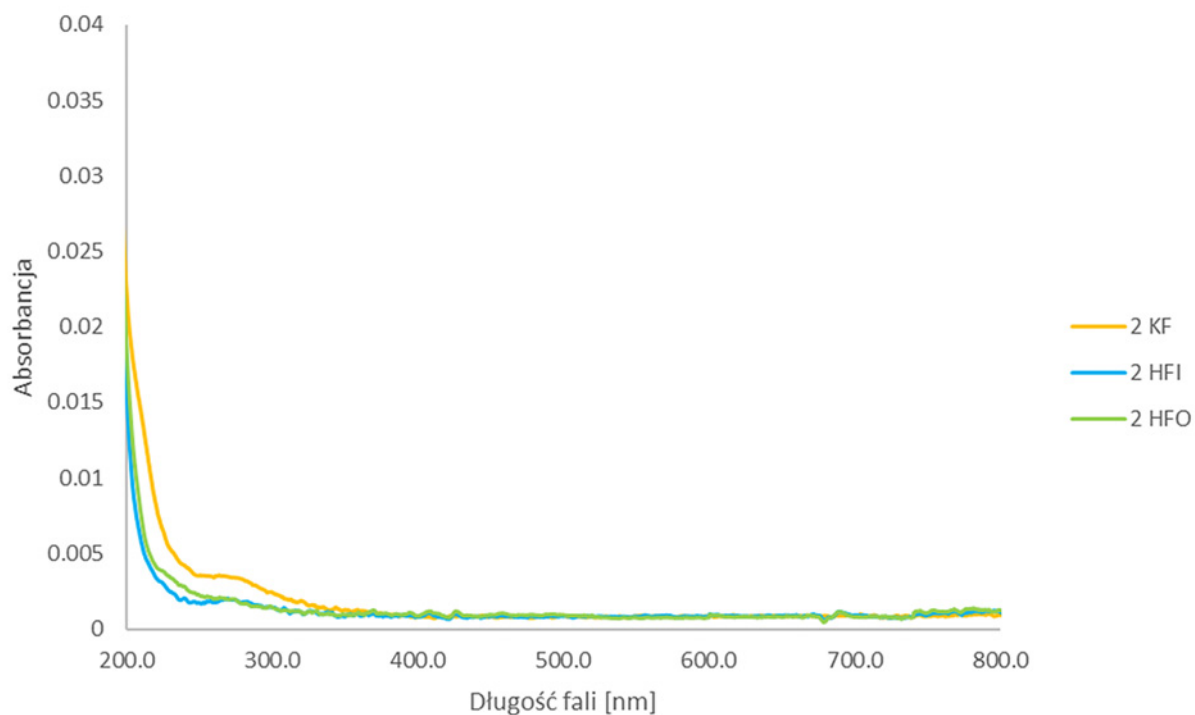
W metodzie konwencjonalnej tylko dla jednego procesu ilość frakcji hydrofobowej przeważa nad hydrofilową. Wynik ten uzyskuje się dla 135-minutowej ekstrakcji torfu surowego.

Najwyższą wydajność frakcji hydrofobowej uzyskuje się dla ekstrakcji torfu surowego wspomaganej ultradźwiękami prowadzonej z mocą $300 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ przez 135 min. Wzrost mocy ultradźwięków dla ekstrakcji torfu surowego wspomaganej ultradźwiękami ma negatywny wpływ zarówno na ilość uzyskanej frakcji hydrofobowej, jak i hydrofilowej. Zauważyć można natomiast, że dla procesów prowadzonych przy największej mocy ultradźwięków przeważać zaczyna udział frakcji hydrofilowej.

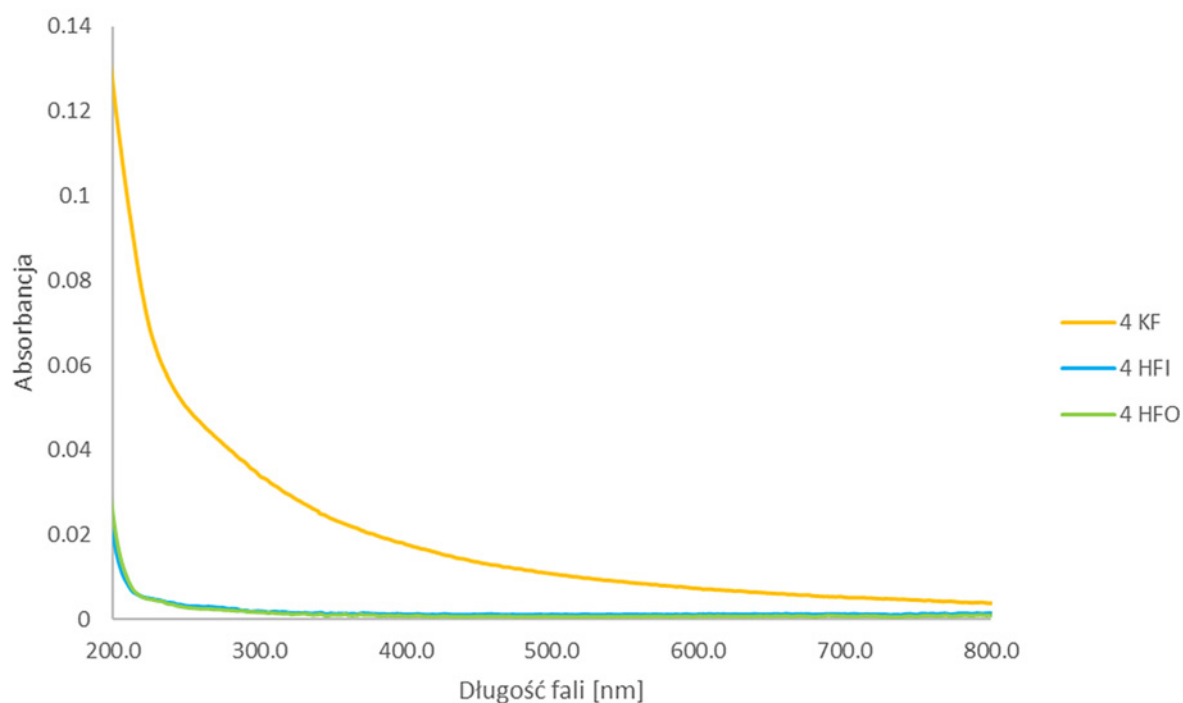
W ekstrakcji wspomaganej ultradźwiękami z torfu zaprawionego najwyższy udział frakcji hydrofobowej obserwuje się dla procesu prowadzonego w najłagodniejszych warunkach – dla mocy ultradźwięków wynoszącej $200 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ i sumarycznego czasu ekstrakcji równego 45 min. Zaostrzeniem warunków procesu udział frakcji hydrofobowej maleje, natomiast hydrofilowej wzrasta.

Na ryc. 6–8 przedstawiono widma UV-VIS wszystkich frakcji uzyskanych podczas niektórych z proponowanych procesów.

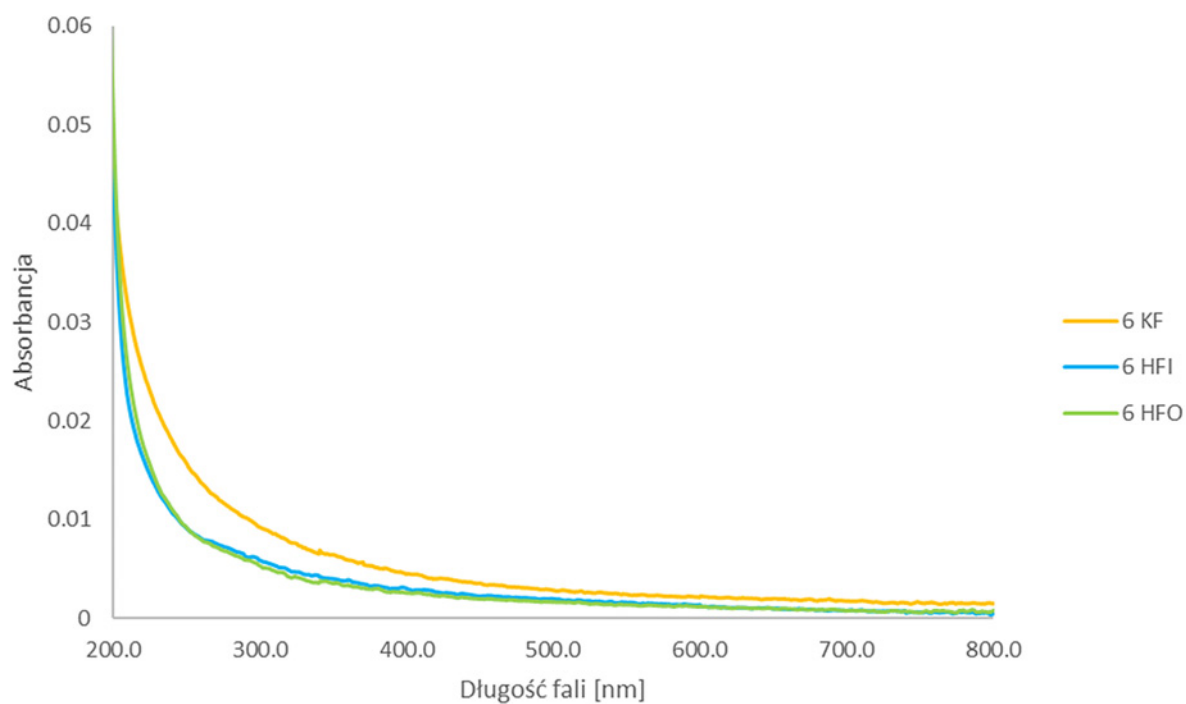
Na widmie (ryc. 6) zaobserwować można lokalne maksima absorpcji w trzech zakresach: 260–280 nm, 460–480 nm oraz 600–670 nm. Pierwsze z nich charakterystyczne jest dla ugrupowań ligninowych i chinolowych, występujących np. w substancjach organicznych znajdujących się we wczesnej



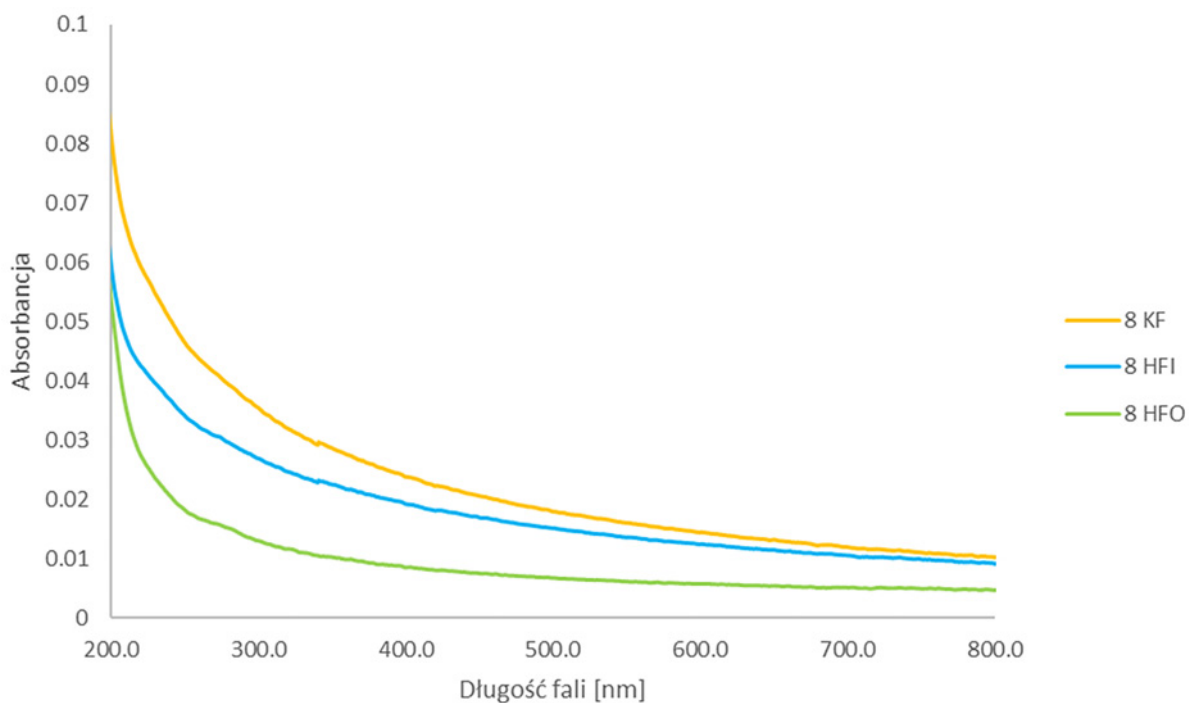
Ryc. 6. Widmo UV-VIS dla kwasów fulwowych (KF) oraz frakcji hydrofobowej (HFO) i hydrofilowej (HFI) uzyskanych w wyniku ekstrakcji konwencjonalnej z torfu surowego



Ryc. 7. Widmo UV-VIS dla kwasów fulwowych (KF) oraz frakcji hydrofobowej (HFO) i hydrofilowej (HFI) uzyskanych w wyniku ekstrakcji konwencjonalnej z torfu zaprawionego



Ryc. 8. Widmo UV-VIS dla kwasów fulwowych (KF) oraz frakcji hydrofobowej (HFO) i hydrofilowej (HFI) uzyskanych w wyniku ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami z torfu surowego



Ryc. 9. Widmo UV-VIS dla kwasów fulwowych (KF) oraz frakcji hydrofobowej (HFO) i hydrofilowej (HFI) uzyskanych w wyniku ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami z torfu zaprawionego

fazie rozkładu. Drugi zakres to przede wszystkim materia organiczna na początku procesu humifikacji. Ostatni natomiast przypisuje się najczęściej materiałowi o wysokim stopniu humifikacji z dużą ilością aromatycznych i skondensowanych grup funkcyjnych [21]. Dodatkowo widma frakcji hydrofobowej i hydrofilowej są do siebie bardzo zbliżone, co świadczyć może o braku ich jednoznacznego rozdziału.

Widmo UV-VIS dla frakcji uzyskanych w wyniku procesu przeprowadzonego w analogicznych warunkach, ale z wykorzystaniem torfu zaprawionego jako surowca (ryc. 5), znacząco różni się od tego dla torfu surowego (ryc. 6). Nie występują na nim lokalne maksima absorpcji w przedstawionych uprzednio zakresach, a widma dla frakcji hydrofobowej i hydrofilowej pokrywają się w całym zakresie. Może to świadczyć o utracie wszystkich niskocząsteczkowych kwasów fulwowych w etapie zaprawiania torfu. Świadczy to o braku możliwości pozyskania tej frakcji z surowca, który przed właściwą ekstrakcją został poddany wstępnej obróbce.

Widmo frakcji uzyskanych w procesie ekstrakcji wspomaganiej ultradźwiękami torfu surowego przedstawiono na ryc. 8. Zaobserwować na nim można lokalne maksima absorpcji w zakresach 460–480 nm oraz 600–670 nm, choć są one znacznie mniej widoczne niż dla analogicznego procesu konwencjonalnego (ryc. 6).

Ponownie zaobserwować można, że widmo UV-VIS (ryc. 9) dla próbek wyekstrahowanych z torfu zaprawionego, tym razem w procesie wspomaganym ultradźwiękami, pozbawione jest lokalnych maksimów absorpcji w regionach charakterystycznych dla substancji humusowych. Może to świadczyć o niekorzystnym wpływie procesu zaprawiania torfu na proces, w którym ekstrahentem jest woda.

Ekstrakcja kwasów fulwowych z wykorzystaniem wody jako ekstrahentu była przedmiotem kilku opracowań. Vandecar i Vandecar [22] proponują pozyskiwanie kwasów humusowych na drodze wymywania ich z materiału pierwotnego roztworem kwasów fulwowych. Roztwór ten można, według autorów, uzyskać na dwa sposoby – wykorzystując gotowe i dostępne na rynku preparaty lub ekstrahując je wodą z materiału roślinnego, węgla brunatnego lub kamiennego albo skał humusowych. Proces trwa od 24 h do 21 dni. Uzyskanego w ten sposób wodnego ekstraktu nie poddaje się żadnym dodatkowym operacjom rozdziału czy oczyszczania. Cały proces prowadzi się w celu uzyskania produktów mogących stanowić składniki suplementów diety lub innych produktów przeznaczonych do spożycia przez ludzi.

Karr i in. [23] natomiast proponują ekstrakcję kwasów fulwowych z torfu, leonardyów, kompostu i węgla brunatnego do zastosowania w rolnictwie i ogrodnictwie. Ekstrahentem w zaproponowanym procesie również jest woda. Autorzy proponują zastosowanie mikroorganizmów w celu utlenienia nieutlenionych składników organicznych zawartych w materiale wyjściowym. Postulują również wykorzystanie fosforanów w celu wytrącenia zawartych w ekstrakcie jonów żelaza i aluminium. Przeprowadza się również filtrację, ultrafiltrację i nanofiltrację, w wyniku których uzyskuje się frakcje o różnym rozmiarze cząsteczkowym, co służy za kryterium rozdziału na huminy, kwasy huminowe i kwasy fulwowe.

McMahon [24] proponuje proces pozyskiwania kwasów fulwowych połączony ze wzbogacaniem ekstraktu o wapń i magnez. Ekstrakcja polegałaby na wymieszaniu surowca z wodą, przy czym do podwyższenia pH użyto by wodorotlenku wapnia i/lub magnezu. Gdy pH samoistnie obniży się do 6–7, należy dokonać rozdziału części stałej (odpad) i ekstraktu, który stanowi produkt bezpieczny dla ludzi i zwierząt i dodatkowo wzbogacony w ważne dla zdrowia pierwiastki.

Aby przyspieszyć proces, zaproponowano zastosowanie wspomaganie ekstrakcji ultradźwiękami. Moreda-Piñero i in. [25] oraz Mecozzi i in. [26] pozyskiwali substancje humusowe z osadów morskich, wykorzystując ten rodzaj ekstrakcji. Udowodnili oni, że zastosowanie metody wspomaganie działaniem ultradźwięków pozwala na znaczne skrócenie czasu ekstrakcji oraz zwiększenie wydajności przy odpowiednim doborze parametrów.

Ekstrakcja kwasów fulwowych wodą jest możliwa. Jednak w doniesieniach literaturowych brak jest informacji o stosowaniu w tym procesie podziału kwasów fulwowych ze względu na ich polarność,

co umożliwiłoby usunięcie rozpuszczalnych substancji organicznych znajdujących się w tej frakcji. Wprowadzenie do procesu pozyskiwania kwasów humusowych dodatkowej operacji, związanej z rozdziałem frakcji fulwowej, stanowi rozszerzenie znanych już metod ekstrakcji z wykorzystaniem wody. Tym samym możliwe jest otrzymanie produktów zawierających w głównej mierze niskocząsteczkową frakcję kwasów fulwowych, bez nadmiernej ilości dodatkowych związków organicznych, często stanowiących w tym przypadku zanieczyszczenia. Zastosowanie ekstrakcji ultradźwiękowej pozwala na uzyskanie wyższych wydajności kwasów fulwowych i frakcji hydrofobowej dla takiego samego procesu konwencjonalnego.

WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że torf stanowi dobry surowiec do pozyskiwania kwasów fulwowych w procesie wykorzystującym wodę jako ekstrahent. Etap zaprawiania torfu negatywnie wpływa natomiast zarówno na wydajność, jak i jakość uzyskiwanych kwasów. Generalnie zastąpienie metody konwencjonalnej metodą ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami wpływa na zwiększenie ilości uzyskiwanych kwasów fulwowych oraz udział w nich frakcji hydrofobowej. Istnieje jednak podejrzenie, że może prowadzić do zmiany ich struktury, a w konsekwencji właściwości uzyskiwanych produktów. Konieczne są zatem dodatkowe badania w celu oceny ich jakości. Analizując wyniki oznaczeń spektroskopowych, można wnioskować ponadto, że gdy woda stosowana jest jako ekstrahent kwasów fulwowych z torfu przy założonych parametrach procesu, zastosowanie żywicy DAX-8 nie pozwala na jednoznaczny rozdział frakcji.

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

LITERATURA

- [1] Kiran P., Hemant P. Humic Acid Market Size, By Application (Agriculture, Ecological Bioremediation, Horticulture, Dietary Supplements), Industry Analysis Report, growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2021–2027. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/humic-acid-market> (dostęp: 1.05.2021).
- [2] Stevenson J.F. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. New York, Wiley & Son, 1982.
- [3] De Melo B.A., Motta F.L., Santana M.H. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Mater. Sci. Eng. C*. 2016, 62, 967–974.
- [4] Lipczyńska-Kochany E. Effect of climate change on humic substances and associated impacts on the quality of surface water and groundwater: A review. *Sci. Total Environ.* 2018, 640–641, 1548–1565.
- [5] Shah Z.H., Rehman H.M., Akhtar T., Alsamadany H., Hamooh B.T. i in. Humic substances: Determining potential molecular regulatory processes in plants. *Front. Plant Sci.* 2018, 9, 1–12.
- [6] Hayes M.H., Clapp C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Sci.* 2001, 166, 723–737.
- [7] Fuentes M., Baigorri R., González-Gaitano G., García-Mina J.M. New methodology to assess the quantity and quality of humic substances in organic materials and commercial products for agriculture. *J. Soils Sediments*. 2018, 18, 1389–1399.
- [8] Guo X., Liu H., Wu S. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. *Sci. Total Environ.* 2019, 662, 501–510.

- [9] IHSS. Isolation of IHSS Soil Fulvic and Humic Acids. <http://humic-substances.org/isolation-of-ihss-soil-fulvic-and-humic-acids/> (dostęp: 1.05.2021).
- [10] Bendicho C., De La Calle I., Pena F., Costas M., Cabaleiro N., Lavilla I. Ultrasound-assisted pretreatment of solid samples in the context of green analytical chemistry. *Trends Anal. Chem.* 2012, 31, 50–60.
- [11] Piper C., Jefferson B., Jarvis P. Development of a rapid fractionation tool for natural organic matter. Cranfield, Cranfield University, 2010.
- [12] Leenheer J.A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters environ. *Sci. Technol.* 1981, 15, 578–587.
- [13] Pertusatti J., Prado A.G. Buffer capacity of humic acid: Thermodynamic approach. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 314, 484–489.
- [14] Murbach T.S., Glávits R., Endres J.R., Clewell A.E., Hirka G. i in. A toxicological evaluation of a fulvic and humic acids preparation. *Toxicol. Rep.* 2020, 7, 1242–1254.
- [15] Yakhin O.I., Lubyantsev A.A., Yakhin I.A., Brown P.H. Biostimulants in plant science: A global perspective. *Front. Plant Sci.* 2017, 7, 1–32.
- [16] Bondareva L., Kudryasheva N. Direct and indirect detoxification effects of humic substances. *Agronomy.* 2021, 11, 198.
- [17] Trckova M., Matlova L., Hudcova H., Faldyna M., Zraly Z. i in. Peat as a feed supplement for animals: A review. *Vet. Med. (Praha).* 2005, 50, 361–377.
- [18] Stepchenko L., Dyomshyna O., Ushakova G. The impact of the humate nature feed additives on the antioxidative status of erythrocytes, liver, and muscle in chickens, hens, and gerbils. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2021, 11, 13202–13213.
- [19] Qin Y., Zhang M., Dai W., Xiang C., B. Li i in. Antidiarrhoeal mechanism study of fulvic acids based on molecular weight fractionation. *Fitoterapia.* 2019, 137, 104270.
- [20] Zhernov Y.V., Konstantinov A.I., Zhrebker A., Nikolaev E., Orlov A. i in. Antiviral activity of natural humic substances and shilajit materials against HIV-1: Relation to structure. *Environ. Res.* 2021, 193, 110312.
- [21] Zbytniewski R., Buszewski B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: Chemical and spectroscopic properties. *Bioresour. Technol.* 2005, 96, 471–478.
- [22] Vandecar C., Vandecar D. Plant and animal extracts and related methods. US 10,314,874 B2. 2011.
- [23] Karr M.C. Method for extracting fulvic acid molecules. US 2008/0216534 A1. 2008.
- [24] McMahon G. Extraction of fulvic minerals from humic substances. US 7,825,266 B1. 2010.
- [25] Moreda-Piñeiro A., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P. New trends involving the use of ultrasound energy for the extraction of humic substances from marine sediments. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 524, 97–107.
- [26] Mecozzi M., Amici M., Pietrantonio E., Romanelli G. An ultrasound assisted extraction of the available humic substance from marine sediments. *Ultrason. Sonochem.* 2002, 9, 11–18.

WPŁYW WIELOKROTNEGO SIECIOWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI AKRYLANOWYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

Karolina MOZELEWSKA¹, Piotr NIEZGODA²

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

²Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Katedra Kształtowania Środowiska

WSTĘP

Kleje na bazie akrylanów stanowią interesującą grupę klejów samoprzylepnych, należących do najczęściej stosowanych w przemyśle. Udokumentowana historia klejów sięga 3000 lat p.n.e. W 1845 r. udzielono patentu dotyczącego mieszaniny samoprzylepnej, zawierającej kauczuk naturalny oraz żywice adhezyjne. Pierwszy patent na wytwarzanie poliakrylanowych klejów samoprzylepnych przyznano w 1938 r. w USA, natomiast już w połowie lat czterdziestych pojawiły się pierwsze kleje dyspersyjne.

Klej jest substancją zdolną do trwałego łączenia powierzchni ciał stałych, które po odparowaniu rozpuszczalnika (kleje rozpuszczalnikowe), wody (kleje dyspersyjne) bądź po ochłodzeniu (kleje termotopliwe, w literaturze fachowej zwane hotmeltami) tworzą na podłożu samoprzylepną warstwę polimeru organicznego [1].

Wśród klejów samoprzylepnych, stosowanych w postaci materiałów rozpuszczalnikowych, bezrozpuszczalnikowych czy dyspersji wodnych, szczególne znaczenie zdobyły kleje poliakrylanowe ze względu na swoje znakomite właściwości. W ostatnich latach obserwuje się stały trend do wzrostu produkcji i zastosowania klejów poliakrylanowych sieciowanych strumieniem elektronów lub promieniami UV. Ze względu na niewielkie koszty produkcji i łatwo dostępną technologię obserwuje się szczególne zainteresowanie poliakrylanowymi klejami sieciowanymi promieniowaniem ultrafioletowym. Głównym kryterium stwierdzającym, czy dany rodzaj polimeru może być stosowany jako substancja wielkocząsteczkowa o właściwościach samoprzylepnych, jest jego temperatura zeszklenia. Nie każdy rodzaj polimeru nadaje się do zastosowania jako klej samoprzylepny. Do najbardziej typowych przedstawicieli związków wielkocząsteczkowych stosowanych do produkcji materiałów samoprzylepnych należy zaliczyć: kauczuk naturalny, kauczuki syntetyczne, kopolimery etylenu i kwasu akrylowego, poliwinyletery, poliuretany, polisiloksany oraz poliakrylany [2].

Właściwości użytkowe oraz jakość kleju samoprzylepnego określają takie parametry jak:

- tack,
- adhezja,
- kohezja,
- odporność na działanie wilgoci, światła i temperatury,
- skurcz.

Kleje samoprzylepne na bazie poliakrylanów charakteryzują się bardzo dobrym parametrem kleistości (tack), wysoką kohezją, adhezją, niskim skurczem oraz dobrą odpornością na działanie rozpuszczalników, wyższych temperatur oraz warunków zewnętrznych [3].

Właściwości użytkowe klejów samoprzylepnych, a tym samym ich zastosowanie, w dużej mierze zależą od rodzaju użytego do ich produkcji kleju. Mają one zdolność do natychmiastowego przylegania do różnorodnych powierzchni pod wpływem niewielkiej siły nacisku ($1\div 10$ Pa) i w trakcie krótkiego kontaktu (kilka sekund). Uzyskanie trwałego i funkcjonalnego połączenia jest możliwe dzięki spełnieniu

dwóch podstawowych warunków: osiągnięcia odpowiedniej wytrzymałości w spoinie klejowej (kohezja) oraz odpowiedniego związania spoiny klejowej z powierzchnią materiału łączonego (adhezja). Ważną właściwością klejów samoprzylepnych jest również tack, który umożliwia natychmiastowe przyleganie do powierzchni substratu pod wpływem niewielkiego nacisku, działającego przez bardzo krótki czas [1].

Najważniejsze właściwości mechaniczne klejów samoprzylepnych zależą od właściwości lepko-sprężystych danego układu (powinny znajdować się pomiędzy właściwościami charakterystycznymi dla lepkich cieczy i dla idealnych ciał sprężystych). O charakterze kleju przylepnego decyduje równowaga między adhezją a kohezją wyznaczona dla danej spoiny klejowej [2].

Materiały samoprzylepne są charakterystycznymi wielowarstwowymi układami i muszą być badane za pomocą specjalnych metod, określonych w normach. Osobnym badaniom wg norm i procedur PN i EN: ISO poddaje się również materiał wierzchni i spodni badanej spoiny klejowej [3].

Określanie metod badawczych materiałów samoprzylepnych zajmuje się FINAT, międzynarodowa organizacja zrzeszająca producentów związanych z wytwarzaniem i użytkowaniem etykiet samoprzylepnych. FINAT zaleca już aż 30 metod badawczych, a liczba ich z roku na rok stale wzrasta w wyniku rozwoju branży materiałów samoprzylepnych. Metody badawcze tej organizacji określa się literami FTM (od angielskiego terminu FINAT Test Method) oraz cyframi 1–30. Zazwyczaj klienci materiałów samoprzylepnych otrzymują dane dotyczące badań wykonanych zgodnie z FTM 1-4, FTM 8-9 i FTM 12-13. Pozostałe badania zalicza się często do tzw. badań branżowych i na ogół są one w szerokim zakresie udostępniane tylko nielicznym klientom [3, 4].

Oprócz organizacji FINAT w badaniach produktów samoprzylepnych stosuje się również normy AFERA (Association des Fabricants Européens de Rubans Auto-Adhésifs). Normy te opisują metodykę wykonywania podstawowych badań, np. kohezji: AFERA 4012, tacku: AFERA 4015 i adhezji: AFERA 4001.

W niniejszej pracy zbadano wpływ wielokrotnego usieciowania kleju na jego właściwości samoprzylepne, biorąc pod uwagę różną grubość kleju, dawkę promieniowania UV oraz rodzaj zastosowanych źródeł UV.

METODYKA BADAŃ

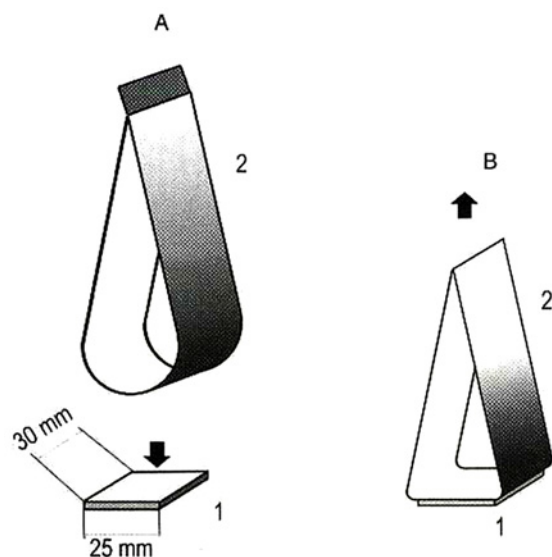
Tack

Termin „tack” nie ma właściwego odpowiednika w języku polskim. Stosuje się takie określenia jak: kleistość i lepność, ale nie oddają one w pełni istoty tej właściwości. Pojęcie tack określa zdolność kleju samoprzylepnego do tworzenia wiązania podczas krótkiego, beznaciskowego kontaktu z inną powierzchnią. Nazwany jest on również początkową adhezją. Z kolei Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ASTM) definiuje go jako siłę, która potrzebna jest do rozdzielenia sklejonych powierzchni po krótkim czasie wiązania. Inaczej mówiąc, można ją zdefiniować jako graniczną wartość adhezji, wolnej od rozpuszczalnika warstwy kleju samoprzylepnego, w odniesieniu do pola powierzchni spoiny klejowej [5, 6].

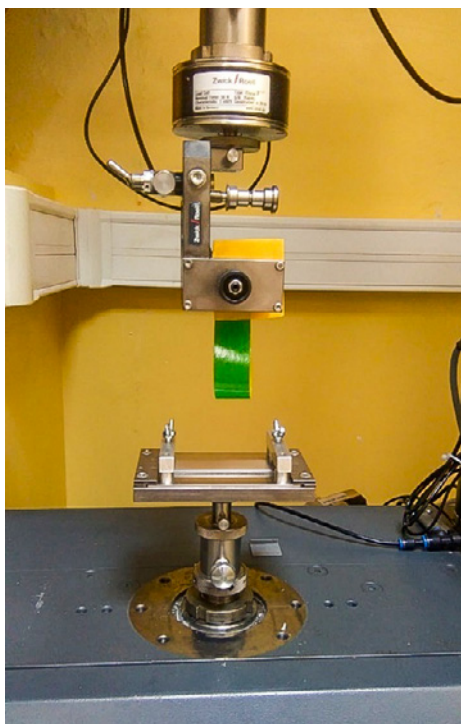
Grube i miękkie warstwy kleju mają zwykle małą kleistość, z kolei twarde i cienkie wykazują dużą kleistość. Mała wartość tej właściwości jest wynikiem natury polimeru lub niskiej adhezji po utworzeniu wiązania. Zakłada się, że zadowalający tack (lepność) kleju samoprzylepnego jest uzyskany wtedy, gdy jego kohezja jest niższa niż jego przyczepność (adhezja) [3, 6]. Jest on szczególnie ważny w przypadku produktów wymagających szybkiej aplikacji, np. etykiety i taśmy samoprzylepne.

Kleistość jest własnością subiektywną, zależną od różnych czynników, m.in. sposobu badania oraz od warunków pomiaru. Istnieje wiele metod pomiaru tej właściwości: metoda pętli, obracanej, toczącej się kulki oraz sondy. Test toczącej się kulki nie jest trudny do wykonania w laboratorium, natomiast wykazuje znaczne trudności w skali przemysłowej. Badanie wg tej metody polega na tym, że stalowa

kulka toczy się po pochylni w dół na taśmie kleju. Wynikiem pomiaru jest kleistość, odwrotnie proporcjonalna do odległości, jaką pokona kulka wzdłuż powierzchni usieciowanej warstwy kleju [6, 7]. Pomiar metodą pętli prowadzi się metodą FTM 9, zgodnie z którą bada się siłę, która jest niezbędna do rozdzielenia (z określoną prędkością) płytki o określonej powierzchni i pętli, pokrytej klejem (ryc. 1). Stosowane są płytki metalowe, szklane i z tworzywa sztucznego. Całe badanie przeprowadza się za pomocą odpowiedniej maszyny wytrzymałościowej [6, 8].



Ryc. 1. Schemat badania wg normy FINAT FTM 9
A – próbka (2) uformowana w pętlę zbliża się do pytki metalowej (1),
B – po zetknięciu próbki (2) z płytką (1) następuje oddzielenie pytki od pętli [9].



Ryc. 2. Pomiar kleistości zgodnie z normą FINAT FTM 9

Z kolei trzecia metoda pomiaru sprowadza się do zastosowania sondy, w kształcie cylindra, która zakończona jest zaokrągloną krawędzią. Jest ona stykana z klejem przez krótki czas, a podczas usuwania kleju mierzy się maksymalną siłę, która jest wartością tacku [6, 7].

Adhezja

Adhezja jest jednym z podstawowych zjawisk, które mają bardzo istotne znaczenie w technologii klejenia. Definiuje się ją jako wzajemne oddziaływanie powierzchni warstw ciał fizycznych lub faz, które pozwala na przeniesienie obciążeń pomiędzy nimi. Inaczej mówiąc, adhezja wiąże się z działaniem sił przyciągania między fazami na powierzchni styku materiałów. Jest procesem bardzo złożonym i bardzo trudnym do jednoznacznego zdefiniowania [8, 9].

Rozróżnia się zasadniczo dwa rodzaje przyczepności (adhezji):

- właściwą (adsorpcyjną, elektrostatyczną, dyfuzyjną),
- mechaniczną.

Adhezja adsorpcyjna jest spowodowana wspólnym oddziaływaniem na siebie cząsteczek różnych substancji. Może być wynikiem chemisorpcji, czyli powstania wiązań chemicznych, albo wzajemnego przyciągania cząstek, atomów lub jonów poprzez siły van der Waalsa. Teoria elektrostatyczna mówi o transferze elektronów z jednej substancji na drugą. Przyczyną tego transferu jest obecność na ich powierzchni różnych struktur elektronowych, w wyniku czego powstają siły oddziaływania elektrostatycznego. Teoria dyfuzyjna wyjaśnia przyczepność pomiędzy filmem klejowym a polimerem. Zgodnie z nią cząsteczki dwóch materiałów dyfundują między sobą, powodując różnicę potencjałów termodynamicznych. Ważne jest, żeby łańcuchy polimerowe były jak najbardziej mobilne i rozpuszczały się wzajemnie, aby mogły przez siebie przenikać. Z kolei adhezja mechaniczna, w przeciwieństwie do właściwej, nie polega na tworzeniu wiązań chemicznych ani oddziaływań van der Waalsa, ale przenikaniu kleju do podłoża. Adhezja mechaniczna wzrasta, gdy powierzchnia jest bardziej chropowata (ma wgłębienia, pory, ubytki). Jest to następstwem wnikania w pory materiału klejowego, a następnie zestalenia i zatraskiwania się w nich kleju [10–13].

Pomiar adhezji można przeprowadzić za pomocą następujących metod:

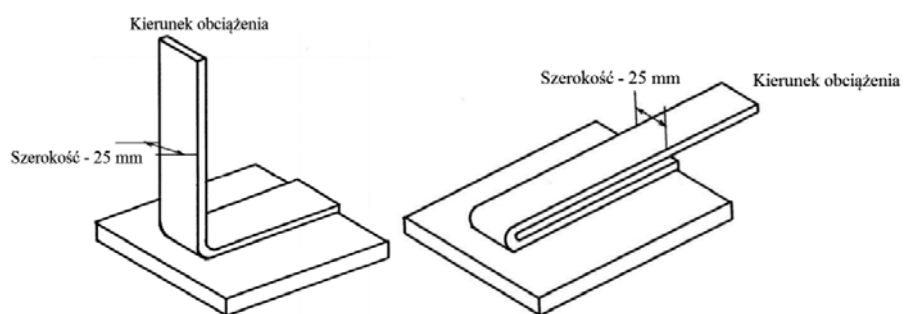
1. FINAT FTM 1 lub AFERA 4001: za ich pomocą bada się przyczepność przy odrywaniu filmu klejowego od powierzchni z prędkością 300 mm/min pod kątem 180° (ryc. 3). Wynikiem badania jest wartość siły oddzierania próbki od płytki. Materiał samoprzylepny o szerokości 25 mm i długości co najmniej 127 mm nakleja się na płytkę stalową, następnie umieszcza w szczękach maszyny wytrzymałościowej. W związku z tym, że siła przylegania do naklejonej powierzchni zwiększa się z upływem czasu, badanie wykonuje się od razu po naklejeniu, po 20 min, 1 h i 24 h. Dodatkowo niekiedy bada się adhezję po 3 dniach oraz 1 i 2 tygodniach [8, 14, 15]. Po blisko 2 tygodniach wielkość adhezji klejów samoprzylepnych stabilizuje się na wysokim, niezmiennym poziomie.
2. FINAT FTM 2: przyczepność przy odrywaniu filmu klejowego od powierzchni z prędkością 300 mm/min pod kątem 90°. Badanie polega na przyklejeniu paska części, na której umiejscowiony jest tylko film klejowy (bez nośnika) o szerokości 25 mm do metalowej płytki. Tak przyklejoną warstwę kleju dociska się lekkim naciskiem palca i umieszcza w maszynie wytrzymałościowej. Drugi koniec taśmy (nieprzyklejony do płytki) umieszcza się w ruchomych szczękach maszyny i odrywa od płytki pod kątem 90° [8] (ryc. 4).

Zjawisko tworzenia i zerwania wiązania między klejem samoprzylepnym a podłożem można podzielić na kilka etapów. Pierwszym jest adhezyjne wiązanie pod wpływem siły ściskającej, kolejnym relaksacja po usunięciu nacisku, a końcowym rozerwanie wiązania pod wpływem sił rozciągających [17].

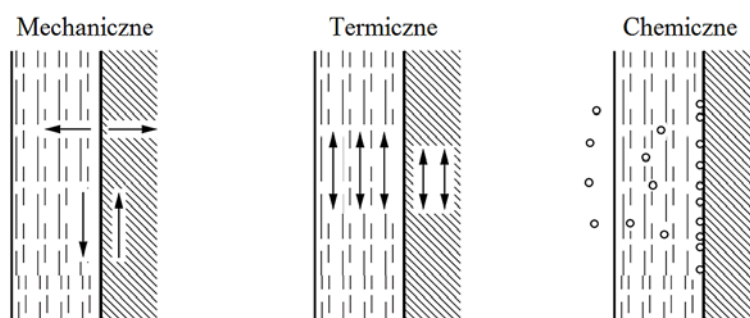
Wiązanie może rozerwać się pod wpływem kilku przyczyn (ryc. 5). Pierwszą z nich jest naprężenie mechaniczne między podłożem a klejem, np. naprężenie rozciągające oraz ścinające (rozciągające –



Ryc. 3. Pomiar kleistości zgodnie z normą FINAT FTM 1



Ryc. 4. Pomiar adhezji pod kątem 90° i 180° [16]



Ryc. 5. Rodzaje rozerwania wiązania adhezyjnego [17]

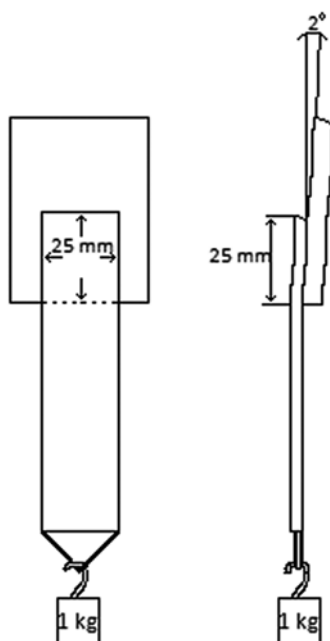
prostopadle do wiązania, ścinające – wzdłuż powierzchni styku). Kolejną przyczyną może być zmiana temperatury. Różnica współczynnika rozszerzalności kleju może spowodować duże napięcie międzyfazowe, które z kolei może być przyczyną oderwania filmu klejowego od podłoża. Rozerwanie wiązania może być również spowodowane użyciem substancji chemicznych, które mogą przenikać przez powłokę i powodować spadek przyczepności [16].

Kohezja

Zjawisko, które polega na stawianiu oporu przez ciała przy rozrywaniu ich na części, nazywa się kohezją. Jest najistotniejszą właściwością klejów samoprzylepnych, która decyduje o ich późniejszej aplikacji, ponieważ odpowiada za spójność i wytrzymałość spoiny klejowej. Na kohezję wpływają następujące elementy: rodzaj użytego monomeru i polimeru, ciężar cząsteczkowy kleju, grubość spoiny klejowej, stężenie i rodzaj związków sieciujących oraz wartość temperatury podczas badań. Grubość spoiny klejowej jest odwrotnie proporcjonalna do jej kohezji, czyli im mniejsza jest grubość warstwy samoprzylepnej kleju, tym klej charakteryzuje się większą kohezją. Właściwość ta również rośnie przy wzroście ciężaru cząsteczkowego polimeru, tzn. im większy ciężar cząsteczkowy, tym większej siły należy użyć, aby pokonać oddziaływania pomiędzy cząsteczkami. Duża wartość kohezji jest ważna dla kleju samoprzylepnego, którego zastosowaniem będą taśmy samoprzylepne o dużej wytrzymałości na obciążenie, np. dla budownictwa. Natomiast nie będzie ona kluczowym parametrem w przypadku klejów stosowanych np. do banerów reklamowych [15, 18].

Wytrzymałość wewnętrzną spoiny klejowej określa się najczęściej za pomocą dwóch następujących metod:

1. Metoda FINAT FTM 8 – wytrzymałość na ścinanie od standardowej powierzchni (ryc. 6). Polega na pomiarze czasu trwałości spoiny kleju, badanej w temperaturze pokojowej oraz w 70°C, pod obciążeniem 10 N. Aby wykonać badanie, należy nakleić pasek materiału samoprzylepnego na płytkę stalową. Powierzchnia kontaktu kleju i płytki wynosi 25 mm na 25 mm. Po upływie ok. 10 min drugi koniec paska obciąża się kilogramowym ciężarkiem. Wynikiem tego badania jest czas, po którym próbka odklei się (odpadnie) od płytki.



Ryc. 6. Badanie kohezji zgodnie z normą FINAT FTM 8



Ryc. 7. Pomiar adhezji zgodnie z normą FTM 9

2. Metoda AFERA 4012 – kohezję określa maksymalne obciążenie spoiny klejowej, która przyklejona na stalową płytkę przynajmniej w ciągu 4 h nie odpadnie od niej (ryc. 7). Podobnie jak w badaniu FTM 8 pomiar wykonuje się temperaturze pokojowej oraz w 70°C, pod maksymalnym obciążeniem od 5 N do 120 N (w temperaturze pokojowej) oraz od 1 N do 40 N (w 70°C) [13, 18, 20].

Otrzymywanie PSA

W celu otrzymania fotoreaktywnego kleju samoprzylepnego wykonano reakcję polimeryzacji wolnorodnikowej akrylanu butylu i kwasu akrylowego. Zastosowano ogólnodostępne odczynniki o czystości technicznej. Producentów oraz wzory chemiczne używanych związków przedstawiono w tabelach 1 i 2. W badaniach zastosowano 4-akryloilooksybenzofenon (ABP) jako fotoinicjator. Natomiast rolę inicjatora rodnikowego pełnił AIBN. W tabeli 3 przedstawiono skład zsyntezowanego fotoreaktywnego kleju.

Aby otrzymać klej samoprzylepny, wykonano reakcję polimeryzacji wolnorodnikowej. Proces prowadzono w reaktorze szklanym o pojemności 250 ml, zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, termoparę, układ dozujący (tj. pompa perystaltyczna Elpin+ 372A, Elpin Plus, Polska) oraz metalowe mieszadło z napędem mechanicznym (IKA Eurostar, Niemcy). Rozpuszczalnik: octan etylu z wykorzystaniem

Tabela 1. Charakterystyka monomerów i innych odczynników stosowanych do syntez

Nazwa handlowa (producent)	Wzór chemiczny
Kwas akrylowy (BASF)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$
Akrylan butylu (BASF)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$
Octan etylu (Shell, Holandia)	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$

Tabela 2. Charakterystyka monomerów i innych odczynników stosowanych do syntez

Nazwa handlowa (producent)	Wzór chemiczny
AIBN Vazo 65 (Union Carbide)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \end{array}$
ABP	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$

Tabela 3. Skład zsyntezowanego kleju samoprzylepnych na bazie poliakrylanów

Skład kompozycji			
akrylan butylu [% wag.]	kwas akrylowy [% wag.]	4-akryloiloooksybenzofenon [% wag.]	azobisisobutyronitryl [% wag.]
95,0	5,0	0,5	0,1

łazni olejowej doprowadzano do wrzenia, następnie przez 1,5 h dozowano mieszaninę monomerów wraz z inicjatorami. Proces prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, czyli ok. 77–78°C przez kolejne 3 h.

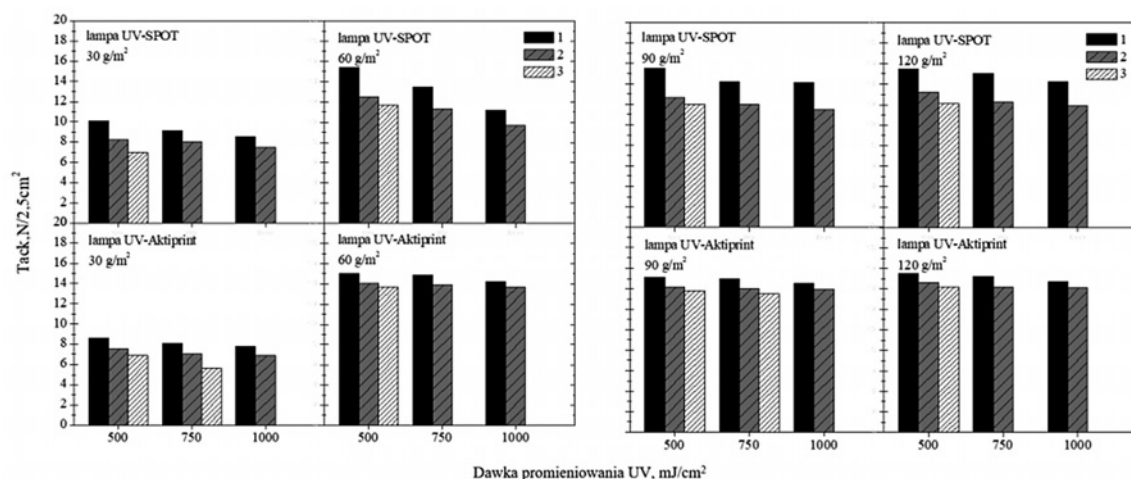
Otrzymywanie dwustronnych taśm samoprzylepnych

Otrzymany akrylanowy klej powlekano na foli poliestrowej o grubości 50 g/m² za pomocą powlekarki półautomatycznej firmy PSAT. Aby określić wpływ gramatury warstwy klejowej na właściwości samoprzylepne otrzymanych taśm, uzyskany klej powlekano w następujących gramaturach: 30 g/m², 60 g/m², 90 g/m² i 120 g/m². Następnie suszono go w suszarce laboratoryjnej przez 10 min w 110°C. Kolejnym etapem było usieciowanie filmu klejowego z wykorzystaniem promieniowania UV-C z różną dawką promieniowania w przedziale 500–1000 mJ/cm².

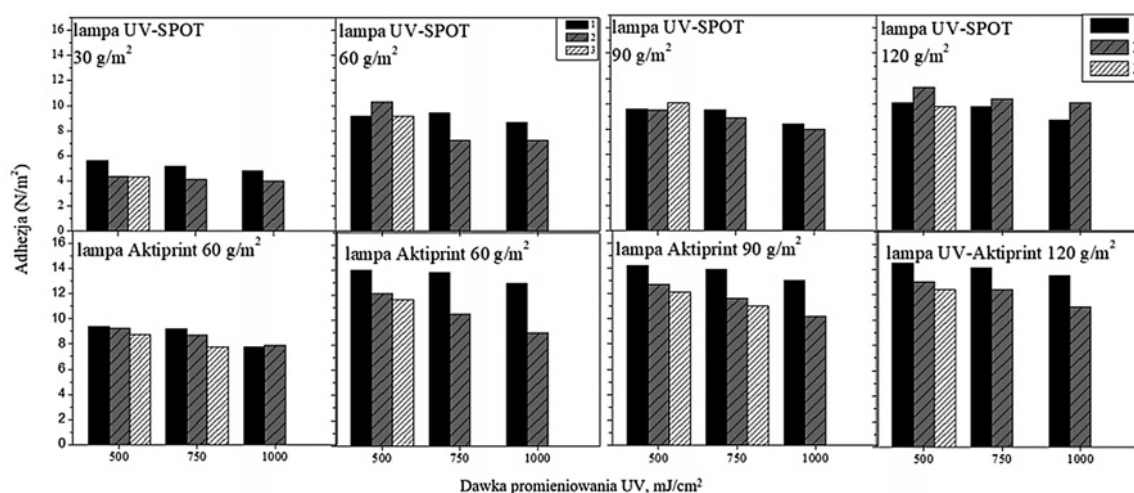
WYNIKI BADAŃ

W przedstawionej pracy zbadano wpływ różnych czynników na właściwości samoprzylepne:

1. Gramatura kleju samoprzylepnego: 30 g/m², 60 g/m², 90 g/m² i 120 g/m².
 2. Dawka promieniowania ultrafioletowego: 500 mJ/cm², 750 mJ/cm² i 1000 mJ/cm².
 3. Wielokrotność sieciowania promieniowaniem ultrafioletowym (1× dawka promieniowania, 2× dawka promieniowania, 3× dawka promieniowania).
 4. Rodzaj lampy UV: UVASPOT firmy Honle o natężeniu ok. 400 mW/cm², Aktiprint-mini-18 firmy Technigraf (Niemcy) o natężeniu ok. 1600 mW/cm². Lampa UV-Aktiprint charakteryzuje się wyższą intensywnością promieniowania w porównaniu z lampą UVASPOT. Z kolei lampa UVASPOT ma szerszy zakres emisji promieniowania i wyższą intensywność w zakresie promieniowania UV-C.
- Na ryc. 8 przedstawiono wyniki badania tacku (kleistości) otrzymanego kleju samoprzylepnego. W górnej części umieszczono wyniki dla lampy UV-SPOT, a w dolnej dla lampy UV-Aktiprint. Gramatura kleju samoprzylepnego zwiększa się od 30 g/m² do 120 g/m², od lewej do prawej, podobnie jak dawka promieniowania umieszczona na osi X (500 mJ/cm², 750 mJ/cm² i 1000 mJ/cm²). Wielokrotność sieciowania oznaczona jest różnymi wzorami słupków oraz oznaczeniami: 1 – sieciowanie jednokrotne, 2 – sieciowanie dwukrotne i 3 – sieciowanie trzykrotne. W przypadku wzrostu dawki promieniowania UV wartość



Ryc. 8. Tack fotoreaktywnego kleju samoprzylepnego w zależności od gramatury kleju samoprzylepnego, rodzaju lampy emitującej promieniowanie UV, dawki promieniowania i wielokrotności promieniowania



Ryc. 9. Adhezja fotoreaktywnego kleju samoprzylepnego w zależności od gramatury kleju samoprzylepnego, rodzaju lampy emitującej promieniowanie UV, dawki promieniowania i wielokrotności promieniowania

kleistości maleje, natomiast w przypadku wzrostu gramatury tack wzrasta. Z przedstawionych wykresów wynika również, że wielokrotne sieciowanie warstwy klejowej pod lampą powoduje spadek wartości kleistości (uzyskuje się więc wyższe wartości dla kleju sieciowanego jednokrotnie z użyciem dawki 1000 mJ/cm² w porównaniu z dwukrotnym sieciowaniem dawką 500 mJ/cm², pomimo takiej samej sumarycznej dawki promieniowania. Rodzaj użytej lampy nie wpływa znacząco na wartość kleistości.

Na ryc. 9 przedstawiono wyniki adhezji dla otrzymanego kleju samoprzylepnego w zależności od gramatury, rodzaju stosowanej lampy, dawki promieniowania i wielokrotności sieciowania. W przypadku tej właściwości zależności te są podobne, jednak można zauważyć różnicę między zastosowanymi lampami. W przypadku lampy Aktiprint wartości adhezji są wyższe niż w przypadku lampy UV-SPOT.

W tabeli 4 i 5 przedstawiono wyniki kohezji w temperaturze 20 i 70°C dla otrzymanych taśm. Wartości kohezji są wysokie, powyżej 72 h. Tylko przy najniższej dawce promieniowania w przypadku niższych gramatur obserwuje się spadek wytrzymałości wewnętrznej. Dla różnych źródeł promieniowania zauważono, że wyższe wartości przy niższych dawkach promieniowania uzyskuje się, stosując lampę UV-SPOT. Wnioskiem z przedstawionych badań jest wzrost wartości kohezji wraz ze wzrostem gramatury oraz dawki promieniowania ultrafioletowego.

Tabela 4. Kohezja fotoreaktywnego kleju samoprzylepnego w zależności od gramatury kleju samoprzylepnego (30 g/m² i 60 g/m²), rodzaju lampy emitującej promieniowanie UV, dawki promieniowania i wielokrotności sieciowania

Lampa UV	Dawka UV, mJ/cm ²	Wielokrotność sieciowania	Kohezja			
			20°C, h	70°C, h	20°C, h	70°C, h
			30 g/m ²		60 g/m ²	
UV-SPOT	500	1	72	60	72	46
		2	72	72	72	67
		3	72	72	72	72
	750	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72
	1000	1	72	72	72	72
2		72	72	72	72	
UV-Aktiprint	500	1	27	17,5	36	40,5
		2	47	14,5	65	60
		3	72	72	72	72
	750	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72
	1000	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72

Tabela 5. Kohezja fotoreaktywnego kleju samoprzylepnego w zależności od gramatury kleju samoprzylepnego (90 i 120 g/m²), rodzaju lampy emitującej promieniowanie UV, dawki promieniowania i wielokrotności sieciowania

Lampa UV	Dawka UV, mJ/cm ²	Wielokrotność sieciowania	Kohezja			
			20°C, h	70°C, h	20°C, h	70°C, h
			90 g/m ²		120 g/m ²	
UV-SPOT	500	1	72	67	72	67
		2	72	72	72	72
		3	72	72	72	72
	750	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72
	1000	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72
UV-Aktiprint	500	1	49	35	49	35
		2	72	68	72	68
		3	72	72	72	72
	750	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72
	1000	1	72	72	72	72
		2	72	72	72	72

Reasumując, wraz ze wzrostem dawki promieniowania ultrafioletowego maleje kleistość i adhezja, natomiast kohezja kleju wzrasta praktycznie niezależnie od gramatury kleju i zastosowanego źródła promieniowania. Wielokrotne usieciowanie kleju powoduje podobny efekt: wzrasta kohezja kleju, natomiast adhezja i kleistość maleją (w porównaniu z usieciowaniem jednokrotnym). Przykładowo próbka usieciowana jednokrotnie z użyciem 1000 mJ/cm² wykazuje wyższe wartości samoprzylepne niż ta sama próbka dwukrotnie usieciowana 500 mJ/cm², czyli z sumaryczną wartością 1000 mJ/cm².

Może być to spowodowane głębszym wnikaniem promieniowania w warstwę klejową w przypadku promieniowania o wyższej dawce, co skutkuje silniejszym usieciowaniem, a tym samym zwiększoną wytrzymałością wewnętrzną. W zależności od pożądanych właściwości taśmy możemy zmieniać rodzaj stosowanej lampy. Gdy potrzebujemy produktu o wyższej wartości kohezji, skuteczniejsze będzie użycie lampy o niższym natężeniu promieniowania UV (lampa UV-SPOT), natomiast gdy wymagane są wysokie wartości adhezji i tacku – zastosowanie lampy o wyższym natężeniu promieniowania (lampa UV-Aktiprint).

LITERATURA

- [1] Sobolev O., Semakov A.V., Antonov S.V., Kulichikuin V.G. Surface phenomena on a solid-liquid interface and rheology of pressure sensitivity, w: I. Benedek, M.M. Feldstein (red.), *Fundamentals of pressure sensitivity*. Boca Raton, CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [2] Benedek I. Physical basis for viscoelastic behavior of pressure-sensitive adhesives, w: *Pressure – sensitive adhesives and applications*. New York, Taylor & Francis Group, 2004.
- [3] Benedek I. Pressure-sensitive formulation in practice, w: *Pressure-sensitive design and formulation, application*. Utrecht, WSP, 2006.
- [4] Benedek I. Test methods, w: *Pressure – sensitive adhesives and applications*. New York, Taylor & Francis Group, 2004.
- [5] Czech Z., Kowalski A., Kowalczyk A., Shao L., Bai L. Tack as an undefined very important property of pressure-sensitive adhesives. *Aparat. Bad. Dydak.* 2012, 17.
- [6] Duncan B., Abbott S., Roberts R. Measurement Good Practice Guide No. 26, National Physical Laboratory, 1999.
- [7] Roberts R., Review of Methods For The Measurement of Tack, PAJ1 Report, National Physical Laboratory, 1997.
- [8] Sedlačik J., Mamiński M. Kleje i procesy klejenia. Warszawa, SGGW, 2016.
- [9] FINAT Test Methods & Equipment Comments. <http://www.adhesivetest.com/resources/docs/FinatTestMethods.pdf> (dostęp: 25.04.2021).
- [10] Żenkiewicz M. Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. Warszawa, WNT, 2000.
- [11] Żuchowska D. Polimery konstrukcyjne: wprowadzenie do technologii i stosowania. Warszawa, WNT, 2000.
- [12] Domińczuk J. Właściwości adhezyjne warstwy wierzchniej materiałów konstrukcyjnych. *Post. Nauk. Techn.* 2011, 9, 28.
- [13] Czech Z., Gracz K., Sowa D. Peel adhesion measurement of pressure-sensitive adhesives by different angles between 90 and 180° – special construction of measurement equipment. *Aparat. Bad. Dydak.* 2013, 4, 53.
- [14] Czech Z., Kowalczyk A. Fotoreaktywne termotopliwe kleje samoprzylepne na bazie poliakrylanów. *Chemik.* 2014, 68, 1, 53.
- [15] Antosik A.K. Wpływ organicznych środków sieciujących na właściwości fizyczne klejów samoprzylepnych na bazie silikonów. *J. Technol. Exploit. Mech. Eng.* 2015, 1, 96.
- [16] Hazama-ho K., Hachioji S. Water-based pressure-sensitive adhesives for screen Printing. *ThreeBond Technical News*. 1992, 38, 1–12
- [17] Zroll U. *Coatings technology handbook*. Boca Raton, CRC Press, 2005.
- [18] Spychaj T., Spychaj S. Farby i kleje wodorozcieńczalne. Warszawa, WNT, 1996.
- [19] Czech Z., Gracz K., Kowalczyk A. Coating machine for application of pressure-sensitive adhesives. *Aparat. Bad. Dydak.* 2013, 3, 239.
- [20] Antosik A.K., Czech Z. Wpływ ilości barwnika na fizyczne właściwości silikonowych klejów samoprzylepnych. *Przem. Chem.* 2015, 94, 41.

PRZESZTAŁCANIE MORFOLINY W CIECZE JONOWE Z ANIONEM HERBICYDOWYM

Tomasz RZEMIENIECKI, Daria SZYMANIAK, Marta WOJCIESZAK, Marcin WYSOCKI, Michał NIEMCZAK

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej

WSTĘP

Spośród wszystkich grup organizmów szkodliwych obecnych w uprawach chwasty stanowią przyczynę najpoważniejszych ilościowych i jakościowych strat w produkcji rolnej. Ich niekorzystne działanie polega na konkutowaniu z roślinami uprawnymi o czynniki niezbędne do życia [1], a na skalę problemu wskazuje fakt, że herbicydy są najpopularniejszym typem pestycydów – stanowią 46% sprzedawanych środków ochrony roślin [2]. Prawie wszystkie obecnie stosowane środki chwastobójcze działają wg kilku mechanizmów [3]. Najpopularniejsze są herbicydy z grupy inhibitorów EPSPS (syntazy 5-enolopirogroniano-szikimowo-3-fosforanowej), do których należy m.in. glifosat. Natomiast najpopularniejszymi herbicydami selektywnymi, czyli zdolnymi do niszczenia chwastów bez negatywnego wpływu na zboża, są związki z grupy inhibitorów ALS (syntazy acetylmleczanowej) oraz syntetyczne auksyny. Te ostatnie naśladują działanie naturalnych stymulatorów wzrostu roślin, a w wysokich stężeniach wykazują dużą aktywność biologiczną wobec roślin dwuliściennych [4]. Najpowszechniej stosowanym w Polsce herbicydem z tej grupy jest kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), szczególnie aktywny wobec takich chwastów jak komosa biała, stulicha psia lub dymnica pospolita.

Większość stosowanych w polskich uprawach herbicydów występuje w formie kwasów organicznych lub soli tychże kwasów. Oznacza to, że możliwe jest ich zastosowanie w formie soli organicznych, w których drugi anion pełniłby rolę adiuwantu bądź drugiego składnika o komplementarnej aktywności biologicznej. W większości przypadków taka transformacja związana jest z powstaniem cieczy jonowej zawierającej anion o aktywności chwastobójczej – tzw. herbicydowej cieczy jonowej (ang. *herbicidal ionic liquid*, HIL). Pierwsze związki należące do tej grupy opisano w 2011 r. [5], co zapoczątkowało intensywne badania w tej tematyce [6]. Według dotychczasowych doniesień literaturowych wprowadzenie w życie opisywanej koncepcji sprawia, że powstałe herbicydowe ciecze jonowe zachowują aktywność biologiczną użytej substancji aktywnej, a w wielu przypadkach wykazują lepsze działanie niż dostępne w handlu formy znanych herbicydów [6]. Kolejną zaletą HIL w porównaniu z formami dostępnymi w handlu jest również niższa lotność substancji aktywnej, co przekłada się na większe bezpieczeństwo osoby prowadzącej zabiegi agrotechniczne. Ponadto stosowanie środków chwastobójczych w formie cieczy jonowych ogranicza ryzyko pylenia się herbicydów i przenoszenia ich z wiatrem na sąsiednie użytki uprawne bądź tereny naturalne [7].

Istnieją różne podejścia, według których projektuje się strukturę herbicydowych cieczy jonowych. Przykładowo anion o aktywności chwastobójczej można połączyć z kationem amfifilowym w celu nadania cieczy jonowej właściwości powierzchniowoczynnych. Niskie napięcie powierzchniowe roztworów użytkowych takich herbicydów umożliwia rezygnację z zastosowania potencjalnie szkodliwych adiuwantów i uproszczenie składu formulacji [8]. Możliwe też jest wprowadzenie w roli kationu drugiej substancji aktywnej, np. fungicydu [9] lub inhibitora wzrostu roślin uprawnych [10].

Przykładowo, źródłem kationu aktywnego biologicznie może być chlorek 1,1-dimetylopiperydyniowy (mepikwat), który ogranicza wzrost zbóż i zapobiega uszkodzeniom mechanicznym spowodowanym zjawiskiem wylegania. Mepikwat można przekształcić w ciecz jonową z anionem syntetycznej auksyny i jednym długim łańcuchem alkilowym w kationie w celu wytworzenia substancji mającej

aktywność powierzchniową i herbicydową [11]. Wadą takich układów zawierających kation heterocykliczny jest jednak ich niska rozpuszczalność w wodzie, co utrudnia przygotowanie formy aplikacyjnej – zjawisko to można zniwelować, wprowadzając do kationu grupę hydroksylową [7]. W niniejszej pracy zaproponowano kolejny krok w ewolucji cieczy jonowych z kationem heterocyklicznym pochodzącym od morfoliny. Wiadomo, że czwartorzędowe sole morfoliniowe charakteryzują się ograniczoną toksycznością, dlatego też zaplanowano utworzenie szeregu homologicznego nowych cieczy jonowych z anionem pochodzącym od MCPA oraz kationem 4-alkilo-4-metylomorfoliniowym. Po opracowaniu metody syntezy zbadano podstawowe właściwości fizykochemiczne nowo otrzymanych związków.

METODYKA BADAŃ

Materiały

4-metylomorfolinę (czystość 99%), bromoetan (czystość $\geq 99\%$), 1-bromobutan (czystość 99%), 1-bromoheksan (czystość 98%), 1-bromooktan (czystość 99%), 1-bromodekan (czystość 98%), 1-bromododekan (czystość 97%), 1-bromotetradekan (czystość 97%), 1-bromoheksadekan (czystość 97%), 1-bromooktadekan (czystość $\geq 97\%$) i alkaliczną żywicę jonowymienną AmberTec™ UP550 OH zakupiono od Sigma-Aldrich. Kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (czystość 97%) został dostarczony przez PESTINOVA SA. Metanol, etanol, 2-propanol, DMSO, aceton, acetonitryl, octan etylu, chloroform, toluen, heksan i wodorotlenek sodu zostały dostarczone przez POCh SA. Reagenty i rozpuszczalniki miały wystarczająco wysoką czystość, dlatego też nie były dodatkowo oczyszczane przed użyciem. Woda demineralizowana (przewodnictwo mniejsze od $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$) została wytworzona w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Synteza

Synteza czwartorzędowych bromków 4-alkilo-4-metylomorfoliniowych

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,04 mola 4-metylomorfoliny oraz 60 cm³ acetonitrylu. Następnie rozpoczęto mieszanie układu i wkroplono 0,044 mola odpowiedniego 1-bromoalkanu. Reakcję prowadzono w temperaturze 60°C, intensywnie mieszając w czasie 12 h. Po zakończeniu procesu mieszania reakcyjną przeniesiono do rozdzielacza, po czym przemywano układ trzema porcjami heksanu (po 25 cm³) w celu odmycia nadmiaru 1-bromoalkanu. W dalszej kolejności z cięższej frakcji odparowano acetonitryl na wyparce próżniowej. W przypadku gdy gotowy bromek 4-alkilo-4-metylomorfoliniowy był nierozpuszczalny w acetonitrylu, powstały osad sączono i przemywano trzema porcjami heksanu. Otrzymany produkt stały suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 65°C w ciągu 32 h w celu usunięcia wilgoci i resztek rozpuszczalnika. Po wysuszeniu zważono bromek i oceniono wydajność jako procent teoretycznej masy produktu reakcji przy założeniu pełnego przereagowania substratów i braku strat przy wyodrębnianiu.

Synteza cieczy jonowych, metoda 1

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,015 mola odpowiedniego bromku 4-alkilo-4-metylomorfoliniowego oraz 25 cm³ metanolu. Do układu następnie dodano roztwór metanolowy zawierający równomolową ilość soli sodowej kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), otrzymanej uprzednio poprzez reakcję kwasu z wodorotlenkiem sodu w metanolu. Zawartość kolby mieszano w czasie 2 h, utrzymując temperaturę układu równą 40°C, po czym wyłączono mieszanie, schłodzono mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej i przesączono. Przesącz odparowano z użyciem wyparki próżniowej, a stałą pozostałość ługowano bezwodnym acetonem, ponownie przesączono i odparowano.

Po wysuszeniu uzyskano produkt, który poddawano dalszym analizom. Reakcję według tej metody wykonano dla bromków zawierających w łańcuchu alkilowym 10, 12, 14 lub 18 atomów węgla.

Synteza cieczy jonowych, metoda 2

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,015 mola odpowiedniego bromku 4-alkilo-4-metylomorfoliniowego oraz 25 cm³ bezwodnego etanolu. Układ następnie mieszano do rozpuszczenia substratu, po czym dodano 20 cm³ silnie alkalicznej żywicy jonowymiennej AmberTec™ UP550 OH. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej w ciągu dalszych 25 min, po czym wyłączono mieszanie i przesączono roztwór. Pozostałą na sączku żywicę dokładnie przemywano trzema porcjami etanolu po 5 cm³. W dalszej kolejności do przesączu dodano 0,015 mola kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA). Układ mieszano w temperaturze pokojowej w czasie dalszych 10 min, po czym odparowano etanol z użyciem wyparki próżniowej. Pozostałość suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 70°C w ciągu 28 h w celu usunięcia wody z substancji. Reakcję tę przeprowadzono dla wszystkich elementów szeregu homologicznego.

Analiza spektroskopowa

Struktury otrzymanych związków potwierdzono, opierając się na analizie widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (¹H NMR i ¹³C NMR). Badania wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Naukowej działającym przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Widma zarejestrowano z użyciem spektrometru Mercury 300 (Varian Inc.) o częstotliwości równej 300 MHz (dla widm protonowych) i 75 MHz (dla widm węglowych) lub spektrometru VNMR-S 400 MHz (Varian Inc.) o częstotliwościach odpowiednio 400 MHz i 100 MHz. W roli wzorca wewnętrznego użyto tetrametylosilanu (TMS), a rozpuszczalnikami, w których przeprowadzano analizy, były deuterowany dimetylosulfotlenek (DMSO-*d*₆) lub deuterowany chloroform (CDCl₃).

Niżej przedstawiono opisy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) dla cieczy jonowych z kationem 4-alkilo-4-metylomorfoliniowym i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym, uzyskanych według metody 2:

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy (10)

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 1,25 (m, 3H); 2,22 (s, 3H); 3,28 (s, 2H); 3,40 (m, 4H); 3,56 (m, 3H); 3,87 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,40 (s, 2H); 6,71 (d, *J* = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, *J* = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, *J* = 2,36 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 173,2; 155,8; 130,0; 128,5; 126,2; 124,4; 112,8; 68,3; 60,7; 59,8; 55,7; 46,9; 16,3; 10,5.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-butylo-4-metylomorfoliniowy (11)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 0,91 (t, *J* = 8,12 Hz, 3H); 1,30 (m, 2H); 1,61 (m, 2H); 2,21 (s, 3H); 3,28 (s, 2H); 3,39 (m, 5H); 3,53 (m, 2H); 3,91 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,40 (s, 2H); 6,72 (d, *J* = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, *J* = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, *J* = 2,36 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 173,2; 155,9; 130,0; 128,5; 126,1; 124,3; 112,7; 68,2; 65,1; 60,5; 59,5; 47,1; 23,8; 19,1; 16,2; 13,6.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-heksylo-4-metylomorfoliniowy (12)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 0,88 (t, *J* = 8,10 Hz, 3H); 1,28 (m, 6H); 1,62 (m, 2H); 2,22 (s, 3H); 3,29 (s, 2H); 3,39 (m, 5H); 3,53 (m, 2H); 3,90 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, *J* = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, *J* = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, *J* = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,2; 155,9; 130,0; 128,5; 126,1; 124,3; 112,7; 68,2; 65,1; 60,5; 59,5; 47,1; 31,3; 23,7; 22,5; 21,5; 16,2; 13,9.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-metylo-4-oktylomorfoliniowy (**13**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 8,07, 3H); 1,28 (m, 10H); 1,62 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,27 (s, 2H); 3,37 (m, 5H); 3,53 (m, 2H); 3,88 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, J = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, J = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, J = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,3; 155,8; 129,9; 128,5; 126,1; 124,4; 112,7; 67,9; 65,1; 60,5; 59,5; 47,1; 31,8; 29,2; 26,2; 22,5; 21,5; 16,2; 13,9.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-decylo-4-metylomorfoliniowy (**14**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 8,08, 3H); 1,28 (m, 14H); 1,62 (m, 2H); 2,25 (s, 3H); 3,27 (s, 2H); 3,37 (m, 5H); 3,53 (m, 2H); 3,88 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, J = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, J = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, J = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,3; 155,8; 129,9; 128,5; 126,1; 124,4; 112,7; 67,9; 65,1; 60,5; 59,5; 47,1; 31,8; 29,2; 29,1; 29,0; 26,2; 22,5; 21,5; 16,2; 13,9.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-dodecylo-4-metylomorfoliniowy (**15**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 8,06, 3H); 1,27 (m, 18H); 1,61 (m, 2H); 2,22 (s, 3H); 3,26 (s, 2H); 3,37 (m, 5H); 3,54 (m, 2H); 3,88 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, J = 8,32 Hz, 1H); 6,98 (dd, J = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, J = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,3; 155,8; 130,0; 128,5; 126,1; 124,3; 112,7; 68,1; 65,2; 60,5; 59,5; 47,1; 31,8; 29,5; 29,2; 29,0; 28,9; 26,2; 22,5; 21,5; 16,2; 13,9.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-metylo-4-tetradecylomorfoliniowy (**16**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 8,05, 3H); 1,27 (m, 22H); 1,61 (m, 2H); 2,22 (s, 3H); 3,26 (s, 2H); 3,37 (m, 5H); 3,53 (m, 2H); 3,88 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, J = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, J = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, J = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,3; 155,8; 130,0; 128,5; 126,1; 124,3; 112,7; 68,1; 65,2; 60,5; 59,5; 47,1; 31,8; 29,5; 29,2; 29,1; 29,0; 26,2; 22,5; 21,5; 16,2; 13,9.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-heksadecylo-4-metylomorfoliniowy (**17**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 8,06, 3H); 1,26 (m, 26H); 1,62 (m, 2H); 2,22 (s, 3H); 3,18 (s, 2H); 3,38 (m, 5H); 3,53 (m, 2H); 3,88 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, J = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, J = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, J = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 173,2; 155,8; 129,9; 128,5; 126,1; 124,4; 112,7; 68,0; 65,1; 60,5; 59,5; 47,1; 31,7; 29,4; 29,2; 29,1; 29,0; 26,2; 22,50; 21,5; 16,3; 14,0.

4-Chloro-2-metylofenoksyoctan 4-metylo-4-oktadecylomorfoliniowy (**18**)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 0,88 (t, J = 8,08, 3H); 1,26 (m, 30H); 1,62 (m, 2H); 2,15 (s, 3H); 3,16 (s, 2H); 3,38 (m, 5H); 3,59 (m, 2H); 3,88 (m, 2H); 4,01 (m, 2H); 4,39 (s, 2H); 6,71 (d, J = 8,32 Hz, 1H); 6,97 (dd, J = 2,65, 8,12 Hz, 1H); 7,03 (d, J = 2,36 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 175,1; 157,8; 130,0; 129,9; 126,9; 124,4; 111,7; 72,1; 65,1; 60,5; 59,5; 47,1; 31,8; 29,4; 29,2; 29,1; 29,0; 26,2; 22,6; 21,6; 17,0; 14,0.

Wyznaczenie temperatury topnienia

Dla czwartorzędowych bromków 4-alkilo-4-metylomorfoliniowych, które były substancjami stałymi w temperaturze 20°C, wyznaczono zakres temperatury topnienia za pomocą aparatu MP90 Melting Point System (Mettler Toledo). Umieszczone w kapilarach próbki ogrzewano, począwszy od temperatury 20°C, a szybkość ogrzewania komórki pomiarowej wynosiła 5,0°C na minutę. Wartość początkowa zakresu temperatury topnienia oznacza temperaturę, przy której w kapilarze obserwowane były pierwsze oznaki topnienia analizowanej substancji, natomiast wartość końcowa oznaczała temperaturę, przy której cała próbka uległa przemianowi w stan ciekły.

Oznaczenie zawartości substancji kationowo czynnej

Zawartość substancji kationowo czynnej dla czwartorzędowych bromków oraz cieczy jonowych zawierających podstawnik o długości co najmniej 8 atomów węgla oznaczono metodą miareczkowania dwufazowego zgodnie z normą PN-EN ISO 2871-2:2010. Metoda ta polega na miareczkowaniu badanego związku będącego surfaktantem kationowym w układzie dwufazowym wodno-chloroformowym z użyciem mianowanego roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu jako titranta. Do układu dodawano również roztwór wskaźnika mieszanego (zawierającego bromek dimidiowy oraz błękit disulfonowy) w celu wskazania punktu końcowego miareczkowania. Wyniki tak przeprowadzonej analizy są miarodajne ($\pm 2\%$) dla związków jonowych o znacznej masie molowej wykazujących powinowactwo do wody oraz zawierających kation o strukturze amfifilowej odpowiedzialny za aktywność powierzchniową.

W celu przygotowania roztworu analitu do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ odważono ok. 0,1 g badanej substancji z dokładnością do 0,0001 g. Naważkę rozpuszczono w wodzie demineralizowanej, a po wyklarowaniu roztworu dopełniono kolbę wodą do objętości nominalnej. W celu wykonania oznaczenia pobierano 10 cm³ roztworu za pomocą pipety jednomiarowej i przenoszono do kolby stożkowej, do której następnie dodawano 15 cm³ chloroformu oraz 5 cm³ roztworu wskaźnika mieszanego. Układ miareczkowano roztworem dodecylosiarczanu(VI) sodu o znanym stężeniu, intensywnie mieszając zawartość kolby po każdym dodaniu porcji titranta. Moment zmiany barwy warstwy chloroformowej z turkusowobłękitnej na szaroróżową wyznaczał punkt końcowy miareczkowania. Wykonano po 3 oznaczenia dla każdego związku, a ostateczny wynik przyjęto jako ich średnią arytmetyczną.

Procentową zawartość substancji kationowo czynnej obliczono za pomocą wzoru:

$$X = \frac{100 \cdot c \cdot V \cdot M}{10 \cdot 100 \cdot m}$$

w którym:

X – zawartość substancji kationowo czynnej [%], c – stężenie roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [mol/dm³], V – objętość roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [cm³], M – masa molowa oznaczanej substancji [g/mol], m – masa naważki oznaczanej substancji [g].

Rozpuszczalność

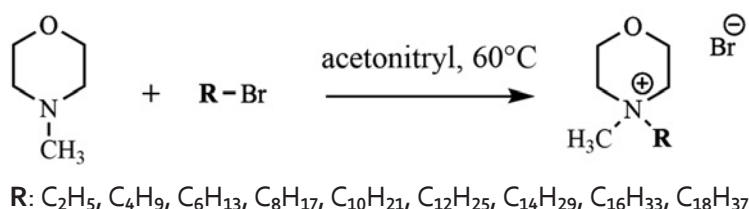
Oznaczenie rozpuszczalności uzyskanych czwartorzędowych bromków 4-alkilo-4-metylomorfoliniowych oraz cieczy jonowych z anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowym wykonano według zmodyfikowanej metody zaproponowanej przez A.I. Vogla [12]. Przedmiotem analizy była objętość danego rozpuszczalnika, w jakiej naważka 0,1 g ($\pm 0,001$ g) danego związku ulegała pełnemu rozpuszczeniu w temperaturze 25°C. Oznaczenie przeprowadzono dla wszystkich uzyskanych produktów w 10 popularnych rozpuszczalnikach o szerokim spektrum polarności, uszeregowanych w zależności od wartości wskaźnika polarności wg Snydera: woda (9,0), metanol (6,6), DMSO (6,5), acetonitryl (6,2)

aceton (5,1), 2-propanol (4,3), octan etylu (4,3), chloroform (4,1), toluen (2,3) i heksan (0,0). Należy zaznaczyć, że woda, metanol i 2-propanol są rozpuszczalnikami protonowymi. W zależności od zachowania badanego związku w danym rozpuszczalniku wynik określano na jeden z trzech sposobów: gdy związek ulegał rozpuszczeniu w objętości 1 cm³ rozpuszczalnika, określano go jako „łatwo rozpuszczalny”. W przypadku rozpuszczenia próbki w objętości 3 cm³ uznawano związek za „średnio rozpuszczalny”. Jeśli natomiast dana naważka nie ulegała rozpuszczeniu w 3 cm³ rozpuszczalnika, uznawano, że ciecz jonowa jest trudno rozpuszczalna w danym układzie.

WYNIKI BADAŃ

Synteza

Zaplanowano uzyskanie gotowych cieczy jonowych z kationami 4-alkilo-4-metylomorfoliniowymi i anionem 4-chloro-2-metylofenoksyoctowym w dwóch etapach. W pierwszym etapie dokonano syntezy źródeł kationu – bromków 4-alkilo-4-metylomorfoliniowych poprzez czwartorzędowanie 4-metylomorfoliny z użyciem szeregu homologicznego 1-bromoalkanów z łańcuchami alkilowymi zawierającymi 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 lub 18 atomów węgla. Równanie reakcji przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Czwartorzędowanie 4-metylomorfoliny 1-bromoalkanami

Powyższą reakcję prowadzono w acetonitrylu. Wybór ten podyktowany był faktem, iż rozpuszczalnik ten silnie promuje reakcje zachodzące według mechanizmu S_N2, a do takich reakcji należy reakcja amin trzeciorzędowych z halogenkami alkilowymi. W celu przyspieszenia procesu reakcję prowadzono w podwyższonej temperaturze. W przypadku reakcji prowadzonych z 1-bromoalkanami zawierającymi w podstawniku alkilowym 8 atomów węgla lub więcej zaobserwowano wytrącanie produktu z mieszaniny reakcyjnej. Wytworzony bromek mógł zatem być odsączony i oczyszczony poprzez przemycie heksanem. W pozostałych przypadkach mieszaninę poreakcyjną oczyszczano za pomocą ekstrakcji w układzie acetonitryl-heksan.

Produkty pierwszego etapu syntezy zestawiono w tabeli 1. Wszystkie bromki 4-alkilo-4-metylomorfoliniowe (**1–9**) miały postać ciała stałego i białą barwę. Ponadto związek **1** cechował się wysoką higroskopijnością. Obliczone wydajności reakcji przyjmowały wartości od 71% do 88%. Wydajność syntezy nie była związana z długością podstawnika alkilowego w strukturze kationu, a jej relatywnie niskie wartości mogły wynikać z mniejszej reaktywności użytej aminy oraz z dokładnego oczyszczania produktu w procesie przemycania heksanem. Po przełożeniu do fiolek gotowe produkty były przechowywane w eksykatorze nad bezwodnym silikażelem.

Analiza czystości była możliwa do wykonania wyłącznie dla elementów szeregu homologicznego zawierających w podstawniku alkilowym co najmniej 8 atomów węgla (związki od **4** do **9**). W pozostałych przypadkach amfifilowość uzyskanych soli była zbyt niska, by mógł być uzyskany miarodajny wynik. Po przeprowadzeniu obliczeń uzyskano wartości mieszczące się w zakresie 96–99% – oznacza to, że pomimo strat przy oczyszczaniu gotowej substancji uzyskano produkty charakteryzujące się

Tabela 1. Otrzymane bromki 4-alkilo-4-metylomorfoliniowe

Numer związku	R	Anion	Wydajność syntezy [%]	Czystość* [%]	Postać w 20°C	Temperatura topnienia [°C]
1	C ₂ H ₅	Br	80	–	ciało stałe	–**
2	C ₄ H ₉	Br	75	–	ciało stałe	179–181
3	C ₆ H ₁₃	Br	79	–	ciało stałe	148–150
4	C ₈ H ₁₇	Br	82	98	ciało stałe	169–172
5	C ₁₀ H ₂₁	Br	88	97	ciało stałe	183–186
6	C ₁₂ H ₂₅	Br	71	99	ciało stałe	203–204
7	C ₁₄ H ₂₉	Br	72	96	ciało stałe	205–207
8	C ₁₆ H ₃₃	Br	82	99	ciało stałe	201–204
9	C ₁₈ H ₃₇	Br	71	98	ciało stałe	204–206

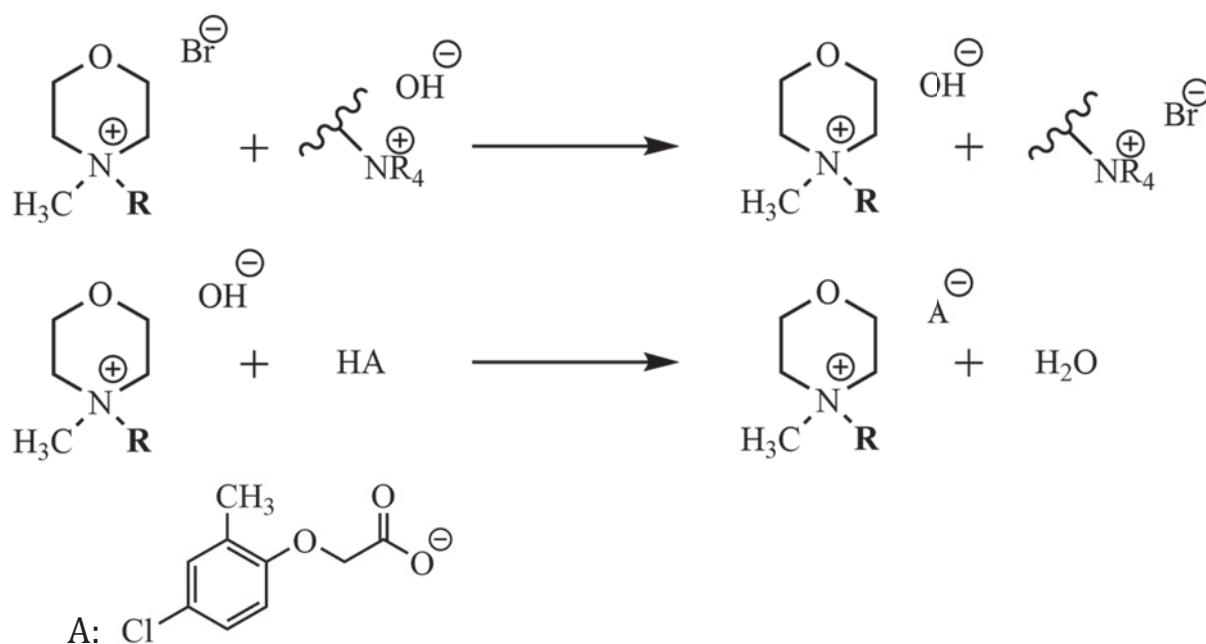
* Zawartość surfaktantu kationowego, wynik miareczkowania dwufazowego. ** Substancja silnie higroskopijna; temperatura topnienia niemożliwa do zbadania.

wysoką czystością. Czystość zakupionych substratów, sposób izolowania produktu z mieszaniny po reakcyjnej ani długość podstawnika alkilowego nie miały jednoznacznego wpływu na wynik analizy.

Dla uzyskanych bromków **2–9** zbadane również zostały zakresy temperatury topnienia. Związek **1** nie został poddany analizie ze względu na znaczną higroskopijność. Rezultaty analizy wykazały, że uzyskane produkty topiły się w temperaturach od 148–150 (**3**) do 205–207 (**7**). Należy zauważyć, że związki zawierające dłuższe podstawniki alkilowe (**6–9**) charakteryzowały się temperaturami topnienia o kilkadziesiąt stopni wyższymi w porównaniu z produktami z podstawnikiem krótszym (**2–4**). Jest to znane zjawisko wynikające z obniżenia energii sieci krystalicznej wywołanej przez wzrost sił van der Waalsa pomiędzy kationami zawierającymi długie łańcuchy alkilowe.

Uzyskane produkty **1–9** posłużyły jako źródło czwartorzędowego kationu o odpowiedniej strukturze chemicznej do syntezy cieczy jonowych z anionem herbicydowym. Podjęto próby przekształcenia ww. związków w ciecze jonowe zgodnie z dwiema metodami. W metodzie 1. w roli medium reakcyjnego wykorzystano metanol, a substratami były odpowiedni bromek 4-alkilo-4-metylomorfoliniowy oraz sól sodowa kwasu MCPA, uzyskana na drodze zobojętniania MCPA w metanolu. Docelowym rezultatem była wymiana anionu bromkowego na anion herbicydowy i wytrącenie soli nieorganicznej. Reakcję przeprowadzono dla 4 czwartorzędowych bromków: **5**, **6**, **7** i **9**, w każdym przypadku podgrzewając układ reakcyjny do 40°C i mieszając w ciągu 2 h. Po zakończeniu reakcji i schłodzeniu kolb zaobserwowano, że w żadnym z układów nie wytrącił się osad soli nieorganicznej. Mimo to przeprowadzono kolejne operacje chemiczne przewidziane w metodzie: odparowano metanol, a pozostałość ługowano bezwodnym acetonem. Po odsączeniu frakcji stałej i odparowaniu acetonu okazało się jednak, że wymiana jonowa nie zaszła zgodnie z oczekiwaniem, a stała pozostałość stanowiła niewielką (ok. 8–12% oczekiwanej masy) ilość soli sodowej MCPA. Rezultat ten oznacza, że wymiany jonowej zgodnie z metodyką klasycznej metatezy z solą alkaliczną kwasu nie można skutecznie przeprowadzić dla bromków 4-alkilo-4-metylomorfoliniowych. Konieczne było zatem opracowanie odmiennej metody syntezy założonych związków.

Reakcja wymiany jonowej według metody 2. składała się z dwóch etapów. W pierwszym bromek z grupy **1–9** przekształcano w odpowiedni wodorotlenek 4-alkilo-4-metylomorfoliniowy z użyciem silnie alkalicznej żywicy jonowymiennej zdyspergowanej w układzie reakcyjnym. Środowiskiem reakcji był etanol, co warunkowało bezpieczeństwo procesu, a sama reakcja alkalizacji trwała 25 min. Odsączoną żywicę kilkakrotnie przemywano czystym etanolem w celu odmycia potencjalnie zaadsorbowanego na polimerze wodorotlenku czwartorzędowego. W drugim etapie do przesączu dodawano MCPA w ilości stechiometrycznej, w wyniku czego w układzie powstawała woda i ciecz jonowa. Obydwa etapy syntezy przedstawiono na ryc. 2.



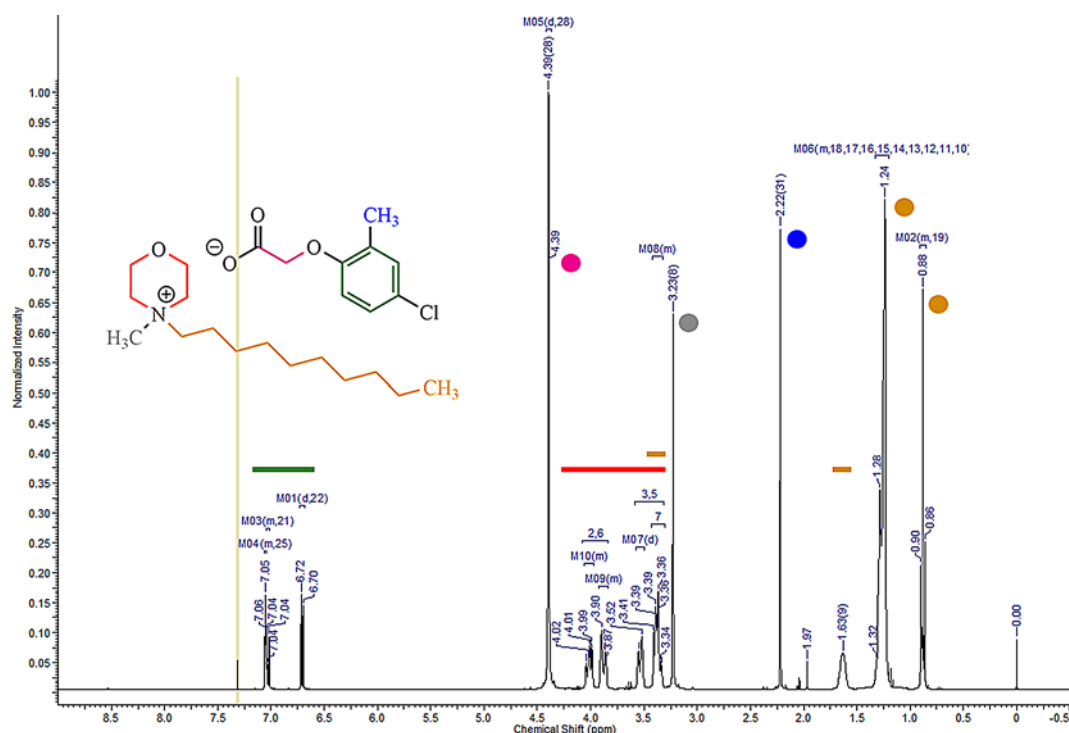
Ryc. 2. Synteza cieczy jonowych z anionem MCPA

Po wyizolowaniu z układu cieczy jonowych i ich wysuszeniu, podobnie jak bromki **1–9**, przechowywano je w eksykatorze nad silikażelem. Wykorzystanie metody polegającej na alkalizacji i zobojętnianiu bromków czwartorzędowych pozwoliło na uzyskanie założonych produktów, a ponadto sama metoda charakteryzuje się licznymi zaletami. Produkty reakcji nie są zanieczyszczone solą nieorganiczną i nie trzeba ich doczyszczać, reakcję można przeprowadzić w łagodnych warunkach i bezpiecznym, biogodnym rozpuszczalniku, a ponadto sam proces jest bardzo szybki – przeprowadzenie obydwu etapów syntezy wraz z operacjami pobocznymi trwa ok. 1 h. Otrzymane cieczy jonowe zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Otrzymane cieczy jonowe z anionem MCPA

Numer związku	R	Anion	Wydajność syntezy [%]	Czystość [%]	Postać w 20°C
10	C ₂ H ₅	MCPA	95	–	ciecz
11	C ₄ H ₉	MCPA	92	–	ciecz
12	C ₆ H ₁₃	MCPA	97	–	ciecz
13	C ₈ H ₁₇	MCPA	99	99	ciecz
14	C ₁₀ H ₂₁	MCPA	99	98	ciecz
15	C ₁₂ H ₂₅	MCPA	95	98	ciecz
16	C ₁₄ H ₂₉	MCPA	96	97	ciecz
17	C ₁₆ H ₃₃	MCPA	93	98	wosk
18	C ₁₈ H ₃₇	MCPA	94	99	wosk

Zaproponowana metoda pozwoliła na uzyskanie cieczy jonowych **10–18** z wysokimi wydajnościami sięgającymi 99%. Podobnie jak w przypadku bromków wydajności te nie były skorelowane z długością podstawnika alkilowego w strukturze kationu. Substancje o wystarczającej amfifilowości (**13–18**), które mogły być poddane miareczkowaniu dwufazowemu, charakteryzowały się wysoką czystością w zakresie 97–99%. Należy również podkreślić, że prawie wszystkie otrzymane cieczy jonowe przyjmowały w temperaturze pokojowej stan ciekły. Niemniej jednak tylko związki **10–16** miały na tyle niską lepkość, by mieć wygląd cieczy – substancje **17** i **18** miały w temperaturze 20°C postać wosków.

Ryc. 3. Widmo ^1H NMR związku **14**

Dla uzyskanych cieczy jonowych wykonano szereg eksperymentów spektroskopowych w technikach ^1H i ^{13}C NMR w celu potwierdzenia poprawności ich struktury chemicznej. Na podstawie analizy widm można było stwierdzić, że struktura uzyskanych związków jest zgodna z zaprojektowaną. Opis widm poszczególnych cieczy jonowych przedstawiono w części „Metodyka prowadzenia badań”, natomiast na ryc. 3. przedstawiono przykładowe widmo ^1H NMR cieczy jonowej **14**. Jak można zaobserwować, na widmie obecne są wszystkie sygnały pochodzące od odpowiednich atomów wodoru w kationie i anionie cieczy jonowej. Należy podkreślić, że sygnałem pochodzącym od ugrupowania metylenowego w anionie MCPA jest singlet o mniejszej intensywności przy przesunięciu 4,39 ppm. Występujący przy zbliżonym przesunięciu chemicznym intensywny singlet o większej integracji pochodzi najprawdopodobniej od incydentalnego zanieczyszczenia próbki przed analizą spektralną.

Analiza rozpuszczalności

Zarówno dla czwartorzędowych bromków amoniowych **1–9**, jak i dla cieczy jonowych **10–18** przeprowadzono analizę rozpuszczalności w wodzie i szerokim spektrum rozpuszczalników organicznych o różnej polarności w celu oszacowania ich powinowactwa do konkretnych układów. Rezultaty analiz przedstawiono w tabeli 3. Elementy szeregu homologicznego bromków 4-alkilo-4-metylomorfoliniowych **1–9** zawierające krótsze łańcuchy alkilowe wyraźnie lepiej rozpuszczały się w rozpuszczalnikach wysoce polarnych, m.in. w wodzie, metanolu, DMSO i w acetonitrylu. W wodzie dobrą rozpuszczalność wykazywały bromki **1–7**, natomiast układy **8 i 9** rozpuszczały się słabo. Analogiczną zależność zaobserwowano w przypadku analizy rozpuszczalności związków **1–9** w 2-propanolu, w którym bromki **1–7** rozpuszczały się dobrze, a **8 i 9** – średnio. Efekt ten wystąpił najprawdopodobniej ze względu na fakt, iż 2-propanol jest rozpuszczalnikiem protonowym. Wszystkie uzyskane związki łatwo rozpuszczały się w chloroformie. Niezależnie od długości łańcucha alkilowego czwartorzędowe bromki słabo rozpuszczały się w rozpuszczalnikach aprotycznych o polarności niższej niż acetonitryl: acetonie, octanie etylu, toluenie lub heksanie. Wyjątkiem od tej reguły był chloroform – wszystkie analizowane bromki 4-alkilo-4-metylo-

morfoliniowe były w nim dobrze rozpuszczalne. Dobra rozpuszczalność w chloroformie charakteryzuje wiele innych znanych cieczy jonowych [11]. Zjawisko to może być związane z powstawaniem słabego wiązania międzycząsteczkowego pomiędzy atomami chloru w rozpuszczalniku i jonami cieczy jonowej.

Tabela 3. Rozpuszczalność uzyskanych substancji w temperaturze 25°C

Numer związku	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	2-propanol	Octan etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
	9,0*	6,6	6,5	6,2	5,1	4,3	4,3	4,1	2,3	0,0
1	+	+	+	+	–	+	–	+	–	–
2	+	+	+	+	–	+	–	+	–	–
3	+	+	+	±	–	+	–	+	–	–
4	+	+	+	–	–	+	–	+	–	–
5	+	+	±	–	–	±	–	+	–	–
6	+	+	±	–	–	–	–	+	–	–
7	+	+	±	–	–	–	–	+	–	–
8	–	+	–	–	–	–	–	+	–	–
9	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–
10	+	+	+	+	+	+	–	–	–	–
11	+	+	+	+	+	+	–	+	–	–
12	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–
13	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–
14	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–
15	+	+	+	+	+	+	+	+	–	–
16	±	+	+	–	–	+	–	+	+	–
17	±	+	+	–	–	±	–	+	+	–
18	–	+	+	–	–	±	–	+	+	–

* Wskaźnik polarności wg Snydera. + dobra rozpuszczalność (>10% m/v); ± ograniczona rozpuszczalność (3,3÷10% m/v); – słaba rozpuszczalność (<3,3% m/v)

Analizę rozpuszczalności przeprowadzono także dla cieczy jonowych **10–18**. Dokonana wymiana anionu bromkowego na anion MCPA powodowała znaczne zmiany w powinowactwie do badanych rozpuszczalników. Rozpuszczalność w wodzie pozostała w dużej mierze niezmienną. Ciecze jonowe z podstawnikiem dodecylovym lub krótszym (**10–15**) rozpuszczały się w wodzie dobrze, a pozostałe – średnio (**16, 17**) lub słabo (**18**). Przede wszystkim związki zawierające podstawnik dodecylovym bądź krótszy ulegały łatwemu rozpuszczeniu we wszystkich wybranych rozpuszczalnikach z wyjątkiem toluenu i heksanu. Wymiana anionu zwiększyła powinowactwo badanych związków do rozpuszczalników aprotycznych o niższej polarności. W przeciwieństwie do odpowiednich bromków ciecze jonowe **10–15** dobrze rozpuszczały się w acetonitrylu i acetonie, a 4 związki zawierające podstawniki alkilowe o średniej długości (**12–15**) – również w octanie etylu. Co interesujące, trzy ciecze jonowe zawierające najdłuższe łańcuchy alkilowe (**16–18**) wykazywały dobrą rozpuszczalność w słabo polarnym toluenie. Siła wiązania jonowego była jednak zbyt znaczna, by którakolwiek z badanych cieczy jonowych wykazała zauważalną rozpuszczalność w analizowanym rozpuszczalniku niepolarnym – heksanie.

WNIOSKI

9 czwartorzędowych bromków pochodzących od 4-metylmorfoliny oraz 9 bazujących na nich nowych cieczy jonowych zsyntezowano według wysoce efektywnej metodyki. Wydajności pierwszego etapu były umiarkowanie wysokie, natomiast etap wymiany jonowej pozwolił na uzyskanie wydajności rzędu 92–99%. Analiza widm ^1H i ^{13}C NMR potwierdziła struktury otrzymanych związków, jak również

powodzenie obydwu etapów prowadzonego procesu. Analiza substancji kationowo czynnej zgodnie z metodą wykorzystującą miareczkowanie w układzie dwufazowym również pozwoliła na potwierdzenie, że uzyskane substancje charakteryzowały się czystością sięgającą 99%.

Badane związki były substancjami dobrze rozpuszczalnymi w wodzie oraz protonowych i wysoce polarnych rozpuszczalnikach organicznych. Wyjątkami od tej reguły były wyłącznie elementy szeregu homologicznego zawierające najdłuższe podstawniki alkilowe. Są to zatem substancje możliwe do zastosowania w formulacjach pestycydowych w postaci roztworów wodnych bądź alkoholowych. Zaobserwowano również, że wymiana anionu bromkowego na anion pochodzący od kwasu herbicydowego MCPA pozwala na znaczne polepszenie rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych o niższej polarności.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

LITERATURA

- [1] Oerke E.C. Crop losses to pests. *J. Agric. Sci.* 2006, 144, 31–43.
- [2] Balmer J.E., Morris A.D., Hung H., Jantunen L., Vorkamp K. i in. Levels and trends of current-use pesticides (CUPs) in the arctic: An updated review, 2010–2018. *Emerg. Contam.* 2019, 5, 70–88.
- [3] Benbrook C.M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. *Environ. Sci. Eur.* 2016, 28(1), 3.
- [4] Stankiewicz-Kosyl M., Synowiec A., Haliniarz M., Wenda-Piesik A., Domaradzki K. i in. Herbicide resistance and management options of *Papaver rhoeas* L. and *Centaurea cyanus* L. in Europe: A Review. *Agronomy*. 2020, 874(10).
- [5] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron*. 2011, 67, 4838–4844.
- [6] Wilms W., Woźniak-Karczewska M., Syguda A., Niemczak M., Ławniczak Ł. i in. Herbicidal ionic liquids: a promising future for old herbicides? Review on synthesis, toxicity, biodegradation, and efficacy studies. *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 10456–10488.
- [7] Pernak J., Kaczmarek D.K., Rzemieniecki T., Niemczak M., Chrzanowski Ł. i in. Dicamba-based herbicides: herbicidal ionic liquids versus commercial forms. *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 4588–4594.
- [8] Niemczak M., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Pernak J. Biodegradable herbicidal ionic liquids based on synthetic auxins and analogues of betaine. *New J. Chem.* 2017, 41, 8066–8077.
- [9] Pernak J., Markiewicz B., Zgoła-Grześkowiak A., Chrzanowski Ł., Gwiazdowski R. i in. Ionic liquids with dual pesticidal function. *RSC Adv.* 2014, 4, 39751–39754.
- [10] Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T. Herbicidal ionic liquid with dual-function. *Tetrahedron*. 2013, 69, 8132–8136.
- [11] Pernak J., Niemczak M., Materna K., Żelechowski K., Marcinkowska K. i in. Synthesis, properties and evaluation of biological activity of herbicidal ionic liquids with 4-(4-chloro-2-methylphenoxy)butanoate anion. *RSC Adv.* 2016, 6, 7330–7338.
- [12] Vogel A.I., Furniss B.S. *Preparatyka organiczna*. Warszawa, WNT, 2006.

CIECZE GŁĘBOKO EUTEKTYCZNE DO PLASTYFIKACJI SKROBI ZIEMNIACZANEJ

Dorota SKOWROŃSKA, Katarzyna WILPISZEWSKA

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

WSTĘP

Ze względu na zróżnicowane właściwości, trwałość i stosunkowo niską cenę materiały polimerowe szybko zyskały szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. W drugiej połowie XX w. można było obserwować dynamiczny wzrost światowej produkcji tworzyw sztucznych, która w 2019 r. wyniosła ok. 370 mln ton [1]. Powszechne stosowanie oraz niewłaściwe gospodarowanie odpadami z tworzyw sztucznych przyczyniły się do znacznego zanieczyszczenia nimi środowiska. Połączenie krótkiego cyklu życia produktu z dużą trwałością sprawia, że ilość składowanych odpadów rośnie lawinowo. Problem ten szczególnie widoczny jest w przypadku opakowań i produktów jednorazowego użytku, a to właśnie branża opakowań jest największym odbiorcą produkowanych na świecie tworzyw sztucznych – w 2015 r. na jej potrzeby wytworzono ponad 140 mln t materiałów polimerowych [1–3]. Na przestrzeni lat wprowadzono różne regulacje mające na celu bardziej racjonalne zarządzanie odpadami (np. na terenie Unii Europejskiej m.in. dyrektywa 94/62/WE, dyrektywa 2008/98/WE) [4, 5]. Przyczyniło się to do zwiększenia udziału tworzyw ponownie wykorzystywanych, choć w dalszym ciągu istotna część odpadów kierowana jest na składowiska. Nie rozwiązało to jednak problemu tworzyw, które nie trafiają do systemu zbiórki odpadów. Z badań wynika, że 50% odpadów zbieranych na plażach stanowią produkty jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych [6]. Wprowadzona dyrektywa 2019/904 [7] w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych odpadów z tworzyw sztucznych na środowisko wymusza wycofanie lub zastąpienie części produktów mniej obciążającymi środowisko odpowiednikami. W związku z tym poszukuje się nowych materiałów o właściwościach zbliżonych do obecnie stosowanych, ale wytwarzanych z surowców odnawialnych, które po zużyciu ulegałyby biodegradacji na nieszkodliwe substancje małocząsteczkowe.

Poszukując alternatywnych rozwiązań dla obecnie stosowanych tworzyw syntetycznych, zwrócono uwagę na polimery naturalne. Polisacharydy są najpowszechniej występującą w środowisku grupą biopolimerów, w tym dominujący udział mają celuloza, skrobia i chitozan. Trudność przetwarzania ich metodami typowymi dla tworzyw termoplastycznych znacząco ogranicza ich wykorzystywanie w przemyśle. Jest to spowodowane ich strukturą: między makrocząsteczkami i fragmentami łańcuchów licznie występują wiązania wodorowe, w wyniku czego temperatura zeszklenia polimeru jest wyższa od jego temperatury degradacji. Jednym ze sposobów modyfikacji właściwości przetwórczych jest zastosowanie plastyfikatorów [8].

Przez plastyfikację rozumie się obniżenie temperatury zeszklenia i krystaliczności polimeru w wyniku dodania substancji modyfikującej. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje plastyfikatorów: wewnętrzne – wbudowanie komonomeru bezpośrednio do łańcucha polimeru zwiększające mobilność makrocząsteczek i zewnętrzne – oddziałujące z fragmentami łańcucha. Przedstawiono kilka teorii mogących tłumaczyć mechanizm plastyfikacji. Jedna z nich zakłada, że cząsteczki plastyfikatora działają niczym smar, obniżając tarcie między sąsiadującymi cząsteczkami. Teoria żelu postuluje, że plastyfikator zakłóca oddziaływania polimer-polimer (np. wiązania wodorowe, oddziaływania van der Waalsa), co przyczynia się do zwiększenia mobilności fragmentów łańcucha. Najczęściej przyjmowana teoria opiera się na założeniu, że odpowiednio dobrane substancje małocząsteczkowe osłabiają oddziaływania

między łańcuchami, zwiększają przestrzeń między makrocząsteczkami (wzrost objętości swobodnej), co prowadzi do wzrostu ruchliwości łańcuchów, obniżenia temperatury zeszklenia i możliwości formowania termicznego materiału. Wynika stąd, że jako plastyfikatory polisacharydów najlepiej sprawdzą się substancje o stosunkowo niewielkich cząsteczkach, o charakterze polarnym, kompatybilne z polimerem oraz wykazujące wysoką temperaturę wrzenia. Złożoność zjawisk zachodzących między polimerem a plastyfikatorem sprawia, że określenie efektywności plastyfikacji wymaga zastosowania wielu metod badawczych pośrednio określających skuteczność plastyfikacji. Do najczęściej stosowanych metod zalicza się m.in. skaningową kalorymetrię różnicową (DSC), spektroskopię w podczerwieni (FTIR), mikroskopię (również z wykorzystaniem światła spolaryzowanego), dyfraktometrię rentgenowską (XRD), badania właściwości wiskozymetrycznych oraz mechanicznych [8–10].

Skrobia jest biopolimerem powszechnie występującym w przyrodzie. Pozyskiwana jest m.in. z kukurydzy, pszenicy, ryżu, ziemniaków czy tapioki. W roślinach występuje w postaci semikrystalicznych granул zbudowanych z liniowej amylozy i rozgałęzionej (dzięki obecności wiązań α -1,6-glikozydowym) amylopektyny. W zależności od źródła pochodzenia granule różnią się od siebie m.in. wielkością, kształtem, stosunkiem zawartości amylozy do amylopektyny oraz odmianą krystaliczną (dla skrobi natywnej wyróżnia się typy A, B i C). W obecności substancji zdolnej do tworzenia wiązań wodorowych z łańcuchami skrobi (np. wody) w podwyższonej temperaturze zachodzi proces jej żelowania, który polega na zniszczeniu struktury granularnej. Proces ten przebiega w dwóch etapach. W pierwszym cząsteczki plastyfikatora wnika do wnętrza granul, co powoduje ich pęcznienie. Następnie dochodzi do topnienia krystalitów. Ze względu na dostępność i cenę surowca obserwuje się rosnące zainteresowanie tematyką plastyfikacji skrobi i metodami otrzymywania skrobi termoplastycznej (TPS). Zasadniczo można wyróżnić dwa sposoby uzyskania TPS – poprzez zastosowanie plastyfikatora lub mieszanie skrobi z innym hydrofilowym polimerem. Uzyskane materiały nie były wolne od wad – do najpoważniejszych należały wrażliwość na wilgoć i tendencja do retrogradacji (tzn. rekrytalizacji łańcuchów polisacharydowych) [11]. Poprawienie właściwości i trwałości tego typu materiałów może poszerzyć zakres potencjalnych zastosowań, w wyniku czego mogłyby stać się alternatywą dla dotychczas stosowanych tworzyw termoplastycznych. Aby było to możliwe, niezbędny jest dobór odpowiednich substancji modyfikujących właściwości fizykochemiczne.

Jednym z powszechnie stosowanych plastyfikatorów skrobi jest glicerol. Wykazuje on zdolność do tworzenia wiązań wodorowych z grupami hydroksylowymi. Podejrzewa się, że cząsteczki wody lokowane są pomiędzy łańcuchami skrobiowymi a cząsteczkami glicerolu [12]. Tak więc właściwym plastyfikatorem jest woda. Wyznaczona optymalna zawartość glicerolu to 30% wag. Tak uzyskana skrobia termoplastyczna jest jednak bardzo wrażliwa na działanie wilgoci z otoczenia, a w związku z tym nie jest materiałem o stabilnych właściwościach m.in. mechanicznych. Prowadzono również badania nad zastosowaniem mocznika w roli plastyfikatora skrobi. W tym wypadku działanie plastyfikujące uzyskiwano, gdy jego zawartość wynosiła między 10 a 20% wag., wtedy cząsteczki mocznika oddziałują z makrocząsteczkami skrobi i wodą, podobnie jak w przypadku glicerolu. Zawartość mocznika poniżej 10% wag. skutkowałą uzyskaniem materiału o kruchej strukturze, tj. efektem odwrotnym do zamierzonego – tzw. antyplastyfikacją. Powyżej zawartości 30% wag. zaobserwowano separację faz w uzyskanym materiale [8, 13]. Stosunkowo nowym pomysłem jest wykorzystanie jako czynnika plastyfikującego naturalnych ciecze głęboko eutektycznych.

Ciecze głęboko eutektyczne (ang. *deep eutectic solvent*, DES) to mieszaniny, zazwyczaj dwuskładnikowe, których temperatura topnienia jest niższa niż każdej ich składowej z osobna. Powstają w wyniku mieszania substratów (w odpowiednich stosunkach molowych) w odpowiedniej temperaturze, aż do powstania homogenicznej, klarownej cieczy. Składają się zawsze z dwóch elementów – akceptora wiązań wodorowych (ang. *hydrogen bond acceptor*, HBA) i donora wiązań wodorowych (ang. *hydrogen bond donor*, HBD). Jednym z najczęściej wykorzystywanych HBA jest chlorek choliny – znany jako wita-

mina B4 i popularnie stosowany jako dodatek do pasz. Jako HBD stosuje się m.in. poliole, aminy i kwasy karboksylowe. Ciecze głęboko eutektyczne zostały wyodrębnione jako osobna grupa rozpuszczalników spośród niskotemperaturowych cieczy jonowych (RTIL) [14]. DES są niepalne, nietłone, stabilne termicznie i chemicznie, jednak w przeciwieństwie do cieczy jonowych są znacznie tańsze, nietoksyczne i przy zastosowaniu odpowiednich substratów biodegradowalne. Szybko zyskały liczne zastosowania w chemii i biotechnologii m.in. jako rozpuszczalniki, media reakcyjne, w procesach rozdzielania i oczyszczania, elektrochemii i nanotechnologii [15]. Jedną z pierwszych opisanych w literaturze cieczy głęboko eutektycznych była zaproponowana przez Abbota mieszanina chlorku choliny z mocznikiem [16]. Często opisywanymi w literaturze układami DES wykorzystywanymi do plastyfikacji skrobi są: chlorek choliny z gliceryną (stosunek molowy 1 : 2) oraz chlorek choliny z mocznikiem (stosunek molowy 1 : 2). Abbott z zespołem wykorzystał DES na bazie chlorku choliny i mocznika do modyfikacji skrobi kukurydzianej. Uzyskaną pastę sprasował w prasie hydraulicznej w temperaturze 140°C, w wyniku czego powstały transparentne filmy o właściwościach mechanicznych porównywalnych do polimerów ropopochodnych [17]. Opisano również plastyfikację mieszaniny skrobi kukurydzianej z zeiną w obecności chlorku choliny z gliceryną lub mocznikiem. Substraty wytłoczono, a z otrzymanego granulatu wykonano na prasie hydraulicznej biopolimerowe arkusze. Otrzymane filmy wykazywały mniejszą wrażliwość na wilgoć oraz mniejszą podatność na retrogradację [18]. W innej pracy badano wpływ warunków przetwórczych na właściwości filmów TPS ze skrobi kukurydzianej i chlorku choliny z gliceryną (1 : 2) [19]. Rozpuszczanie i plastyfikacja skrobi ziemniaczanej została opisana również przez Zdanowicz, która uznała ciecze głęboko eutektyczne za tańszą, bardziej przyjazną środowisku alternatywę dla cieczy jonowych, dodatkowo niewykazującą spadku stabilności termicznej [20]. Mimo doniesień literaturowych dotyczących plastyfikacji skrobi układami DES brakuje wyjaśnienia sposobu procesu plastyfikacji.

W pracy przedstawiono wyniki plastyfikacji skrobi ziemniaczanej układem DES na bazie chlorku choliny, glicerolu i mocznika (w różnym stosunku wagowym polimeru do plastyfikatora). Dla porównania do plastyfikacji skrobi wykorzystano również samą glicerynę (G) i mocznik (U). Przeprowadzono charakterystykę właściwości fizykochemicznych układu plastykującego za pomocą technik FTIR, DSC, XRD oraz mikroskopii optycznej.

METODYKA BADAŃ

Materiały

W badaniach wykorzystano natywną skrobię ziemniaczaną (Zetpezet), chlorek choliny ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich), mocznik (Chempur) oraz glicerol (czda, Eurochem BDG Sp. z o.o.).

Otrzymanie cieczy głęboko eutektycznych

W celu wykonania cieczy głęboko eutektycznych naważono odczynniki (HBA – chlorek choliny, HBD – gliceryna lub mocznik) w stosunku molowym 1 : 2 HBA : HBD, umieszczono je w szklanych naczynkach, szczelnie zamknięto i mieszano na mieszadle magnetycznym w temperaturze 60°C do otrzymania klarownej cieczy. W wyniku tego otrzymano dwa układy: chlorek choliny : gliceryna (CCG) i chlorek choliny : mocznik (CCU).

Skrobia plastyfikowana

Sporządzono mieszaniny skrobi ziemniaczanej z różną zawartością plastyfikatora (tabela 1). Przed dalszymi badaniami przygotowane mieszaniny przechowywano przez 24 h w szczelnie zamkniętych naczyniach w temperaturze pokojowej.

Tabela 1. Wykaz sporządzonych układów skrobi z plastyfikatorem

Plastyfikator	Udział wagowy plastyfikatora					
	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	0,70
Glicerol	5G	10G	20G	30G	–	–
Mocznik	5U	10U	20U	30U	–	–
Chlorek choliny	5CC	10CC	20CC	30CC	–	–
Chlorek choliny – glicerol (1 : 2)	5CCG	10CCG	20CCG	30CCG	50CCG	70CCG
chlerek choliny – mocznik (1 : 2)	5CCU	10CCU	20CCU	30CCU	50CCU	70CCU

Spektroskopia FTIR

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

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DCS)

Do charakterystyki termicznej procesu żelowania wykorzystano skaningową kalorymetrię różnicową. Termogramy wykonano na aparacie DSC Q100 firmy TA Instrument. Naważki ok. 10 mg umieszczono w hermetycznych aluminiowych tyglach i zamykano. Pomiar prowadzono w zakresie temperatur od –80°C do 220°C z prędkością ogrzewania 10°C na minutę.

Mikroskopia optyczna

Sporządzono 5% wag. mieszaniny skrobi w dwóch cieczach głęboko eutektycznych (CCG i CCU) i glicerynie. Próbkę ogrzewano w temperaturze 140°C. Mikroskopem firmy TetraView Celestron wykonano zdjęcia próbek nieogrzewanych oraz po 30 i 60 min ogrzewania.

Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

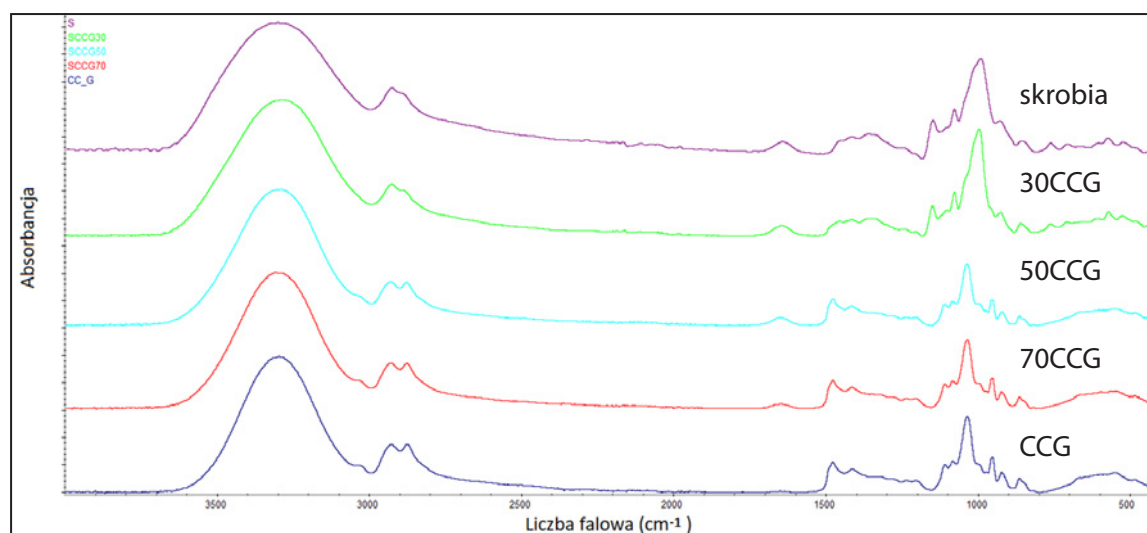
Do oceny krystaliczności wykorzystano aparat X'pertPro, PANalytical. Jako źródło stosowano CuK(α) ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

WYNIKI BADAŃ

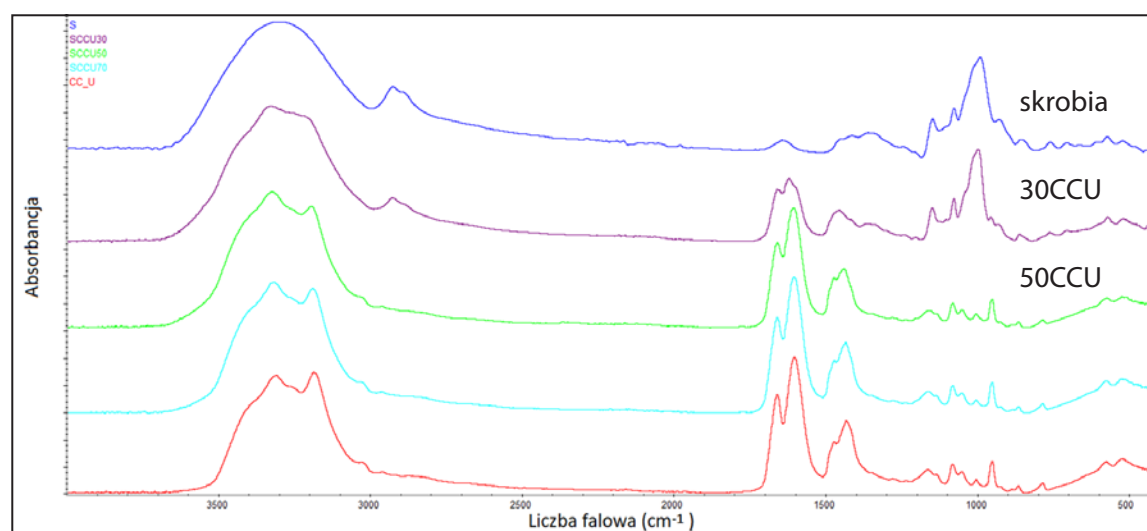
Spektroskopia FTIR

Na ryc. 1 i 2 przedstawiono widma FTIR skrobi niemodyfikowanej, mieszanin zawierających: 30%, 50% i 70% wag. plastyfikatora oraz samych plastyfikatorów, odpowiednio: CCG i CCU. Szerokie pasmo od 3500 cm⁻¹ do 3000 cm⁻¹ odpowiada grupom wodorotlenowym (obecnych w skrobi, glicerolu i chlorku choliny) i wskazuje na występowanie wiązań wodorowych. Dodatkowo w przypadku układów plastyfikowanych CCU w tym obszarze obecność charakterystycznych pasm absorpcji przypisuje się grupom aminowym, od mocznika (ryc. 2). Pasma w okolicy 2800 cm⁻¹ odpowiadają grupom C-H pochodzącymi zarówno od skrobi, jak i glicerolu. W zakresie 1700 cm⁻¹ do 1500 cm⁻¹ występują pasma odpowiadające drganiom grup karbonylowych pochodzących głównie od mocznika. Przy ok. 1050 cm⁻¹ można również zidentyfikować pasmo od drgań wiązań C-O pochodzących od skrobi oraz w mniejszym stopniu od glicerolu. Zgodnie z przewidywaniami na widmach obserwuje się zmiany intensywności pasm w zależności od zawartości plastyfikatora.

W przypadku mieszanin z CCG zmiany w widmach FTIR obejmują głównie spadek szerokości pasma 3500–3000 cm⁻¹, zwiększenie intensywności pasm 3000–2800 cm⁻¹ oraz zmniejszenie intensywności



Ryc. 1. Widma FTIR skrobi natywnej, układów zawierających odpowiednio 30%, 50% i 70% wag. CCG oraz plastyfikatora CCG



Ryc. 2. Widma FTIR skrobi natywnej, układów zawierających odpowiednio 30%, 50% i 70% wag. CCU oraz plastyfikatora CCU

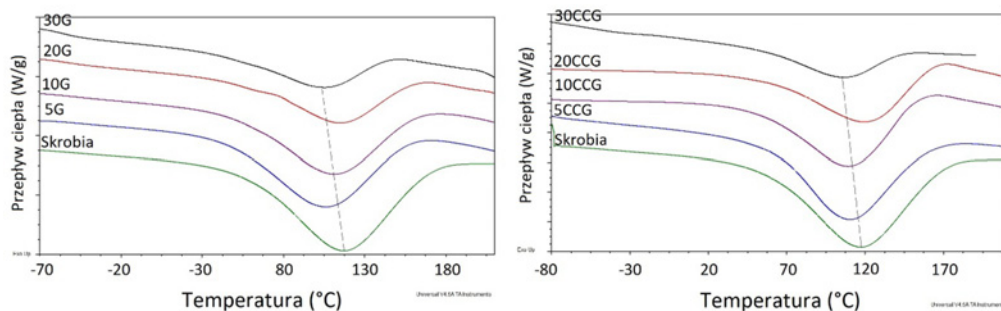
ok. 1050 cm⁻¹. W przypadku DES zawierającego mocznik największe zmiany obserwowano w intensywności pasma 1700–1500 cm⁻¹ – wynika to z obecności grupy karbonylowej oraz grup aminowych obecnych w cząsteczce mocznika, a niewystępujących w strukturze skrobi.

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

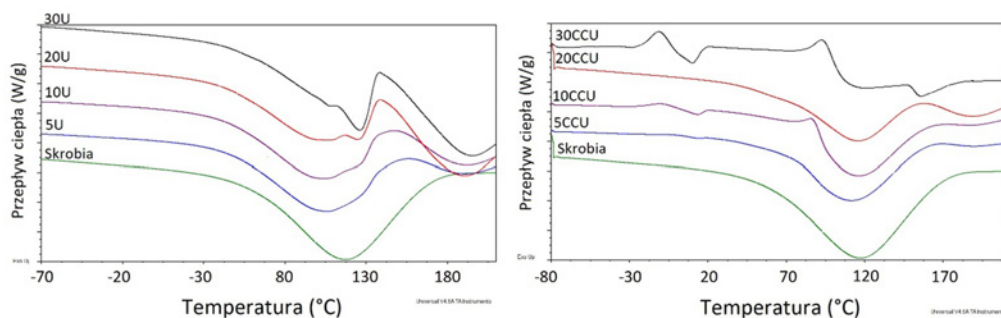
Uzyskano termogramy skrobi natywnej oraz jej mieszanin zawierających odpowiednio 5%, 10%, 20% i 30% wag. plastyfikatora, tj. glicerolu lub CCG (ryc. 3) i mocznika lub CCU (ryc. 4). W przypadku układów z glicerolem oraz z CCG uzyskano jednorodne mieszaniny, dla których wraz ze wzrostem udziału plastyfikatora można zaobserwować spadek temperatury żelowania, nawet o ok. 15°C dla układu zawierającego 30% wag. plastyfikatora (ryc. 5), oraz zmniejszenie wartości entalpii żelowania (ryc. 6). Dodatkowo dla układów z 20% wag. G lub CCG obserwuje się tzw. efekt antyplastyfikacji (tabela 2).

Tabela 2. Wartości temperatur żelowania i entalpii procesu określone metodą DSC

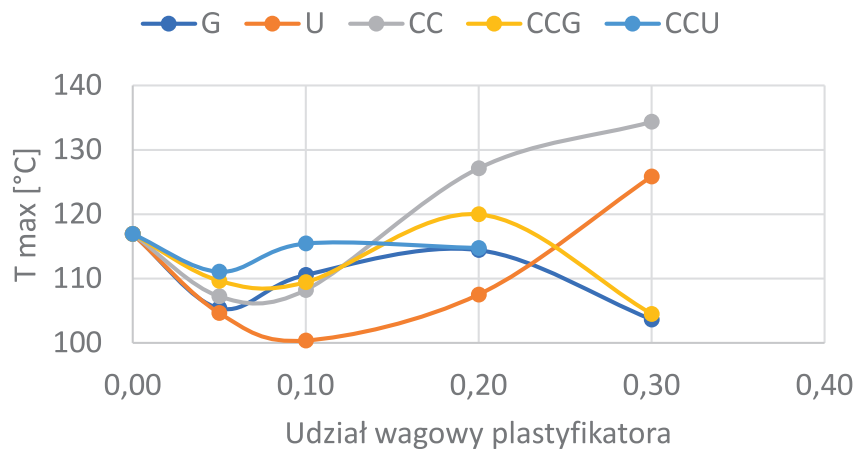
Udział wagowy plastifikatora	$T_{\text{żelowania}} [^{\circ}\text{C}]$				$\Delta H [\text{J/g}]$			
	0,05	0,10	0,20	0,3	0,05	0,10	0,20	0,30
G	105,4	110,6	114,4	103,6	202,00	185,90	112,50	83,16
U	104,6	100,4	107,5	125,9	150,20	134,00	120,10	101,01
CC	107,2	108,2	127,1	134,3	251,80	263,40	236,30	216,00
CCG	109,7	109,4	120,0	104,5	224,00	184,20	166,70	75,31
CCU	111,1	115,4	114,7	–	151,90	139,10	127,80	–



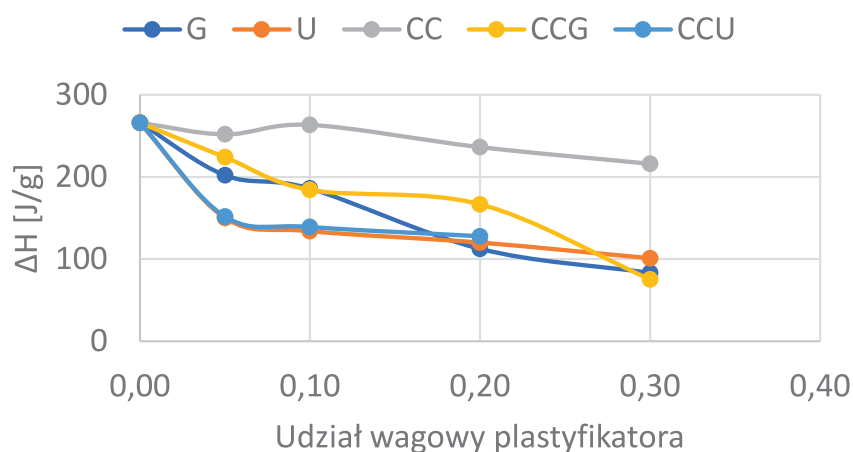
Ryc. 3. Termogramy DSC układów skrobiowych zawierających odpowiednio: 30%, 20%, 10% i 5% wag. glicerolu (po lewej) lub DES CCG (po prawej) oraz skrobi natywnej



Ryc. 4. Termogramy DSC układów skrobiowych zawierających odpowiednio: 30%, 20%, 10% i 5% wag. mocznika (po lewej) lub DES CCU (po prawej) oraz skrobi natywnej



Ryc. 5. Zależność temperatury żelowania skrobi od udziału plastifikatora

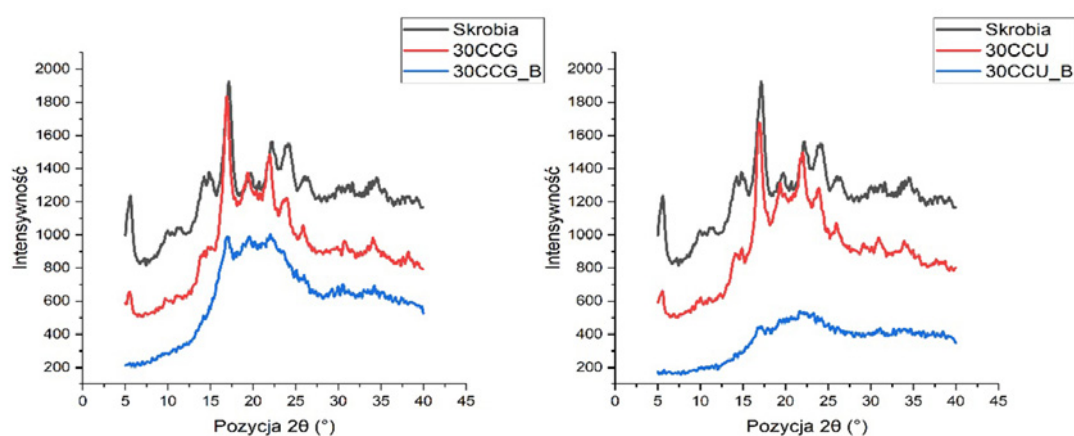


Ryc. 6. Zależność entalpii żelowania od udziału plastifikatora

Układy skrobiowe zawierające mocznik są trudniejsze w interpretacji ze względu na niestabilność termiczną tej substancji. W przypadku materiałów zawierających mocznik lub DES z jego udziałem obserwuje się najniższą temperaturę żelowania dla układów z 10% wag. plastifikatora – dalsze zwiększanie ilości plastifikatora skutkowało wzrostem temperatury żelowania.

Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

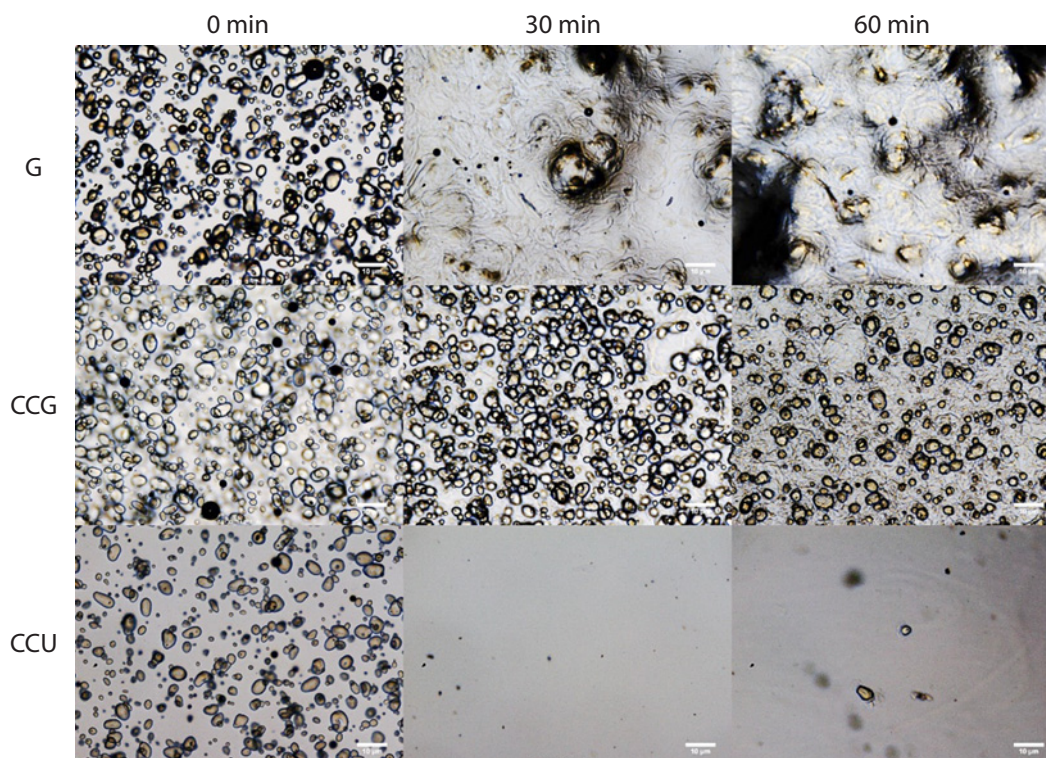
Natywna skrobia ziemniaczana wykazuje strukturę krystaliczną typu B – na dyfraktogramie zaobserwować można charakterystyczne dla tej formy sygnały przy: ok. 5°, 17°, 19°, 22°, 24° i 26° (ryc. 7). Zestawiono dyfraktogramy skrobi natywnej z dyfraktogramami mieszanin skrobi zawierających 30% plastifikatora (odpowiednio CCG i CCU). Dodatkowo uzupełniono je dyfraktogramami analogicznych układów po traktowaniu ich przez 1 h w 140°C. Jeszcze przed ogrzewaniem zarówno w CCG, jak i w CCU można było zaobserwować zmniejszenie intensywności charakterystycznych pasm – najbardziej widoczne dla sygnału przy 5°. W przypadku układów ogrzewanych obserwowane zmiany były znacznie bardziej zauważalne – dla skrobi zawierającej CCU uzyskano dyfraktogram typowy dla polimeru amorficznego. Wskazuje to na efektywne wnikanie cząsteczek tego plastifikatora do obszarów krystalicznych polisacharydu. W przypadku układu z CCG w dalszym ciągu były obserwowane sygnały świadczące o pewnym uporządkowaniu struktury, m.in. przy ok. 17°.



Ryc. 7. Dyfraktogramy XRD: czarny – skrobi, czerwony – skrobi z 30% wag. plastifikatora, niebieski – skrobi z 30% wag. plastifikatora po ogrzewaniu w 140°C, odpowiednio po lewej: plastyfikacja CCG, po prawej CCU

Mikroskopia optyczna

Na ryc. 8 przedstawiono zdjęcia zawiesin skrobi w dużym nadmiarze plastyfikatora (5% wag. polisacharydu). Na zdjęciach układów nieogrzewanych dobrze widoczne są granule skrobi. Dla układu z CCU już po 30 min ogrzewania w 140°C granul praktycznie się nie obserwuje, co wskazuje na zdolność rozpuszczania skrobi. Podobnie w przypadku układów z glicerolem, ale ze względu na jego znaczną lepkość i większe rozpraszanie światła, obraz znacząco się różni, co utrudnia porównanie. W przypadku zawiesin w CCG zmiany zaobserwowano dopiero po 60 min ogrzewania – liczba granul skrobi zmalała, jednak w dalszym ciągu obserwowano ich znaczącą liczbę.



Ryc. 8. Zdjęcia zawiesin skrobi wykonane mikroskopem optycznym przy powiększeniu 40× (skala 10 μm)

WNIOSKI

W pracy porównano efektywność plastyfikacji skrobi wobec dwóch cieczy głęboko eutektycznych: CCG i CCU. Dodatkowo porównano ją z popularnie stosowanymi plastyfikatorami skrobi, tj. glicerolem i mocznikiem. Dodatek DES skutkowało obniżeniem stopnia krystaliczności badanych układów. Najefektywniej proces ten zachodził w przypadku mieszanin skrobi z glicerolem i chlorkiem choliney z mocznikiem (CCU) – na zdjęciach mikroskopowych obserwowano niemal całkowite zniszczenie struktury granularnej polisacharydu, co potwierdziły również wyniki badań XRD. Na podstawie wyników analizy termicznej stwierdzono, że sam chlorek choliney nie wykazywał względem skrobi działania plastyfikującego. Dopiero w obecności drugiego składnika, z którym tworzył ciecz głęboko eutektyczną, zanotowano obniżenie wartości temperatury żelowania skrobi. Najniższe wartości tego parametru określono dla materiału skrobiowego zawierającego 10% wag. mocznika. Jednak jego mała stabilność termiczna przemawia na korzyść plastyfikacji za pomocą DES na bazie chlorku choliney z glicerolem, który przy zawartości 30% wag. wykazywał zbliżoną wartość temperatury żelowania.

LITERATURA

- [1] Tworzywa – Fakty 2020. Analiza produkcji, zapotrzebowania oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie. <https://www.plasticseurope.org/pl/resources/publications/4433-tworzywa-fakty-2020> (dostęp: 2.04.2021).
- [2] Ritchie H., Roser M. Plastic pollution. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> (dostęp: 12.07.2020).
- [3] The New plastics economy – rethinking the future of plastics. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics> (dostęp: 13.06.2020).
- [4] Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.
- [5] Dyrektywa 2008/98/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- [6] Plastik w oceanach: fakty, skutki oraz nowe przepisy <https://www.europarl.europa.eu/news/pl/headlines/society/20181005STO15110/plastik-w-oceanach-fakty-skutki-oraz-nowe-przepisy-ue> (dostęp: 12.06.2020).
- [7] Dyrektywa 2019/904 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie zmniejszenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko.
- [8] Zhang Y., Geng X. Principle of biopolymer plasticization, w: Y. Zhang (red.), Processing and development of polysaccharide-based biopolymers for packaging applications. Amsterdam, Elsevier, 2020.
- [9] Wypych G. Introduction, w: G. Wypych (red.), Handbook of plasticizers. ChemTec Publishing, 2017.
- [10] Wypych G. Typical methods of quality control of antistatics, in: Handbook of plasticizers. Toronto, Chem-Tec Publishing, 2017.
- [11] Carvalho A.J. Starch: Major Sources, properties and applications as thermoplastic materials, w: S. Ebnesajjad (red.), Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications. Oxford, Elsevier, 2012.
- [12] Zhang Y., Han J.H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. J. Food Sci. 2006, 6, 1750–3841.
- [13] Wang J.L., Cheng F., Zhu P.X. Structure and properties of urea-plasticized starch films with different urea contents. Carbohydr. Polym. 2014, 101, 1109–1115.
- [14] Marcus Y. Introduction, w: Deep eutectic solvents. Cham, Springer, 2019, 1–13.
- [15] Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. Chem. Rev. 2014, 21, 11060–11082.
- [16] Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. Chem. Commun. 2003, 1, 70–71.
- [17] Abbott A.P., Ballantyne A.D., Conde J.P., Ryder K.S., Wise W.R. Salt modified starch: Sustainable, recyclable plastics. Green Chem. 2012, 5, 1302–1307.
- [18] Leroy E., Desaeen P., Jacquet P., Coativy G., Pontoire B. i in. Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics. Green Chem. 2012, 11, 3063–3066.
- [19] Abbott A.P., Abolibda T.Z., Davis S.J., Emmerling F., Lourdin D. i in. glycol based plasticisers for salt modified starch. RSC Adv. 2014, 76, 40421–40427.
- [20] Zdanowicz M. Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study. Carbohydr. Polym. 2020, 229, 115574.

SOLE AMONIOWE ZAWIERAJĄCE ANION SULFONYLOMONICZKA – SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA

Witold STACHOWIAK, Marcin WYSOCKI, Damian KACZMAREK, Marta WOJCIESZAK, Michał NIEMCZAK

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

WSTĘP

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

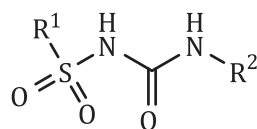
Głównym czynnikiem zmniejszającym wydajność upraw jest obecność chwastów. Ponieważ ich mechaniczne usuwanie jest bardzo pracochłonne, do walki z nimi używa się substancji chemicznych zwanych herbicydami. Obecnie są to środki stosunkowo bezpieczne dla człowieka, jednak ich używanie, a zwłaszcza nadużywanie,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

Jednym z kierunków poszukiwań rozwiązań wymienionych wyżej problemów jest synteza nowych form znanych substancji aktywnych wykazujących dodatkowe korzyści po zastosowaniu. Przykładem takich związków są sole amoniowe o aktywności herbicydowej. Jako związki jonowe charakteryzują się one niemierzalnie niską prężnością par i możliwością łatwego projektowania ich właściwości fizykochemicznych, co pozwala na zmniejszenie mobilności herbicydu w środowisku. Związki te wpływają również na polepszenie bezpieczeństwa ich stosowania oraz aktywności biologicznej, a co za tym idzie zmniejszenie dawki zapewniającej satysfakcjonującą skuteczność po zabiegu oprysku. Ponadto z powodu narastającego problemu nabywania przez rośliny odporności na herbicydy międzynarodowa organizacja Herbicide Resistance Action Committee (HRAC) zaleca systematycznie zmieniać stosowane herbicydy na środki o innym mechanizmie działania [4].

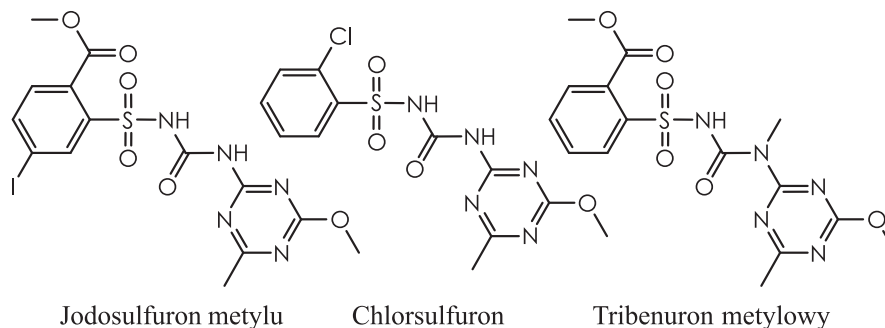
Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, IL) definiowane są jako sole pozostające w fazie ciekłej w temperaturze poniżej temperatury wrzenia wody. Obecnie wyróżniamy już III generacje cieczy jonowych, którym można już nie tylko nadać pożądane właściwości fizykochemiczne, ale i pożądaną aktywność biologiczną. W 2011 r. opisano ciecze jonowe III generacji, wykazujące aktywność herbicydową (ang. *herbicidal ionic liquids*, HIL) [5]. Możliwość ich projektowania pozwala na optymalne dobranie takich właściwości jak aktywność powierzchniowa, prężność par, lepkość czy rozpuszczalność [6, 7, 8].

Sulfonylomoczniki to związki chemiczne zawierające ugrupowanie sulfonylomocznikowe (ryc. 1). Zostały odkryte w 1942 r. przez Marcela Janbona i współpracowników [9]. Podczas badań nad antybiotykami sulfonamidowymi zespół ten odkrył również ich działanie hipoglikemiczne na zwierzęta, co otworzyło drogę do wykorzystania ich w leczeniu cukrzycy typu 2, gdzie są do dzisiaj stosowane.

Pierwsze sulfonylomoczniki o działaniu herbicydowym zostały otrzymane przez firmę DuPont Crop Protection w 1975 r. i wprowadzone do sprzedaży w 1982 r. [10]. Jako środki ochrony roślin stosuje się związki zawierające wiązanie sulfonylomocznikowe pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, właściwości kwasowe wykazuje zaś wodór z grupy sulfonoamidowej [11]. Herbicydy te należą do grupy 2



Ryc. 1. Ugrupowanie sulfonilomocznikowe



Ryc. 2. Sulfonylomoczniki użyte do syntez nowych soli amoniowych

według systemu opracowanego przez HRAC, czyli inhibitorów syntazy acetylmleczanowej (ALS). związki z tej grupy blokują biosyntezę aminokwasów waliny, izoleucyny i leucyny, co w efekcie uniemożliwia syntezę białek i prowadzi do śmierci rośliny. Stosuje się je nalistnie, gdzie wykazują wysoką efektywność w zwalczaniu roślin dwuliściennych [4, 11, 12].

Sulfonilomoczniki są obecnie najczęściej stosowanymi środkami chwastobójczymi na świecie, zaraz po preparatach opartych na glifosacie. Wieloletnie badania potwierdziły, że charakteryzują się one wysoką selektywnością działania oraz dużą skutecznością już w wyjątkowo niskich dawkach rzędu 5–10 g/ha. Dla porównania inne herbicydy, takie jak fenoksykwas z grupy regulatorów wzrostu – MCPA (kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy), stosuje się w dawkach nawet 200-krotnie większych, rzędu 1000 g/ha.

W niniejszej pracy do syntez użyto 3 sulfonilomoczników (ryc. 2) stosowanych w Polsce jako herbi-
cydy. Ich nazwy zwyczajowe to: chlorsulfuron, tribenuron metylowy i jodosulfuron metylowy.

METODYKA BADAŃ

Użyte reagenty i odczynniki

Aceton (>99%, Avantor Performance Materials Poland), acetonitryl (>99%, Avantor Performance Materials Poland), chlorek acetylocholinyl (98%, Sigma Aldrich), chlorek didecylodimetyloamoniowy ([DDA][Cl], 50% r-r woda izopropanol 3 : 2, Sigma Aldrich), chloroform (>99%, Avantor Performance Materials Poland), chłorsulfuron (98%, Pestinova), cholina (45% r-r w metanolu, Sigma Aldrich), dimetylosulfotlenek (DMSO, >99%, Avantor Performance Materials Poland), heksan (>99%, Avantor Performance Materials Poland), izopropanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), sól sodowa jodosulfuronu metylowego (93,6%, Bayer CropScience), metanol (>99%, Avantor Performance Materials Poland), octan etylu (>99%, Avantor Performance Materials Poland), toluen (>99%, Avantor Performance Materials Poland), sól sodowa tribenuronu metylowego (95,6%, TCI Chemicals), woda destylowana (przewodnictwo <2 mS/m, Wydział Technologii Chemicznej PP), wodorotlenek benzylo-trimetyloamoniowy (45% r-r w wodzie, Sigma Aldrich), wodorotlenek tetrametyloamoniowy (25% r-r w metanolu, Sigma Aldrich).

Metodyka prowadzenia syntez

Opisane sole otrzymano metodą zobojętniania (metoda A) bądź wymiany jonowej (metoda B). Metodę dobierano, kierując się korzyścią techniczno-ekonomiczną, a więc tak, aby nie wymagała dodatkowego przygotowania produktów handlowych.

Metoda A – reakcja zobojętniania

Do 6 g roztworu odpowiedniego wodorotlenku amoniowego dostępnego handlowo o stężeniu 45% w przypadku cholicy i wodorotlenku benzylotrimetyloamoniowego lub 25% w przypadku wodorotlenku tetrametyloamoniowego dodano 10 cm³ metanolu. Uzyskaną mieszaninę mieszano na mieszadle magnetycznym i małymi porcjami dodano stechiometryczną ilość odpowiedniego sulfonylomocznika, kontrolując pH roztworu za pomocą pH metru. Po zobojętnieniu roztworu rozpuszczalniki odparowano w temperaturze 60°C za pomocą wyparki próżniowej, a pozostałość wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 48 h. Metoda ta została zastosowana do syntez soli **1, 2, 5–7, 9–11**.

Metoda B – reakcja wymiany

W celu otrzymania herbicydowych soli sulfonylomoczników do reakcji wymiany sporządzono roztwór 0,05 mola wodorotlenku potasu w 10 cm³ metanolu. Otrzymany roztwór następnie zobojętniono za pomocą odpowiedniego sulfonylomocznika, kontrolując pH reakcji za pomocą pH metru. Otrzymane sole potasowe sulfonylomoczników osuszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C przez 48 h.

Reakcje wymiany z chlorkiem didecyldimetyloamoniowym prowadzono w metanolu, do 10 cm³ metanolu wprowadzono 7,2 g (10 mmol) handlowego roztworu soli amoniowej i wcześniej otrzymaną sól potasową odpowiedniego sulfonylomocznika w ilości stechiometrycznej (10 mmol). Reakcję prowadzono, mieszając zawartość kolby przez 30 min w temperaturze 50°C. W jej wyniku wytrącała się sól nieorganiczna, którą odsączano, przesącz zateżano i ługowano acetonem w celu wytrącenia pozostałej soli nieorganicznej. Następnie znowu przesączono i przy wykorzystaniu wyparki próżniowej rotacyjnej odparowano rozpuszczalnik. Sumarycznie wytrąciło się 10 mmol soli nieorganicznej. Otrzymaną surową substancję suszono próżniowo w temperaturze 50°C przez 48 h. Syntezy z innym substratem – chlorkiem acetylocholicy prowadzono w sposób analogiczny. Różnicą było zastosowanie innego rozpuszczalnika wymiany anionu. Użyto mieszaniny 1 : 3 v:v woda-metanol, reakcję z jodosulfuronem metylu prowadzono przez 1 h, a z tribenuronem metylu przez 48 h, w wyniku czego otrzymano odpowiednie sole acetylocholicy.

Analiza produktów

Badanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność zbadano, wzorując się na zmodyfikowanej metodzie podanej przez A.I. Vogla [13]. Próbkę badanej substancji o masie 0,1 g umieszczono w fiolce, do której dodano 1 cm³ rozpuszczalnika. Zawartość próbki intensywnie mieszano przez ok. 1 min w stałej temperaturze układu pomiarowego równej 25°C. Jeśli próbka nie uległa rozpuszczeniu, do fiolki dodawano kolejne 2 cm³, a następnie mieszano przez taki sam czas. Jeśli w naczyniu nadal obserwowano substancję w stanie stałym, mieszaninę ogrzewano do ok. 50°C w łaźni wodnej, energicznie mieszając przez ok. 1 min. Sposobem tym przydzielono produkty do jednej z 4 kategorii:

D – dobrze rozpuszczalne (ponad 0,1 g na 1 cm³ rozpuszczalnika w t. 25°C),

Ś – średnio rozpuszczalne (ponad 0,1 g na 3 cm³ rozpuszczalnika w t. 25°C),

T – trudno rozpuszczalne (ponad 0,1 g na 3 cm³ gorącego rozpuszczalnika w t. 50°C),

N – nierozpuszczalne (poniżej 0,1 g na 3 cm³ gorącego rozpuszczalnika w t. 50°C).

W badaniu wykorzystano następujące rozpuszczalniki: woda destylowana, metanol, dimetylosulfotlenek (DMSO), acetonitryl, aceton, izopropanol, octan etylu, chloroform, toluen, heksan. Zostały one

wypisane zgodnie z malejącą polarnością wg skali Snydera [14]. Należy zaznaczyć, że zastosowano zarówno rozpuszczalniki polarne protonowe, jak i aprotone, oraz niepolarne w celu zbadania rozpuszczalności w możliwie reprezentatywnej grupie rozpuszczalników.

Badanie NMR

W celu potwierdzenia struktury otrzymanych cieczy jonowych próbki zostały przesłane do Środowiskowego Laboratorium Unikalnej Aparatury Badawczej, działającego przy Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Wykonano tam spektrometrię magnetycznego rezonansu jądowego: protonowego oraz węglowego. W badaniu wykorzystano spektrometr Varian Mercury o częstotliwości generowania 300 MHz dla ^1H NMR oraz 75 MHz dla ^{13}C NMR. Jako rozpuszczalnika użyto deuterowanego dimetylosulfotlenku, a jako standardu odniesienia tetrametylosilanu (TMS).

Wyznaczenie temperatury topnienia

Temperatury topnienia otrzymanych związków będących ciałami stałymi w temperaturze pokojowej zbadano za pomocą aparatu Büchi Melting Point B-540. Ogrzewanie umieszczonych w kapilarach próbek rozpoczęto od temperatury 20°C, gradient temperatury wynosił 5°C/min. Wartość początkowa zakresu temperatury topnienia oznacza temperaturę, przy której w komórce pomiarowej obserwowane były pierwsze oznaki topnienia substancji, natomiast wartość końcowa oznaczała temperaturę, przy której cała próbka uległa stopieniu.

Badanie aktywności herbicydowej

Skuteczność działania herbicydowych cieczy jonowych z anionem jodosulfuronu metylu (**1–3**) i soli chlorsulfuronu (**5–8**) sprawdzono, przeprowadzając badania szklarniowe. Rośliną testową była miotła zbożowa w przypadku soli jodosulfuronu metylu i komosa biała w przypadku soli chlorsulfuronu. Nasiona wysiano do doniczek wypełnionych komercyjnym podłożem do uprawy roślin, podczas wzrostu utrzymywano wilgotność powietrza wynoszącą 50–60% i temperaturę 25°C. Cykl dobowy wynosił 18 h światła i 6 h ciemności. Po wykiełkowaniu i wytworzeniu liści przeprowadzono przerywkę, pozostawiając po 5 roślin w każdej z doniczek. Utworzone obiekty testowe zostały poddane opryskom po 2 tygodniach od zasiania, tzn. w fazie 4 liści przy użyciu ręcznego opryskiwacza ciśnieniowego, którego dysza została umieszczona w odległości 40 cm od roślin. Roztwory aplikacyjne zostały przygotowane przez rozpuszczenie badanego związku w wodzie destylowanej w ilości odpowiadającej 10 g substancji aktywnej w przypadku jodosulfuronu metylu, 25 g substancji aktywnej w przypadku chlorsulfuronu lub 200 dm³ cieczy użytkowej w przeliczeniu na 1 ha. Jako herbicyd referencyjny wykorzystano dostępny w handlu preparat Autumn 10 WG w przypadku jodosulfuronu metylu i preparat firmy DuPont Glean 75 WG w przypadku chlorsulfuronu. Po okresie 2 tygodni rośliny zostały ścięte przy powierzchni gleby i zważone. Stopień zniszczenia roślin oceniono wizualnie, porównując je do roślin nieopryskanych badanymi związkami.

WYNIKI BADAŃ

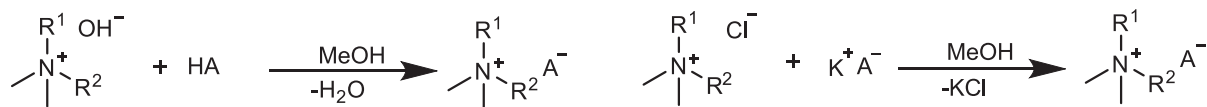
Synteza

Na ryc. 3 przedstawiono schemat obrazujący opracowane metody syntezy nowych soli amoniowych zawierających w anionie sulfonilomoczniki.

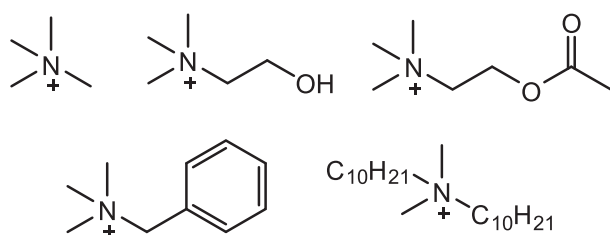
Na ryc. 4 przedstawiono struktury kationów użytych w syntezie. Zostały one odpowiednio dobrane w celu przeanalizowania wpływu obecności różnych grupy funkcyjnych w kationie na właściwości

Metoda A - reakcja kwas-zasada:

Metoda B - reakcja wymiany:

R¹ - grupa metylowa lub decylowaR² - grupa benzylowa, decylowa, 2-hydroksyetylowa lub 2-acetoksyetylowaA⁻ - anion sulfonylomocznika

Ryc. 3. Schemat metod syntezy zastosowanych do otrzymania herbicydowych soli amoniowych



Ryc. 4. Kationy użyte do syntezy soli amoniowych z anionem sulfonylomocznika

otrzymanej soli amoniowe. Dlatego też wśród nich znajduje się prosty symetryczny kation tetrametyloamoniowy, kation benzylotrimetyloamoniowy z ugrupowaniem aromatycznym, kation didecyldimetyloamoniowy, który dzięki długim łańcuchom alkilowym wykazuje właściwości powierzchniowe i lipofilowe, czy kationy pochodzenia naturalnego: silnie hydrofilowy kation choliny i kation acetylocholiny z ugrupowaniem estrowym.

Przeprowadzono z powodzeniem 13 syntez. W tabeli 1 zestawiono syntezowane sole wraz z wydajnością reakcji i ich postacią w temperaturze pokojowej.

Tabela 1. Otrzymane produkty

Sól	Kation	Postać w 25°C	Wydajność reakcji [%]	Sklasyfikowany jako IL
Sole jodosulfuronu metylu				
1	choliny	brązowawe ciało szkliste	99	tak
2	tetrametyloamoniowy	brązowawe ciało szkliste	99	tak
3	didecyldimetyloamoniowy	lepka żółta ciecz	87	tak
4	acetylocholiny	białe ciało szkliste	87	tak
Sole chlorsulfuronu				
5	choliny	białe ciało stałe o t.t. 130–135°C	90	nie
6	tetrametyloamoniowy	białe ciało stałe o t.t. 123–128°C	95	nie
7	benzylotrimetyloamoniowy	bezbarwne ciało szkliste	99	tak
8	didecyldimetyloamoniowy	bezbarwna ciecz	94	tak
Sole tribenuronu metylowego				
9	choliny	żółta maź	99	tak
10	tetrametyloamoniowy	żółte ciało szkliste	99	tak
11	benzylotrimetyloamoniowy	żółte ciało szkliste	92	tak
12	didecyldimetyloamoniowy	lepka żółta ciecz	82	tak
13	acetylocholiny	żółta ciecz	63	tak

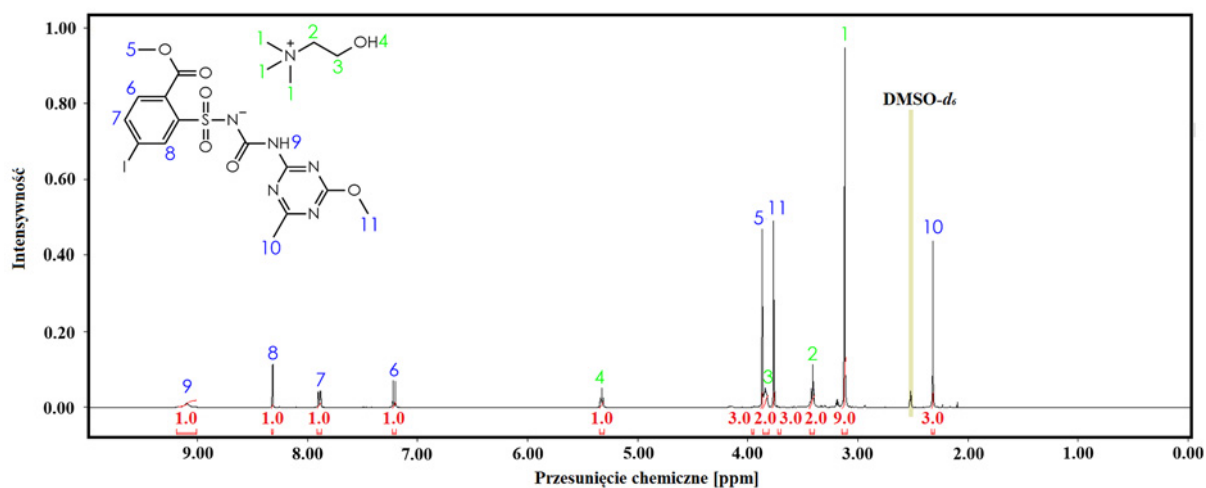
Zgodnie z danymi zaprezentowanymi w tabeli 1 większość syntez przebiegała z wysoką wydajnością, która najczęściej przekraczała 85%. Dwa związki z anionem chlorsulfuronu oraz kationem choliney (**5**) i tatrmetryloamoniowym (**6**) były ciałami stałymi, które topiły się w temperaturze powyżej 100°C. Natomiast pozostałe 11 produktów można zakwalifikować do grupy cieczy jonowych.

Wymiana anionu pomiędzy solami herbicydowymi a chlorkiem acetylocholiney zachodziła znacząco gorzej niż z chlorkiem didecyldimetyloamoniowym. Reakcja wymagała zastosowania dodatku wody, a jej przebieg zależał od użytego herbicydowego anionu. W przypadku jodosulfuronu metylowego reakcja zachodziła przez 1 h, natomiast w przypadku tribenuronu metylowego aż 48 h. Reakcja z solą chlorsulfuronu prowadziła do hydrolizy kationu, w efekcie czego po 24 h otrzymano sól choliney, a nie spodziewany produkt.

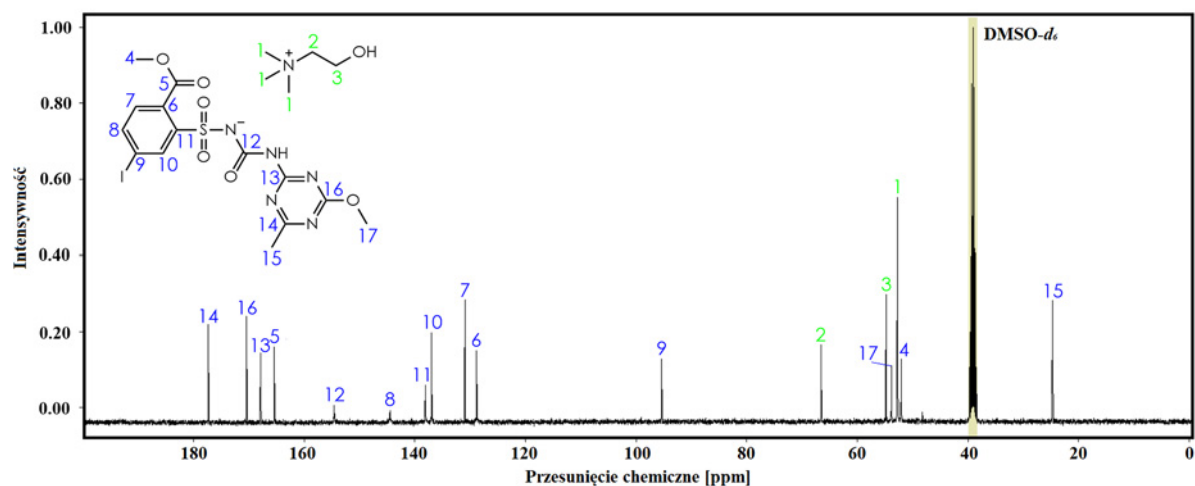
Wyniki badania NMR otrzymanych związków

Strukturę otrzymanych związków potwierdzono za pomocą protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na ryc. 5 i 6 zaprezentowano przykładowe widma soli jodosulfuronu metylowego i choliney wraz z przyporządkowaniem odpowiednich sygnałów.

Na załączonym widmie protonowym można wyróżnić sygnały potwierdzające obecność kationu choliney w otrzymanym związku. W okolicach 3,16 ppm obecny jest pik pochodzący od trzech grup



Ryc. 5. Interpretacja widma ^1H NMR jodosulfuronu metylu choliney



Ryc. 6. Interpretacja widma ^{13}C NMR jodosulfuronu metylu choliney

metrylowych (1) przyłączonych do czwartorzędowego atomu azotu, następnie możemy wyróżnić triplet o przesunięciu 3,45 ppm (2) i multiplet o przesunięciu 3,87 ppm (3) pochodzące od grupy etylowej w kationie cholicy. Ostatnim pikiem pochodzącym od kationu jest triplet przy 5,36 ppm pochodzący od grupy hydroksylowej (4). Z powodu obecności anionu jodosulfuronu metylowego na widmie można też wyróżnić: 3 singlety w okolicach 2,4 ppm (10), 3,8 ppm (11) i 3,9 ppm (5) pochodzące od kolejno: protonów z grupy metylowej i protonów z grupy metoksylowej przyłączonych do pierścienia triazynowego oraz od protonów z grupy estrowej, 2 dublety 7,24 ppm (6) i 7,92 ppm (7) oraz singlet 8,34 ppm (8) pochodzące od protonów przyłączonych do pierścienia z grupą benzoesanową oraz szeroki singlet pochodzący od protonu z grupy amidowej 9,12 ppm (9).

Natomiast na załączonym widmie węglowym obecne są 3 piki pochodzące od kationu. Są to: sygnał pochodzący od atomów węgla z grup metylenowych przyłączonych do atomu azotu – 53,1 ppm (1) oraz piki pochodzące od grupy 2-hydroksyetylowej przyłączonej do atomu azotu – 55,2 ppm (2) i 66,9 ppm (3). Struktura anionu została potwierdzona przez obecność na widmie pików pochodzących od grupy estrowej – 52,5 ppm (4) i 165,6 ppm (5), od pierścienia benzoesowego – 129,1 (6), 131,2 (7), 144,7 (8), 95,7 (9), 137,2 (10), 138,4 (11), grupy amidowej – 154,8 (12) oraz pierścienia triazynowego – 168,1 (13), 177,5 (14), 170,6 (16) wraz z przyłączonymi do niego grupami metylenową – 25,1 (15) i metoksylową – 54,2 (17).

Na wszystkich analizowanych widmach były obecne oczekiwane sygnały pochodzące od kationu i anionu. Opisy widm dla wszystkich otrzymanych soli zaprezentowano poniżej:

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,36 (s, 3H); 3,16 (s, 9H); 3,45 (t, J = 5,1, 2H); 3,80 (s, 3H); 3,87 (m, 2H); 3,90 (s, 3H); 5,36 (t, J = 4,9, 1H); 7,24 (d, J = 8,0, 1H); 7,92 (dd, J = 8,0;1,7, 1H); 8,34 (s, 1H); 9,12 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,1; 52,5; 54,2; 53,1; 55,2; 66,9; 95,7; 129,1; 131,2; 137,2; 138,4; 144,7; 154,8; 165,6; 168,1; 170,6; 177,5 (1).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,36 (s, 3H); 3,14 (s, 12H); 3,80 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 7,24 (d, J = 8,0, 1H); 7,92 (dd, J = 8,0;1,7, 1H); 8,34 (s, 1H); 9,12 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,1; 52,5; 54,2; 54,4; 95,7; 129,1; 131,2; 137,2; 138,4; 144,7; 154,8; 165,6; 168,1; 170,6; 177,5 (2).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,91 (t, J = 8,0, 6H); 1,22–1,38 (m, 28H); 1,61–1,72 (m, 4H); 2,36 (s, 3H); 3,03 (s, 6H); 3,22–3,31 (m, 4H); 3,80 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 7,24 (d, J = 8,0, 1H); 7,92 (dd, J = 8,0;1,7, 1H); 8,34 (s, 1H); 9,12 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9; 21,6; 22,1; 25,1; 52,5; 54,2; 95,7; 129,1; 131,2; 137,2; 138,4; 144,7; 154,8; 165,6; 168,1; 170,6; 177,5. 25,7; 28,5; 28,7; 28,9; 31,3; 49,9; 62,8 (3).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,10 (s, 2H); 2,36 (s, 3H); 3,18 (s, 9H); 3,69–3,73 (m, 2H); 3,80 (s, 3H); 3,90 (s, 3H); 4,45–4,49 (m, 2H); 7,24 (d, J = 8,0, 1H); 7,92 (dd, J = 8,0;1,7, 1H); 8,34 (s, 1H); 9,12 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 20,7; 25,1; 52,5; 52,9; 54,2; 57,8; 63,6; 95,7; 129,1; 131,2; 137,2; 138,4; 144,7; 154,8; 165,6; 168,1; 169,9; 170,6; 177,5 (4).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,29 (s, 3H); 3,16 (s, 9H); 3,45 (t, J = 5,1, 2H); 3,84 (s, 3H); 3,87 (m, 2H); 5,36 (t, J = 4,9, 1H); 7,40 (m, 3H); 8,01 (d, J = 7,1, 1H); 9,01 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,5; 53,1; 54,6; 55,2; 66,9; 126,7; 130,9; 131,0; 131,3; 131,7; 143,7; 155,0; 166,0; 171,1; 177,9 (5).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,29 (s, 3H); 3,14 (s, 12H); 3,84 (s, 3H); 7,40 (m, 3H); 8,01 (d, J = 7,1, 1H); 9,01 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,5; 54,4; 54,6; 126,7; 130,9; 131,0; 131,3; 131,7; 143,7; 155,0; 166,0; 171,1; 177,9 (6).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,29 (s, 3H); 3,02 (s, 9H); 3,84 (s, 3H); 4,54 (s, 2H); 7,40 (m, 3H); 7,45–7,58 (m, 5H); 8,01 (d, J = 7,1, 1H); 9,01 (s, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,5; 51,7; 54,6; 67,7; 126,7; 128,4; 128,8; 130,9; 131,0; 131,2; 131,3; 131,7; 132,8; 143,7; 155,0; 166,0; 171,1; 177,9 (7).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,91 (t, J = 8,0, 6H); 1,22–1,38 (m, 28H); 1,61–1,72 (m, 4H); 2,29 (s, 3H); 3,03 (s, 6H); 3,22–3,31 (m, 4H); 3,84 (s, 3H); 7,40 (m, 3H); 8,01 (d, J = 7,1, 1H); 9,01 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9; 21,6; 22,1; 25,5; 25,7; 28,5; 28,7; 28,9; 31,3; 49,9; 54,6; 62,8; 126,7; 130,9; 131,0; 131,3; 131,7; 143,7; 155,0; 166,0; 171,1; 177,9 (**8**).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,31 (s, 3H); 3,10 (s, 3H); 3,16 (s, 9H); 3,45 (t, J = 5,1, 2H); 3,75 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 3,87 (m, 2H); 5,36 (t, J = 4,9, 1H); 7,45–7,55 (m, 3H); 8,05–8,09 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,2; 34,0; 52,1; 53,1; 53,9; 55,2; 66,9; 127,0; 128,9; 129,1; 131,9; 142,7; 157,5; 166,9; 168,7; 170,2; 176,6 (**9**).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,31 (s, 3H); 3,10 (s, 3H); 3,16 (s, 9H); 3,45 (t, J = 5,1, 2H); 3,75 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 3,87 (m, 2H); 5,36 (t, J = 4,9, 1H); 7,45–7,55 (m, 3H); 8,05–8,09 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,2; 34,0; 52,1; 53,9; 54,4; 127,0; 128,9; 129,1; 131,9; 142,7; 157,5; 166,9; 168,7; 170,2; 176,6 (**10**).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,31 (s, 3H); 3,02 (s, 9H); 3,10 (s, 3H); 3,75 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 4,54 (s, 2H); 7,45–7,58 (m, 8H); 8,05–8,09 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 25,2; 34,0; 51,7; 52,1; 53,9; 67,7; 127,0; 128,4; 128,8; 128,9; 129,1; 131,2; 131,9; 132,8; 142,7; 157,5; 166,9; 168,7; 170,2; 176,6 (**11**).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 0,91 (t, J = 8,0, 6H); 1,22–1,38 (m, 28H); 1,61–1,72 (m, 4H); 2,31 (s, 3H); 3,03 (s, 6H); 3,10 (s, 3H); 3,22–3,31 (m, 4H); 3,75 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 7,45–7,55 (m, 3H); 8,05–8,09 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 13,9; 21,6; 22,1; 25,2; 34,0; 52,1; 53,9; 127,0; 128,9; 129,1; 131,9; 142,7; 157,5; 166,9; 168,7; 170,2; 176,6. 25,7; 28,5; 28,7; 28,9; 31,3; 49,9; 62,8 (**12**).

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 2,10 (s, 2H); 2,31 (s, 3H); 3,10 (s, 3H); 3,18 (s, 9H); 3,69–3,73 (m, 2H); 3,76 (s, 3H); 3,84 (s, 3H); 4,45–4,49 (m, 2H); 7,45–7,55 (m, 3H); 8,05–8,09 (m, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 20,7; 25,2; 34,0; 52,1; 52,9; 53,9; 57,8; 63,6; 127,0; 128,9; 129,1; 131,9; 142,7; 157,5; 166,9; 168,7; 169,9; 170,2; 176,6 (**13**).

Rozpuszczalność

Rozpuszczalność uzyskanych produktów wyznaczono w 10 reprezentatywnych rozpuszczalnikach uszeregowanych zgodnie z malejącą polarnością wg skali Snydera. Wszystkie otrzymane związki okazały się nierozpuszczalne w heksanie, a w toluenie i octanie etylu rozpuszczały się tylko związki z kationem didecyldimetyloamoniowym (**3**, **8**, **12**), były to też jedyne związki nierozpuszczalne w wodzie. Zachowanie takie tłumaczy obecność dwóch długich łańcuchów alkilowych w kationie. Wszystkie testowane związki były rozpuszczalne w metanolu, acetonitrylu oraz dimetylosulfotlenku, a większość z nich, z wyjątkiem chłorsulfuronu tetrametyloamoniowego (**6**) i chłorsulfuronu choliny (**5**), rozpuszczała się również w acetonie i chloroformie. Należy podkreślić, że w wodzie, acetonie, izopropanolu, octanie etylu i toluenie rozpuszczalność produktów była zróżnicowana w zależności od rodzaju kationu. Oznacza to, że odpowiedni dobór kationu umożliwia sterowanie rozpuszczalnością soli amoniowych z anionem sulfonylomocznika w tych rozpuszczalnikach. Żaden z produktów nie uległ rozpuszczeniu w najmniej polarnym heksanie. Jest to spowodowane obecnością silnie polarnego wiązania jonowego w strukturze zsyntezowanych produktów, które znacząco zmniejsza ich powinowactwo do rozpuszczalników o niskiej polarności w skali Snydera.

Aktywność herbicydowa

Wybrane sole (**1**–**3**) amoniowe jodosulfuronu metylu po zastosowaniu w dawce 10 g/ha spowodowały całkowite zniszczenie obiektów testowych w postaci miotły zbożowej (wykazano blisko 100% efektywności). Nowe formy herbicydu okazały się skuteczniejsze od preparatu komercyjnego Autumn 10 WG, którego efektywność wyniosła 80%. Natomiast sole z anionem chłorsulfuronu (**5**–**8**) zastosowane w dawce 25 g/ha wykazały zbliżoną skuteczność do preparatu glean 75 WG wobec roślin komosy białej. W tym przypadku redukcja masy wyniosła 70%.

Tabela 2. Rozpuszczalność otrzymanych związków w 10 rozpuszczalnikach uszeregowanych zgodnie z malejącą polarnością

Sól	Anion i kation	Rozpuszczalnik									
		woda	metanol	dms*	acetonitryl	aceton	izopropanol	octan etylu	chloroform	toluen	heksan
Jodosulfuronu metylowego											
1	choliny	D	D	D	D	D	N	N	D	N	N
2	tetrametyloamoniowy	D	D	D	D	D	N	N	D	N	N
3	didecyldimetyloamoniowy	N	D	D	R	D	D	D	D	Ś	N
4	acetylocholina	D	D	D	T	D	N	N	Ś	N	N
Chlorsulfuronu											
5	choliny	D	D	D	T	N	N	N	N	N	N
6	tetrametyloamoniowy	D	D	D	T	N	N	N	N	N	N
7	benzylotrimetyloamoniowy	D	D	D	D	D	T	N	D	N	N
8	didecyldimetyloamoniowy	N	D	D	D	D	D	D	D	D	N
Tribenuronu metylowego											
9	choliny	D	D	D	D	D	N	N	Ś	N	N
10	tetrametyloamoniowy	D	D	Ś	D	D	T	N	D	N	N
11	benzylotrimetyloamoniowy	D	D	Ś	D	D	N	N	D	N	N
12	didecyldimetyloamoniowy	N	D	D	D	D	D	D	D	D	N
13	acetylocholina	Ś	D	Ś	D	Ś	T	N	Ś	N	N
* dimetylosulfotlenek											
D – dobrze rozpuszczalne (ponad 0,1 g na 1 cm³ rozpuszczalnika w t. 25°C),											
Ś – średnio rozpuszczalne (ponad 0,1 g na 3 cm³ rozpuszczalnika w t. 25°C),											
T – trudno rozpuszczalne (ponad 0,1 g na 3 cm³ gorącego rozpuszczalnika w t. 50°C),											
N – nierozpuszczalne (poniżej 0,1 g na 3 cm³ gorącego rozpuszczalnika w t. 50°C).											

WNIOSKI

- Opracowano efektywne metody syntezy oraz separacji z mieszaniny poreakcyjnej 13 nowych związków chemicznych zawierających kationy: choliny, tetrametyloamoniowy, benzylotrimetyloamoniowy, didecyldimetyloamoniowy, acetylocholiny oraz aniony: jodosulfuronu metylu, chlorsulfuronu czy tribenuronu metylowego.
- Sole didecyloamoniowe i acetylocholiny (**3, 4, 8, 12, 13**) otrzymano za pomocą reakcji wymiany, a pozostałe produkty w wyniku reakcji zobojętniania (**1, 2, 5–7, 9–11**). Niezależnie od obranej drogi syntezy wydajności reakcji były wysokie i w większości przypadków osiągnęły wartość ponad 90%.
- Struktury wszystkich zsyntezowanych soli potwierdzono za pomocą analizy widm ¹H i ¹³C NMR.
- 11 z 13 otrzymanych soli ma temperaturę topnienia niższą niż 100°C – są to nowe ciecze jonowe.
- Wszystkie otrzymane związki okazały się nierozpuszczalne w heksanie, a w toluenie i octanie etylu rozpuszczały się tylko związki z kationem didecyldimetyloamoniowym, były to też jedyne związki nierozpuszczalne w wodzie. Zachowanie to jest związane z obecnością dwóch długich łańcuchów alkilowych przy atomie azotu tych produktów. Ponadto wszystkie testowane produkty były rozpuszczalne w metanolu, acetonitrylu oraz dimetylosulfotlenku.
- Otrzymane związki z anionem chlorsulfuronu zachowały swoją aktywność biologiczną na poziomie podobnym do formulacji komercyjnej (ok. 70% redukcji masy), co prowadzi do konkluzji, iż mogą zostać wykorzystane jako potencjalne zamienniki obecnie stosowanych herbicydów.

7. Otrzymane związki z anionem jodosulfuronu metylu wykazały skuteczność wyższą od preparatu komercyjnego wobec roślin miotły zbożowej, co świadczy o ich dużym potencjale aplikacyjnym. Ponadto ich zastosowanie możliwe jest bez stosowania adiuwantów obecnych w preparatach komercyjnych.

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

LITERATURA

- [1] FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO. The State of Food Security and Nutrition in the World 2019. Safeguarding against economic slowdowns and downturns. Rome, FAO, 2019.
- [2] TEEB – The Economics of Ecosystems and Biodiversity for National and International Policy Makers, 2009.
- [3] Peterson M., Collavo A., Ovejero R., Shivrain V., Walsh M. The challenge of herbicide resistance around the world: a current summary. *Pest Manag. Sci.* 2018, 74, 2246–2259.
- [4] The World of Herbicides According to HRAC classification on mode of action 2020. <https://hracglobal.com/tools/hrac-mode-of-action-classification-2020-map> (dostęp: 04.04.2021).
- [5] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron*. 2011, 67, 4838–4844.
- [6] Choudhary H., Pernak J., Shamshina J.L., Niemczak M., Giszter R. i in. Two herbicides in a single compound: Double salt herbicidal ionic liquids exemplified with glyphosate, dicamba, and MCPA. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 6261–6273.
- [7] Niemczak M., Rzemieniecki T., Sobiech Ł., Skrzypczak G., Praczyk T. i in. Influence of the alkyl chain length on the physicochemical properties and biological activity in a homologous series of dichlorprop-based herbicidal ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2019, 276, 431–440.
- [8] Niemczak, M., Chrzanowski Ł., Praczyk T., Pernak J. Biodegradable herbicidal ionic liquids based on synthetic auxins and analogues of betaine. *New J. Chem.* 2017, 41, 8066–8077.
- [9] Patlak M. New weapons to combat an ancient disease: treating diabetes. *FASEB J.* 2002, 16, 1853.
- [10] Levitt G. Agricultural Sulfonamides U.S. Patent 4,383,113, 1979.
- [11] Pernak J., Niemczak M., Shamshina J.L., Gurau G., Głowacki G. i in. Metsulfuron-methyl-based herbicidal ionic liquids. *J. Agric. Food Chem.* 2015, 63, 3357–3366.
- [12] Forouzesh A., Zand E., Soufizadeh S., Samadi Foroushani S. Classification of herbicides according to chemical family for weed resistance management strategies – an update. *Weed Res.* 2015, 55, 334–358.
- [13] Vogel A.I., Furniss B.S. Vogel's textbook of practical organic chemistry. New York, Wiley & Sons, 1984.
- [14] Snyder L.R. Classification of the solvent properties of common liquids. *J. Chromatogr. A.* 1974, 92, 223–230.

BIS-AMONIOWE CIECZE JONOWE Z ANIONEM JODOSULFURONU METYLOWEGO I KWASU POCHODZENIA NATURALNEGO

Daria SZYMANIAK, Damian Krystian KACZMAREK, Witold STACHOWIAK,
Tomasz RZEMIENIECKI, Marta WOJCIESZAK

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

WSTĘP

Amoniowe i bis-amoniowe ciecze jonowe

Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, IL) definiuje się jako związki chemiczne o budowie jonowej, których temperatura topnienia mieści się w zakresie poniżej 100°C. Ciecze jonowe charakteryzujące się temperaturą topnienia niższą od 25°C określane są mianem niskotemperaturowych cieczy jonowych (ang. *room temperature ionic liquids*, RTIL) [1]. Szacunkowo określa się, że całkowita liczba możliwych do zsyntezowania cieczy jonowych oscyluje wokół 10^{18} [2]. Dzięki takiej różnorodności uzyskuje się sole o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i aplikacyjnych, co wynika bezpośrednio z możliwości doboru jonów, które je determinują. Wprowadzenie do struktury cieczy jonowej jonu o aktywności biologicznej umożliwia uzyskanie IL o wysokiej aktywności np. herbicydowej, bakterio-bójczej, grzybobójczej czy detergentnej [3–5]. Do charakterystycznych cech dla tej grupy związków należy:

- wysoka stabilność termiczna,
- szeroki zakres temperatur, w którym występują jako ciecze,
- zdolność rozpuszczania substancji organicznych, nieorganicznych i niektórych polimerów,
- niska prężność par,
- duże przewodnictwo elektryczne,
- wysoka lepkość [6].

Ciekawą grupą cieczy jonowych są bis-amoniowe ciecze jonowe, które definiuje się jako sole zbudowane z dwóch czwartorzędowych atomów azotu połączonych ze sobą tzw. mostkiem [7]. Cechą charakterystyczną soli bis-amoniowych jest możliwość wprowadzenia do struktury dwóch przeciwnów w stosunku stechiometrycznym 1 : 1 : 1, co umożliwia łączenie lub wzmacnianie ich właściwości fizykochemicznych. Wprowadzenie jonu pochodzenia naturalnego poprawia biogodność soli, a także wpisuje się w aktualny trend tworzenia związków chemicznych spełniających zasady zielonej chemii. Niewątpliwym atutem bis-amoniowych cieczy jonowych jest także ich wysoka aktywność powierzchniowa wynikająca z obecności długich łańcuchów alkilowych, co znacząco ułatwia ich aplikację w postaci wodnych roztworów [8, 9].

Celem niniejszej monografii było opracowanie wydajnej metody syntezy bis-amoniowych cieczy jonowych zawierających różnej długości mostki łączące dwa czwartorzędowe atomy azotu w strukturze kationu oraz aniony kwasów organicznych, w tym kwasów pochodzenia naturalnego. Na zakres prac składały się także takie elementy, jak: potwierdzenie struktur chemicznych za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego i analizy elementarnej, określenie czystości otrzymanych związków metodą miareczkowania dwufazowego, wyznaczenie temperatury topnienia oraz określenie rozpuszczalności w popularnych rozpuszczalnikach organicznych o zróżnicowanej polarności.

METODYKA BADAŃ

Materiały

Odczynniki, które zostały wykorzystane do syntez opisanych poniżej, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Substraty wykorzystywane w syntezach

Nazwa	Czystość (%)	Producent
Aceton	99,5	P.O.Ch.
Acetonitryl	99,5	P.O.Ch.
Chloroform	98	P.O.Ch.
Dibromek hekso-1,6-bis(decylodimetyloamoniowy)	96	na wyposażeniu laboratorium
Dibromek oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy)	98	na wyposażeniu laboratorium
Dibromek decylo-1,10-bis(decylodimetyloamoniowy)	97	na wyposażeniu laboratorium
Dibromek dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy)	98	na wyposażeniu laboratorium
DMSO	99	P.O.Ch.
Heksan	99,9	P.O.Ch.
Jodosulfuron metylosodowy	94	Bayer CropScience
Metanol	99,5	P.O.Ch.
Migdalan sodu	99	na wyposażeniu laboratorium
Octan etylu	99	P.O.Ch.
Octan sodu	98	na wyposażeniu laboratorium
2-propanol	99,5	P.O.Ch.
Toluen	99,8	P.O.Ch.
<i>Trans</i> -cynamonian sodu	98	na wyposażeniu laboratorium
Woda destylowana	przewodnictwo 2 μ S/cm	na wyposażeniu laboratorium

Synteza bis-amoniowych cieczy jonowych

W kolbie okrągłodennej umieszczono 0,05 mola odpowiedniego dibromku bis-amoniowego rozpuszczonego w 50 ml wody destylowanej. Do roztworu dodano stechiometryczną ilość jodosulfuronu metylosodowego oraz sól sodową kwasu *trans*-cynamonowego, migdałowego lub octowego. Reakcję prowadzono w temperaturze 25°C przez 1 h. Otrzymany produkt ekstrahowano z mieszaniny za pomocą chloroformu. Następnie z oddzielonej warstwy chloroformowej odparowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Produkt suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 50°C.

Analiza elementarna oraz protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego

Struktury zsyntezowanych związków potwierdzono za pomocą analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Do badań użyto spektrofotometr XL300 firmy Varian, działający przy częstotliwości 300 MHz dla widm protonowych oraz 75 MHz dla widm węglowych. Analizy wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. użytym rozpuszczalnikiem był deuterowany metanol, a standardem wewnętrznym tetrametylosilan. Analizę otrzymanych widm wykonano za pomocą programu 1D NMR Processor Academic Edition firmy ACD. Analizę elementarną (CHN) wykonano za pomocą Elementar Analyzer Vario EL III na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Temperatura topnienia

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

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

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

Zawartość procentowa substancji kationowoczynnej

Oznaczanie zawartości substancji kationowo czynnej wykonano za pomocą miareczkowania dwufazowego wg normy PN-EN ISO 2871-2:2010. W kolbie stożkowej o pojemności 100 cm³ umieszczono 0,01 g badanego związku z dokładnością do 0,0001 g. Następnie badany związek rozpuszczono w 10 cm³ wody destylowanej. Do roztworu dodano 15 cm³ chloroformu oraz 5 cm³ wskaźnika mieszanego (kationowego i anionowego). Roztwór miareczkowano mianowanym roztworem dodecylosiarczanu(VI) sodu (wstrząsając po każdej porcji roztworu miareczkującego) do zmiany zabarwienia warstwy chloroformowej z niebieskiego na różowy. Procentową zawartość substancji kationowoczynnej obliczono ze wzoru:

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

gdzie: C – stężenie roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [mol·dm⁻³], V – objętość roztworu dodecylosiarczanu(VI) sodu [cm³], M – masa molowa oznaczanej substancji [g·mol⁻¹], m – masa naważki oznaczanej substancji [g], X – zawartość procentowa substancji kationowoczynnej [%].

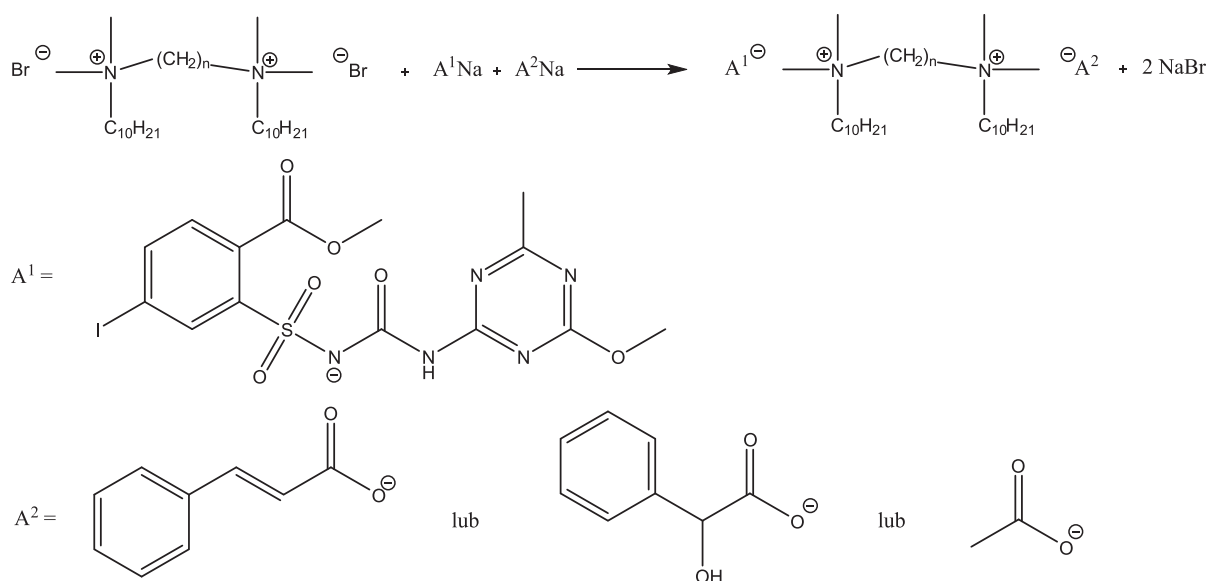
Badanie rozpuszczalności

Rozpuszczalność otrzymanych soli sprawdzono wg metodyki opisanej w literaturze [10]. Rozpuszczalniki wybrane do analizy zostały uszeregowane według polarności określonej przez wskaźnik Snydera: woda – 9,0; metanol – 6,6; DMSO – 6,5; acetonitryl – 6,2; aceton – 5,1; octan etylu – 4,3; 2-propanol – 4,3; chloroform – 4,1; toluen – 2,3 oraz heksan – 0,0. W fiolce odważono 0,1 g badanego związku. Do każdej z próbek dodawano za pomocą pipety automatycznej po 1 cm³ rozpuszczalnika, jednocześnie energicznie mieszając. Następnie sprawdzano klarowność roztworu. Gdy substancja nie uległa rozpuszczeniu, roztwór był niejednorodny, mętny lub zawierał osad na dnie, dozowano kolejną porcję rozpuszczalnika i powtarzano całą procedurę. Za związek nierozpuszczalny w danym rozpuszczalniku uznawano każdą sól, która nie rozpuściła się w 3 cm³ rozpuszczalnika.

WYNIKI

Synteza

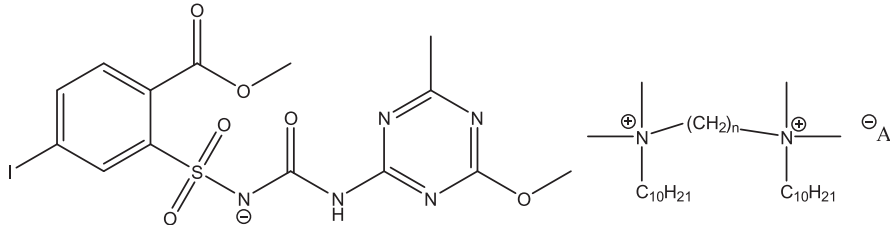
W toku badań w wyniku reakcji wymiany otrzymano nieopisane dotąd w literaturze bis-amoniowe ciecze jonowe z anionem jodosulfuronu metylowego oraz anionem *trans*-cynamonianowym (CINN), migdalanowym (MAN) lub octanowym (ACET). Jako źródło ładunku dodatniego wykorzystano kationy bis-amoniowe zawierające w swojej budowie podstawniki decylowe oraz mostki alkilowe od heksyloвого do dodecyłowego, które łączą dwa czwartorzędowe atomy azotu. Reakcję prowadzono w środowisku wodnym w temperaturze 25°C. Schemat reakcji przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Reakcja otrzymywania bis-amoniowych cieczy jonowych

W wyniku opracowanej metodyki syntezy otrzymano 12 nowych soli bis-amoniowych o czystości przekraczającej 95% (tabela 2). Wydajność przeprowadzonych reakcji mieściła się w zakresie 95–98%. Wszystkie otrzymane sole charakteryzowały się temperaturą topnienia niższą od 25°C, co pozwala zaklasyfikować je do grupy nisko temperaturowych cieczy jonowych (RTIL). Wyjątek stanowiły sole z anionem octanowym z najkrótszym i najdłuższym mostkiem w kationie bis-amoniowym (**9,12**), które topiły się w zakresie odpowiednio 82–84°C oraz 97–99°C. Oznacza to, że zgodnie z definicją sole **9** i **12** zaliczamy do grupy cieczy jonowych (IL).

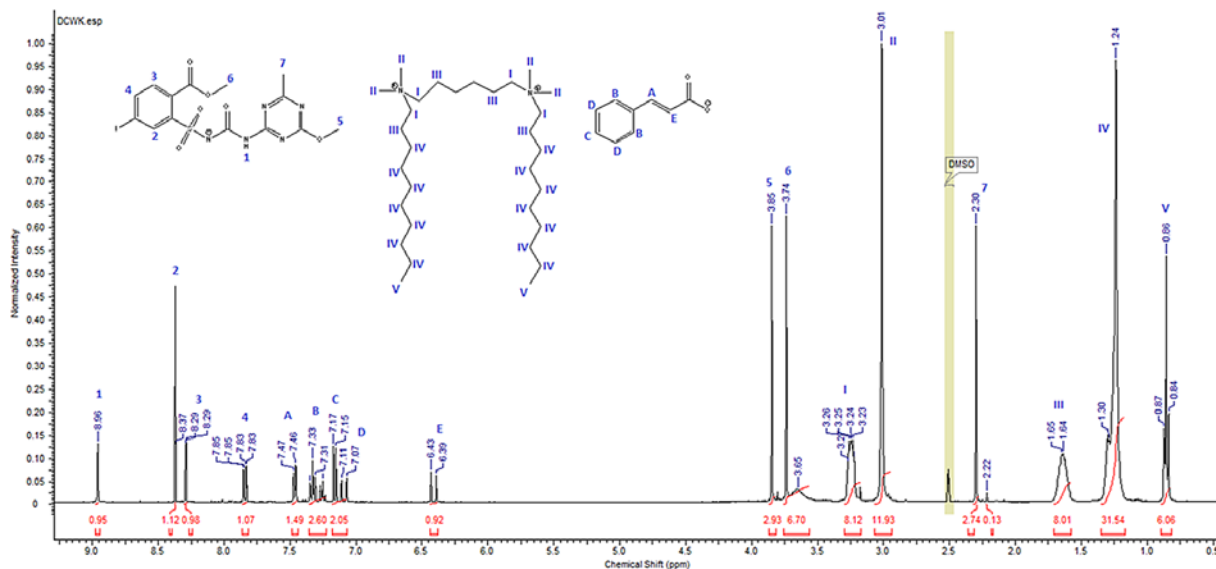
Tabela 2. Otrzymane bis-amoniowe cieczy jonowe



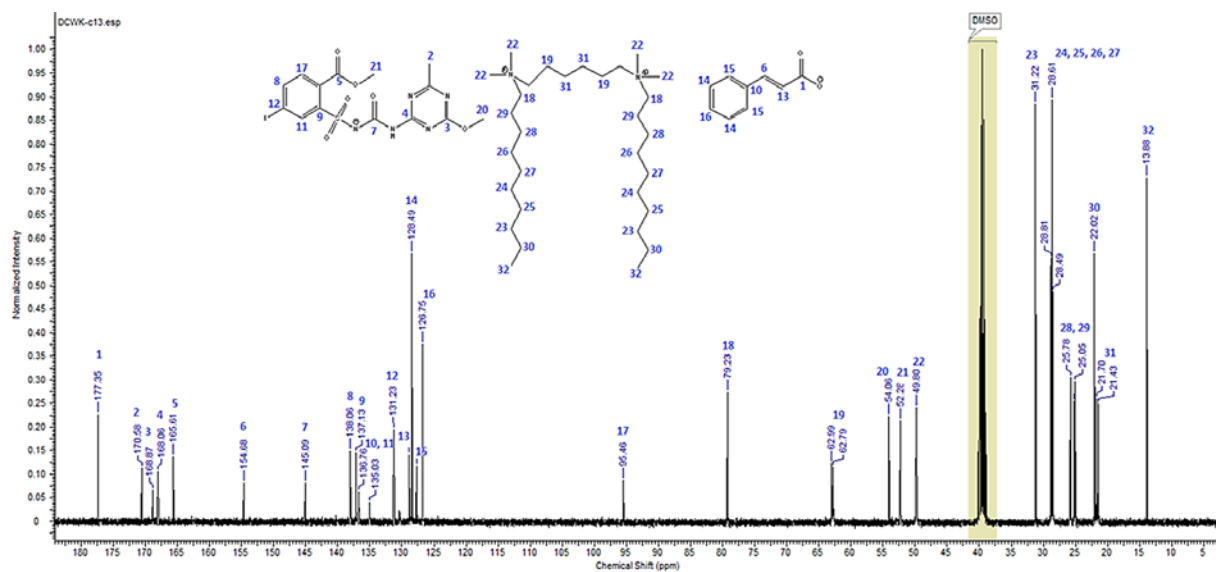
Symbol	n	A ²	Postać w 25°C	Czystość [%]	Wydajność [%]
1	6	CINN	ciecz	98	98
2	8	CINN	ciecz	97	97
3	10	CINN	ciecz	98	98
4	12	CINN	ciecz	95	96
5	6	MAN	ciecz	99	95
6	8	MAN	ciecz	95	97
7	10	MAN	ciecz	96	98
8	12	MAN	ciecz	97	97
9	6	ACET	ciało stałe ^a	98	98
10	8	ACET	ciecz	99	98
11	10	ACET	ciecz	96	97
12	12	ACET	ciało stałe ^b	98	96

a – temperatura topnienia 82–84°C, b – temperatura topnienia 97–99°C

Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą analizy widm protonowych i węglowych magnetycznego rezonansu jądrowego. Na uzyskanych widmach potwierdzono obecność charakterystycznych sygnałów pochodzących od odpowiednich jonów. Na ryc. 2 i 3 przedstawiono widma dla cynamonianu, jodosulfuronu metylowego heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowego) (**1**).



Ryc. 2. Widmo ^1H NMR dla cynamonianu, jodosulfuronu metylowego heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowego) (**1**)



Ryc. 3. Widmo ^{13}C NMR dla cynamonianu, jodosulfuronu metylowego heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowego) (**1**)

Zestawienie analizy widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego oraz analizy elementarnej dla uzyskanych bis-amoniowych cieczy jonowych przedstawiono poniżej:

Cynamonian, jodosulfuron metylowy heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowy) (**1**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,47 (s, 1H); 8,07–7,98 (m, 1H); 7,47–7,46 (m, 1H); 7,36–7,32 (m, 2H); 7,33–7,31 (m, 2H); 7,17–7,15 (m, 1H); 7,11–7,07 (m, 2H); 6,43–6,39 (s, 1H); 3,85–3,74 (m, 6H); 3,28–3,23 (m, 8H); 3,05–3,00 (m, 12H); 2,42 (s, 3H); 1,72–1,68 (m, 8H); 1,30–1,24 (m, 32H); 0,89–0,86 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 177,35; 172,58; 170,87; 168,06; 157,61; 154,68; 145,09; 141,06; 139,13; 136,76; 135,03; 131,23; 128,84; 128,49; 127,74; 126,75; 95,46; 66,23; 65,99; 55,06; 53,28; 51,80; 33,22; 31,23; 30,75; 30,23; 27,87; 25,61; 24,12; 23,99; 23,77; 13,98.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{53}\text{H}_{86}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1108,26$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 57,44; H = 7,82; N = 8,85; wartości zmierzone (%): C = 57,87; H = 7,41; N = 8,39.

Cynamonian, jodosulfuron metylowy oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy) (2)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,49 (s, 1H); 8,10–8,01 (m, 1H); 7,49–7,47 (m, 1H); 7,36–7,32 (m, 2H); 7,35–7,33 (m, 2H); 7,19–7,16 (m, 1H); 7,11–7,06 (m, 2H); 6,45–6,40 (s, 1H); 3,83–3,74 (m, 6H); 3,29–3,25 (m, 8H); 3,10–3,03 (m, 12H); 2,46 (s, 3H); 1,73–1,67 (m, 8H); 1,31–1,22 (m, 36H); 0,91–0,87 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 177,36; 172,56; 170,79; 167,99; 157,57; 154,62; 145,01; 141,00; 139,11; 136,52; 134,98; 131,15; 128,79; 128,47; 127,71; 126,74; 95,42; 66,21; 66,01; 55,08; 53,30; 51,77; 33,21; 31,25; 30,73; 30,19; 27,88; 25,59; 24,11; 24,02; 23,80; 14,00.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{55}\text{H}_{90}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1136,31$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,13; H = 7,98; N = 8,63; wartości zmierzone (%): C = 57,74; H = 7,56; N = 8,14.

Cynamonian, jodosulfuron metylowy decylo-1,10-bis(decylodimetyloamoniowy) (3)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,48 (s, 1H); 8,09–8,03 (m, 1H); 7,48–7,46 (m, 1H); 7,35–7,32 (m, 2H); 7,36–7,34 (m, 2H); 7,18–7,14 (m, 1H); 7,10–7,06 (m, 2H); 6,43–6,39 (s, 1H); 3,81–3,74 (m, 6H); 3,28–3,24 (m, 8H); 3,09–3,03 (m, 12H); 2,47 (s, 3H); 1,72–1,66 (m, 8H); 1,33–1,24 (m, 40H); 0,90–0,86 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 177,37; 172,54; 170,77; 168,02; 157,56; 154,58; 144,99; 141,05; 139,12; 136,64; 135,02; 131,18; 128,62; 128,48; 127,73; 126,71; 95,45; 66,25; 65,98; 55,07; 53,29; 51,79; 33,23; 31,26; 30,76; 30,21; 27,89; 25,60; 24,14; 24,01; 23,79; 14,01.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{57}\text{H}_{94}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1164,37$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,80; H = 8,14; N = 8,42; wartości zmierzone (%): C = 59,18; H = 8,50; N = 8,83.

Cynamonian, jodosulfuron metylowy dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy) (4)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,47 (s, 1H); 8,08–8,02 (m, 1H); 7,49–7,46 (m, 1H); 7,37–7,34 (m, 2H); 7,36–7,34 (m, 2H); 7,19–7,15 (m, 1H); 7,09–7,05 (m, 2H); 6,41–6,38 (s, 1H); 3,81–3,74 (m, 6H); 3,30–3,27 (m, 8H); 3,08–3,01 (m, 12H); 2,46 (s, 3H); 1,71–1,66 (m, 8H); 1,33–1,24 (m, 44H); 0,91–0,87 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 177,35; 172,53; 170,72; 167,98; 157,58; 154,56; 145,01; 141,04; 139,14; 136,57; 135,00; 131,20; 128,71; 128,49; 127,65; 126,73; 95,47; 66,21; 65,99; 55,10; 53,31; 51,82; 33,25; 31,24; 30,73; 30,24; 27,90; 25,62; 24,17; 23,98; 23,80; 13,99.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{59}\text{H}_{98}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1192,42$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 59,43; H = 8,28; N = 8,22; wartości zmierzone (%): C = 58,98; H = 8,73; N = 8,63.

Migdalan, jodosulfuron metylowy heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowy) (5)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,49 (s, 1H); 8,06–8,01 (m, 1H); 7,96–7,91 (m, 3H); 7,55–7,45 (m, 2H); 7,30–7,23 (m, 2H); 4,89 (s, 1H); 3,98–3,87 (m, 6H); 3,29–3,25 (m, 8H); 2,41 (s, 3H); 1,77 (m, 8H); 1,44–1,29 (m, 32H); 0,91–0,87 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,07; 172,33; 169,65; 166,84; 157,76; 145,17; 141,56; 139,63; 137,93; 133,04; 131,05; 129,14; 128,29; 127,95; 96,46; 84,61; 65,62; 65,30; 55,67; 53,59; 51,27; 33,06; 30,62; 30,53; 30,44; 30,20; 27,47; 25,23; 23,75; 23,60; 14,51.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{52}\text{H}_{86}\text{IN}_7\text{O}_9\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1112,25$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 56,15; H = 7,79; N = 8,82; wartości zmierzone (%): C = 55,66; H = 8,22; N = 8,36.

Migdalan, jodosulfuron metylowy oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy) (**6**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,47 (s, 1H); 8,07–8,02 (m, 1H); 7,97–7,92 (m, 3H); 7,54–7,42 (m, 2H); 7,31–7,24 (m, 2H); 4,87 (s, 1H); 3,97–3,86 (m, 6H); 3,30–3,26 (m, 8H); 2,39 (s, 3H); 1,78 (m, 8H); 1,43–1,28 (m, 36H); 0,93–0,89 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,04; 172,29; 169,62; 166,83; 157,74; 145,13; 141,54; 139,59; 137,91; 133,05; 131,07; 129,17; 128,25; 127,91; 96,48; 84,63; 65,59; 65,32; 55,64; 53,60; 51,30; 33,04; 30,65; 30,51; 30,41; 30,18; 27,45; 25,24; 23,78; 23,59; 14,54.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{IN}_7\text{O}_9\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1140,30$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 56,88; H = 7,96; N = 8,60; wartości zmierzone (%): C = 56,43; H = 8,43; N = 8,19.

Migdalan, jodosulfuron metylowy decylo-1,10-bis(decylodimetyloamoniowy) (**7**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,48 (s, 1H); 8,08–8,00 (m, 1H); 7,99–7,93 (m, 3H); 7,55–7,41 (m, 2H); 7,33–7,25 (m, 2H); 4,88 (s, 1H); 3,94–3,85 (m, 6H); 3,31–3,25 (m, 8H); 2,40 (s, 3H); 1,79 (m, 8H); 1,45–1,29 (m, 40H); 0,91–0,86 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,01; 172,30; 169,65; 166,85; 157,72; 145,16; 141,55; 139,60; 137,93; 133,07; 131,05; 129,18; 128,28; 127,94; 96,50; 84,65; 65,62; 65,34; 55,65; 53,58; 51,28; 33,01; 30,68; 30,54; 30,42; 30,19; 27,45; 25,24; 23,76; 23,63; 14,56.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{56}\text{H}_{94}\text{IN}_7\text{O}_9\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1168,36$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 57,57; H = 8,11; N = 8,39; wartości zmierzone (%): C = 57,15; H = 8,51; N = 7,95.

Migdalan, jodosulfuron metylowy dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy) (**8**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,49 (s, 1H); 8,10–8,03 (m, 1H); 7,95–7,93 (m, 3H); 7,55–7,45 (m, 2H); 7,31–7,21 (m, 2H); 4,86 (s, 1H); 3,99–3,89 (m, 6H); 3,26 (m, 4H); 3,05–3,00 (m, 12H); 2,41 (s, 3H); 1,74–1,73 (m, 8H); 1,35–1,29 (m, 44H); 0,91–0,87 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,03; 172,31; 169,66; 166,83; 156,38; 143,86; 141,45; 139,58; 137,91; 133,02; 130,97; 129,09; 128,34; 127,93; 96,39; 84,52; 66,08; 65,40; 55,63; 53,56; 51,28; 33,04; 30,60; 30,55; 30,41; 30,22; 27,39; 25,19; 23,73; 23,57; 14,49.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{58}\text{H}_{98}\text{IN}_7\text{O}_9\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1196,41$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 58,23; H = 8,26; N = 8,20; wartości zmierzone (%): C = 57,77; H = 7,80; N = 7,72.

Octan, jodosulfuron metylowy heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowy) (**9**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,46 (s, 1H); 7,93–7,89 (m, 1H); 7,25–7,23 (m, 2H); 4,02–3,82 (m, 6H); 3,36–3,28 (m, 8H); 3,15–3,02 (m, 12H); 2,44–2,31 (m, 3H); 1,76 (m, 8H); 1,44–1,22 (m, 32H); 0,96–0,83 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,46; 172,82; 170,43; 167,57; 158,09; 145,37; 141,32; 139,59; 133,57; 131,16; 96,69; 66,02; 65,72; 55,99; 53,96; 51,72; 33,51; 31,08; 30,89; 30,75; 27,92; 25,69; 24,19; 24,10; 23,74; 14,97.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1020,15$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 54,16; H = 8,10; N = 9,61; wartości zmierzone (%): C = 54,62; H = 7,62; N = 10,05.

Octan, jodosulfuron metylowy oktylo-1,8-bis(decylodimetyloamoniowy) (**10**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,46 (s, 1H); 7,93–7,89 (m, 1H); 7,25–7,23 (m, 2H); 4,02–3,82 (m, 6H); 3,36–3,28 (m, 8H); 3,15–3,02 (m, 12H); 2,44–2,31 (m, 3H); 1,76 (m, 8H); 1,44–1,22 (m, 36H); 0,96–0,83 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,46; 172,82; 170,43; 167,57; 158,09; 145,37; 141,32; 139,59; 133,57; 131,16; 96,69; 66,02; 65,72; 55,99; 53,96; 51,72; 33,51; 31,08; 30,89; 30,75; 27,92; 25,69; 24,19; 24,10; 23,74; 14,97.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{48}\text{H}_{86}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1048,21$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,00; H = 8,27; N = 9,35; wartości zmierzone (%): C = 54,53; H = 8,69; N = 9,79.

Octan, jodosulfuron metylowy decylo-1,10-bis(decylodimetyloamoniowy) (**11**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,47 (s, 1H); 7,92–7,87 (m, 1H); 7,26–7,23 (m, 2H); 4,03–3,84 (m, 6H); 3,37–3,29 (m, 8H); 3,13–3,02 (m, 12H); 2,43–2,32 (m, 3H); 1,77 (m, 8H); 1,43–1,22 (m, 40H); 0,97–0,83 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,47; 172,79; 170,40; 167,58; 158,11; 145,39; 141,28; 139,57; 133,54; 131,12; 96,72; 66,03; 65,75; 55,97; 53,98; 51,75; 33,54; 31,10; 30,90; 30,76; 27,90; 25,70; 24,16; 24,11; 23,74; 15,00.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1076,26$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 55,80; H = 8,43; N = 9,11; wartości zmierzone (%): C = 56,19; H = 8,89; N = 9,59.

Octan, jodosulfuron metylowy dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy) (**12**)

^1H NMR (300,07 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 8,47 (s, 1H); 7,93–7,86 (m, 1H); 7,25–7,23 (m, 2H); 4,01–3,86 (m, 6H); 3,38–3,30 (m, 8H); 3,11–3,01 (m, 12H); 2,43–2,32 (m, 3H); 1,78 (m, 8H); 1,44–1,21 (m, 44H); 0,98–0,85 (m, 6H).

^{13}C NMR (75,46 MHz, CD_3OD) δ [ppm] = 180,46; 172,80; 170,38; 167,57; 158,13; 145,41; 141,30; 139,58; 133,54; 131,11; 96,73; 66,05; 65,71; 55,98; 53,98; 51,74; 33,55; 31,10; 30,88; 30,74; 27,91; 25,71; 24,17; 24,11; 23,71; 14,98.

Analiza elementarna CHN dla $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{IN}_7\text{O}_8\text{S}$ ($M_{\text{mol}} = 1102,30$ g/mol): wartości obliczone (%): C = 56,66; H = 8,41; N = 8,89; wartości zmierzone (%): C = 57,07; H = 8,87; N = 9,38.

Badanie rozpuszczalności

Dla wszystkich otrzymanych soli przeprowadzono test rozpuszczalności w dziesięciu popularnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: woda, metanol, DMSO, acetonitryl, aceton, octan etylu, 2-propanol, chloroform, toluen i heksan. W tabeli 3 zestawiono otrzymane wyniki.

Odnotowano, że wszystkie otrzymane sole wykazują najwyższą rozpuszczalność w metanolu i chloroformie. W przypadku soli z anionem *trans*-cynamonianowym zaobserwowano wzrastającą rozpuszczalność w metanolu i acetonitrylu oraz malejącą w acetonie i 2-propanolu wraz z wydłużeniem mostka w kationie bis-amoniowym. Dla cieczy jonowych z anionem migdalanowym odnotowano zmniejszanie się powinowactwa do acetonitrylu i acetonu wraz z wydłużeniem mostka łączącego czwartorzędowe atomy azotu w kationie. Dla szeregu homologicznego z anionem octanowym zaobserwowano wpływ budowy kationu bis-amoniowego tylko w acetonitrylu i acetonie, w którym najlepiej rozpuszczały się sole z mostkiem oktylowym (**10**) i decylowym (**11**). Wszystkie syntezowane cieczki jonowe były nierozpuszczalne w wodzie, octanie etylu, toluenie oraz heksanie. Brak rozpuszczalności w wodzie może być spowodowany występowaniem anionu 4-jodo-2-[3-(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-yl)-ureidosulfonyl]benzoesanowego. Porównując 3 uzyskane szeregi homologiczne IL, odnotowano, że na rozpuszczalność największy wpływ ma budowa kationu, co może być związane z ułożeniem się w przestrzeni co najmniej 2 długich łańcuchów węglowych w strukturze soli.

Tabela 3. Rozpuszczalność bis-amoniowych cieczy jonowych w temperaturze 25°C

Symbol	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	2-propanol	Octan etylu	Chloroform	Toluen	Heksan
1	–	3	3	3	1	3	–	1	–	–
2	–	1	3	3	2	3	–	1	–	–
3	–	1	3	2	2	3	–	1	–	–
4	–	1	3	2	3	–	–	1	–	–
5	–	1	3	1	1	3	–	1	–	–
6	–	3	3	1	2	3	–	2	–	–
7	–	2	3	1	2	3	–	2	–	–
8	–	1	3	3	3	3	–	1	–	–
9	–	1	3	2	3	3	–	1	–	–
10	–	1	3	1	1	3	–	1	–	–
11	–	1	3	1	1	3	–	1	–	–
12	–	1	3	2	3	3	–	1	–	–

1 – bardzo dobrze rozpuszczalne; 2 – dobrze rozpuszczalne; 3 – słabo rozpuszczalne; „–” – nierozpuszczalne

WNIOSKI

W niniejszej pracy opisano wydajną metodę syntezy trzech szeregów homologicznych bis-amoniowych cieczy jonowych z kationem alkilo-1,ω-bis(decylodimetyloamoniowym) oraz anionem 4-jodo-2-[3-(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo)-ureidosulfonylo]benzoesanym i *trans*-cynamonianowym lub migdalanowym lub octanowym. Czystość otrzymanych soli wyznaczono za pomocą miareczkowania dwufazowego. Otrzymane sole charakteryzują się czystością zawierającą się w zakresie 95–99%. Struktury syntezowanych soli potwierdzono za pomocą spektroskopii NMR. Większość otrzymanych związków była lepкими cieczami w temperaturze 25°C, co umożliwia zaliczenie ich do grupy niskotemperaturowych cieczy jonowych. Wyjątek stanowił octan 4-jodo-2-[3-(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo)-ureidosulfonylo]benzoesan heksylo-1,6-bis(decylodimetyloamoniowy) i octan 4-jodo-2-[3-(4-metoksy-6-metylo-1,3,5-triazyn-2-ylo)-ureidosulfonylo]-benzoesan dodecylo-1,12-bis(decylodimetyloamoniowy), które były ciałami stałymi o temperaturach topnienia niższych od 100°C, co pozwala zaklasyfikować je do grupy cieczy jonowych. Podczas analizy rozpuszczalności zauważono wpływ budowy kationu na rozpuszczalność w testowanych rozpuszczalnikach. Wszystkie sole były rozpuszczalne w 6 z 10 testowanych rozpuszczalników (metanolu, DMSO, acetonitrylu, acetonie, 2-propanolu, chloroformie). W przypadku rozpuszczalników apolarnych (octan etylu, toluen, heksan) żadne otrzymane ciecze jonowe nie wykazywały powinowactwa.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

LITERATURA

- [1] Wasserscheid P., Welton T. (red.). Ionic liquids in synthesis. Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- [2] Holbrey J.D., Seddon K.R. Ionic liquids. Clean Prod. Proc. 1999, 1, 223–236.

- [3] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. O cieczach jonowych „w pigułce” (historia, właściwości i rozwój). *Chemi*k. 2016, 70, 471–480.
- [4] Szymaniak D., Maćkowiak A., Marcinkowska K., Borkowski A., Chrzanowski Ł. i in. Herbicidal Ionic Liquids Containing the Acetylcholine Cation. *ChemPlusChem*. 2019, 84, 268–276.
- [5] Klejdysz T., Łęgosz B., Czurylskiwicz D., Czerniak K., Pernak J. biobased ionic liquids with abietate anion. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4, 6543–6550.
- [6] Maase M., Massonne K. Biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids: The first commercial process with ionic liquids. *ACS Sym. Ser.* 2005, 902, 126–132.
- [7] Marcinkowska K., Czerniak K., Giszter R., Niemczak M. Bis-amoniowe herbicydowe cieczy jonowe. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1633–1635.
- [8] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. *RSC Adv.* 2015, 5, 15487–15493.
- [9] Szymaniak D., Maćkowiak A., Ciarka K., Praczyk T., Marcinkowska K. i in. Synthesis and characterization of double-salt herbicidal ionic liquids comprising both 4-chloro-2-methylphenoxyacetate and trans-cinnamate anions. *ChemPlusChem*. 2020, 85, 2281–2289.
- [10] Vogel A.I., Furniss B.S. Vogel’s textbook of practical organic chemistry. New York, Wiley & Sons, 1984.

AMINOKWASOWE POCHODNE NAPROKSENU I KETOPROFENU JAKO ALTERNATYWA DLA DOTYCHCZAS STOSOWANYCH LEKÓW Z GRUPY NLPZ

Ewelina ŚWIĄTEK, Paula OSSOWICZ-RUPNIEWSKA, Joanna KLEBEKO

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

WSTĘP

Modyfikacje naproksenu i ketoprofenu

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) to grupa preparatów najczęściej przepisywana i stosowana wśród pacjentów na całym świecie. Ze względu na właściwości przeciwgorączkowe, przeciwbólowe i przeciwzapalne leki te charakteryzują się szerokim zakresem zastosowania. Wykorzystywane są m.in. w reumatologii, gorączce reumatycznej, reumatoidalnym zapaleniu stawów, ostrym napadzie dny moczanej. Ponadto mają zastosowanie w leczeniu urazów, po zabiegach chirurgicznych, przy migrenie, a także jako leki obniżające gorączkę. Niestety NLPZ odpowiedzialne są za wywoływanie wielu działań ubocznych, co stanowi szczególne zagrożenie ze względu na skalę, na jaką są stosowane. Leki te mają m.in. negatywny wpływ na układ krążenia, nerki, wątrobę, ciśnienie krwi, przewód pokarmowy. Mogą również powodować zapalenie błony śluzowej żołądka [1–3].

NLPZ, w tym naproksen i ketoprofen, cechują się słabą rozpuszczalnością w wodzie, a tym samym mają ograniczoną przenikalność przez błony biologiczne. Modyfikacje cząsteczki tych leków mają na celu poprawę rozpuszczalności, zwiększenie biodostępności, a także wydłużenie okresu półtrwania związków w osoczu krwi. Poszukiwanie i otrzymywanie nowych pochodnych NLPZ ma także zapobiegać skutkom ubocznym ze strony przewodu pokarmowego lub ograniczać je [4–6].

Jednym ze sposobów otrzymywania leków charakteryzujących się zwiększoną rozpuszczalnością i przenikalnością jest synteza proleków. W wyniku badań Aboul-Fadl i in. otrzymali proleki, amidy naproksenu z następującymi estrami aminokwasów: estrami metylowymi L-alaniny, D-alaniny, kwasu α -aminomasłowego, D-waliny, L-leucyny, estrem dimetylowym kwasu L-asparaginowego czy estrami etylowymi glicyny, β -alaniny, D,L-alaniny, L-waliny, L-metioniny, L-feniloalaniny. Badania biodostępności *in vivo* dwóch najsilniejszych proleków (pochodnych glicynianu etylu i L-walinianu etylu) wykazały, że te proleki charakteryzują się wyższą biodostępnością (nawet do 200%) w porównaniu z wyjściowym związkiem: naprokselem. Ponadto proleki będące pochodnymi naproksenu i glicynianu etylu lub L-walinianu etylu wykazały obiecujące wyniki w uwalnianiu związku aktywnego. Przeprowadzone modyfikacje naproksenu spowodowały zwiększenie chemoprewencyjnej aktywności wobec raka jelita grubego HT-29 [7–9].

Zmodyfikowanie substancji aktywnej z formy kwasowej do postaci ciekłej soli jest sposobem poprawy rozpuszczalności oraz wiąże się z ograniczeniem zjawiska polimorfizmu zaburzającego biodostępność leku występującego w krystalicznej formie. Azevedo i in. otrzymali nowe aktywne farmaceutycznie ciecze jonowe (API-IL) na bazie choline z anionem pochodzącym od ketoprofenu i naproksenu. Na podstawie badań rozpuszczalności stwierdzono, że otrzymane API-IL charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością, a także mają korzystną zdolność do interakcji z błonami biologicznymi. Naproksen z kationem choline wykazał 4-krotnie większą rozpuszczalność w porównaniu z solą sodową napro-

ksenu. Natomiast pochodna ketoprofenu i choliny charakteryzowała się 58-krotnie większą rozpuszczalnością w odniesieniu do ketoprofenu. Zwiększenie rozpuszczalności może mieć pozytywny wpływ na biodostępność leku, a tym samym poprawę jego wchłaniania [10].

Zastosowanie koamorficznych mieszanin aminokwasów może stanowić obiecujący sposób tworzenia fizycznie stabilnych układów amorficznych o zwiększonej rozpuszczalności w wodzie. Otrzymano i zbadano koamorficzne mieszaniny tryptofanu, argininy i proliny z naproksenem. Mieszanina naproksenu, tryptofanu i proliny (NAP-TRP-PRO) charakteryzowała się zwiększoną rzeczywistą szybkością rozpuszczania (IDR) w porównaniu z naproksenem. Tę samą zależność zaobserwowano po utworzeniu koamorficznej soli naproksenu i argininy (NAP-ARG). Wprowadzenie do mieszaniny proliny (NAP-ARG-PRO) spowodowało zmniejszenie stabilności związku, ale jednocześnie zaobserwowano największą wartość właściwej szybkości rozpuszczania (ang. *intrinsic dissolution rate*, IDR) dla tego układu [11].

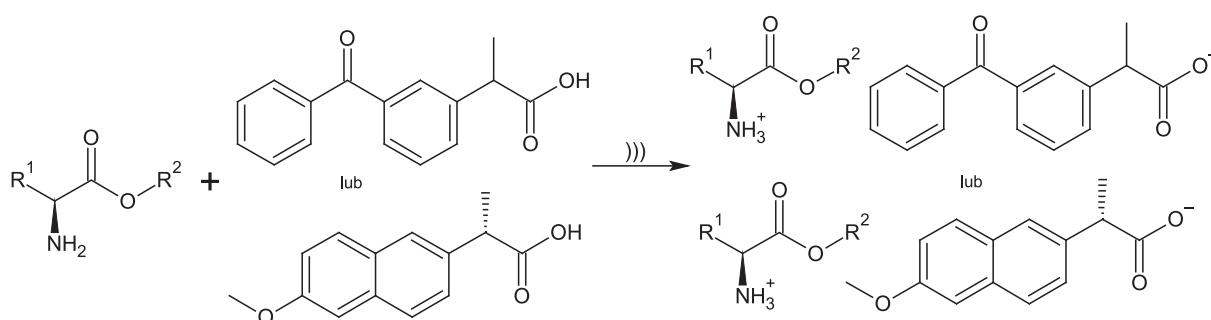
WYNIKI BADAŃ

Z literatury znane jest otrzymywanie ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych aminokwasów. Związki zostały otrzymane w wyniku równomolowej reakcji estru i odpowiedniego kwasu w środowisku chloroformu. Reakcję prowadzono, stosując mieszkadło magnetyczne w temperaturze pokojowej w ciągu 20 min [12, 13].

Synteza pochodnych ketoprofenu i naproksenu

W wyniku reakcji protonowania estru alkilowego aminokwasu odpowiednim kwasem: ketoprofenem lub naproksenem uzyskano 10 ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny. Ketoprofen stanowił mieszaninę racemiczną i został wydzielony z tabletek Ketonal forte® (100 mg), a naproksen z gotowej postaci leku Naproxen 500 Hasco® (500 mg). Reakcję prowadzono w polu ultradźwiękowym o częstotliwości 35 kHz i mocy 180 W. Jako rozpuszczalnik do syntezy zastosowano chloroform. Reakcja przebiegała zgodnie ze schematem przedstawionym na ryc. 1.

Otrzymane związki to białe ciała stałe, a wydajność syntezy wynosiła 96–99%. W tabeli 1 przedstawiono zestawienie syntez ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny.



R¹: -CH(CH₃)₂ lub -CH₂CH(CH₃)₂

R²: -CH₂CH₃, -CH(CH₃)₂, -CH₂CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₂CH₃

Ryc. 1. Schemat reakcji

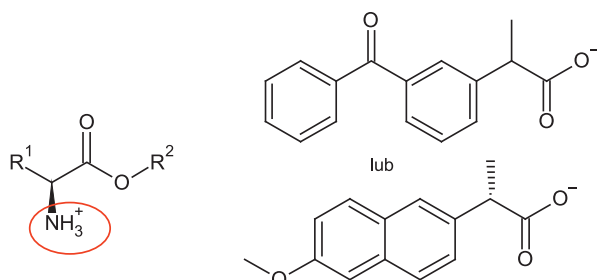
Tabela 1. Zestawienie wyników syntez ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny

Związek	Wydajność [%]	Postać
[L-LeuOEt][KETO]	98	białe ciało stałe
[L-ValOEt][KETO]	99	białe ciało stałe
[L-ValOiPr][KETO]	97	białe ciało stałe
[L-ValOPr][KETO]	98	białe ciało stałe
[L-ValOBu][KETO]	99	białe ciało stałe
[L-LeuOEt][NAP]	96	białe ciało stałe
[L-ValOEt][NAP]	98	białe ciało stałe
[L-ValOiPr][NAP]	98	białe ciało stałe
[L-ValOPr][NAP]	97	białe ciało stałe
[L-ValOBu][NAP]	99	białe ciało stałe

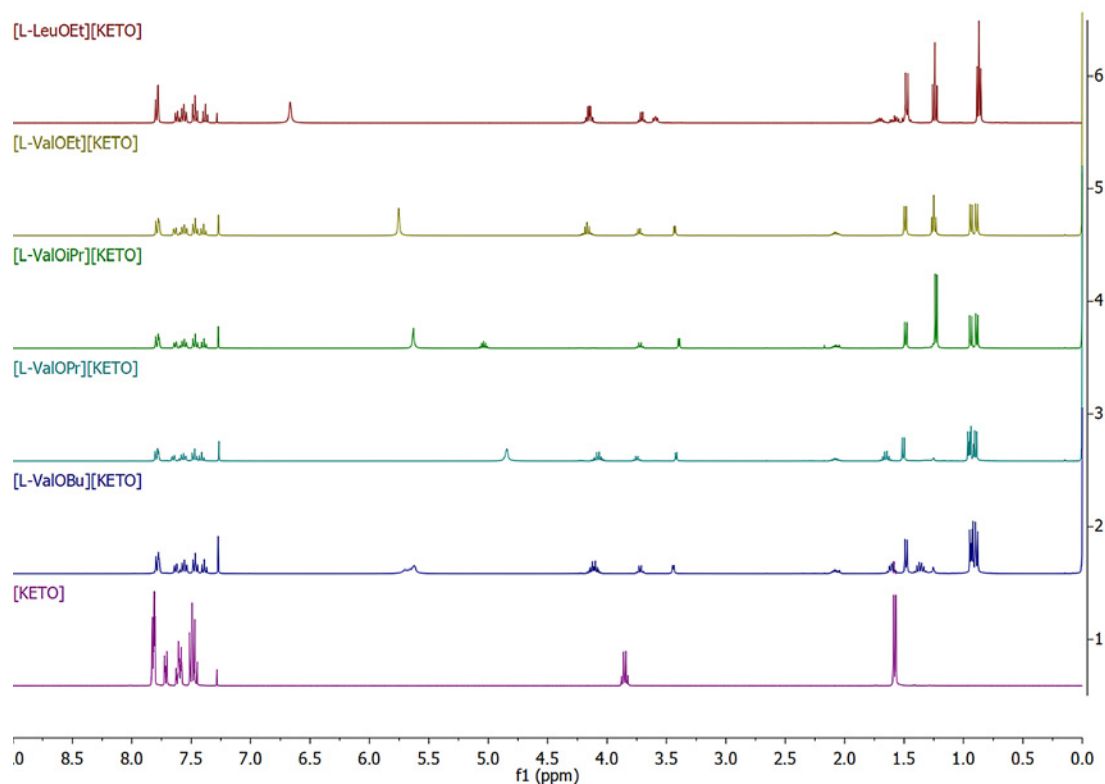
Magnetyczny rezonans jądrowy (NMR)

Widma protonowe i węglowe magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano na spektrometrze Bruker DPX 400 MHz, przy częstotliwości 400 MHz dla widm protonowych i 100 MHz dla widm węglowych. Związki rozpuszczone były w CDCl_3 . Jako wzorzec przesunięcia chemicznego zastosowano tetrametylosilan. Szczegółowa analiza widm NMR potwierdziła tożsamość i czystość otrzymanych związków. Zaobserwowano obecność sygnału pochodzącego od trzech protonów związanych z atomem azotu grupy aminowej. Świadczy to o sprotonowaniu grupy aminowej i uzyskaniu oczekiwanych związków. Potwierdza to również budowę jonową produktów. W tabeli 2 zestawiono przesunięcia chemiczne sygnału pochodzącego od sprotonowanej grupy aminowej.

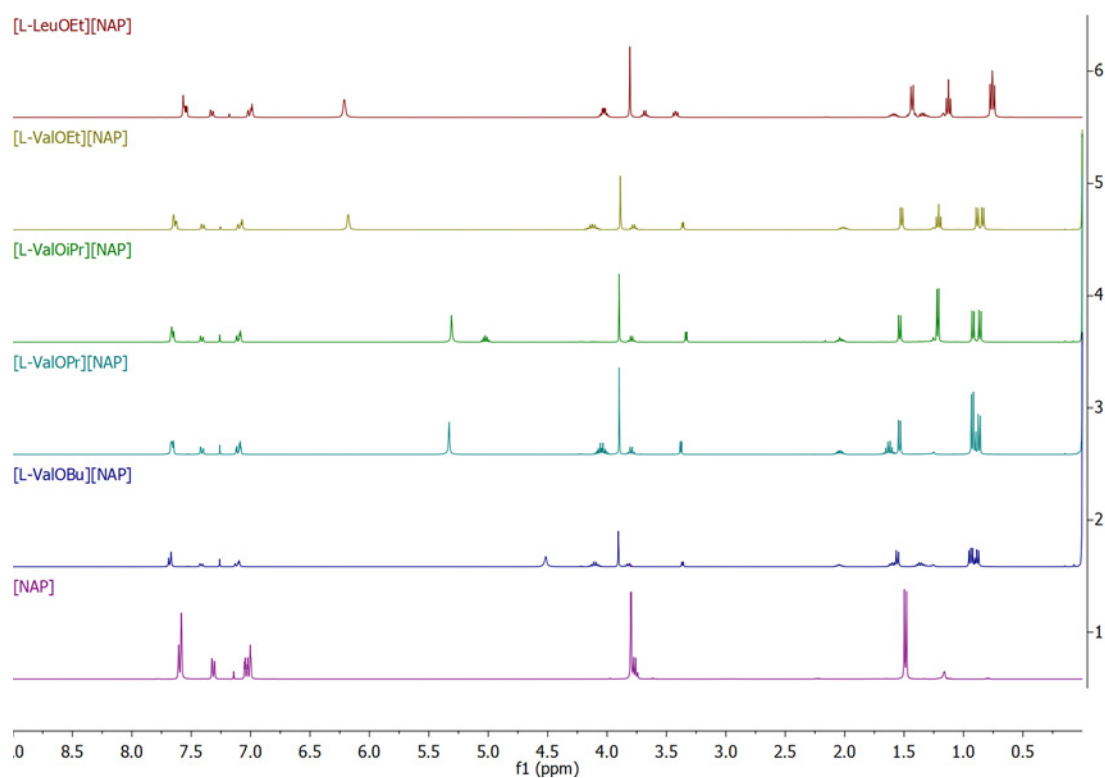
Tabela 2. Zestawienie wartości przesunięć chemicznych protonów grupy aminowej w ketoprofenianach i naproksenianach estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny



Związek	Przesunięcie chemiczne [ppm]
[L-LeuOEt][KETO]	6,67
[L-ValOEt][KETO]	5,75
[L-ValOiPr][KETO]	5,63
[L-ValOPr][KETO]	4,84
[L-ValOBu][KETO]	5,62
[L-LeuOEt][NAP]	6,21
[L-ValOEt][NAP]	6,18
[L-ValOiPr][NAP]	5,31
[L-ValOPr][NAP]	5,33
[L-ValOBu][NAP]	4.52



Ryc. 2. Widma ^1H NMR ketoprofenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz ketoprofenu



Ryc. 3. Widma ^1H NMR naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz ketoprofenu

Na ryc. 2 i 3 zestawiono widma protonowe ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz wyjściowych kwasów.

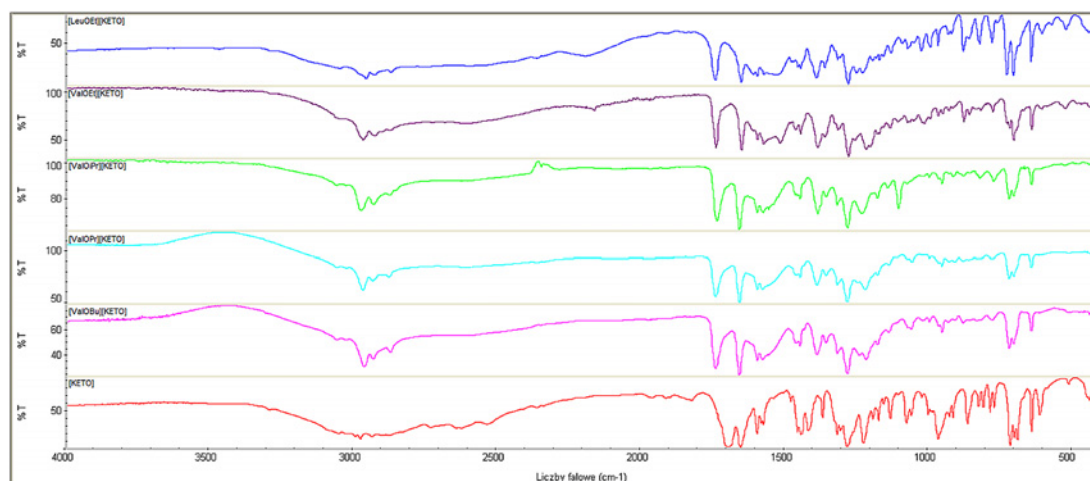
Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR)

Widma FT-IR otrzymanych związków wykonano techniką ATR, wykorzystującą zjawisko osłabionego całkowitego odbicia światła. Badanie przeprowadzono spektrometrem Nicolet 380 z diamentową przystawką ATR. Widma zarejestrowano i analizowano przy użyciu programu OMNIC. W tabeli 3 zestawiono położenie pasm absorpcji w podczerwieni dla wybranych typów drgań i przypisanych im wiązań występujących w badanych związkach.

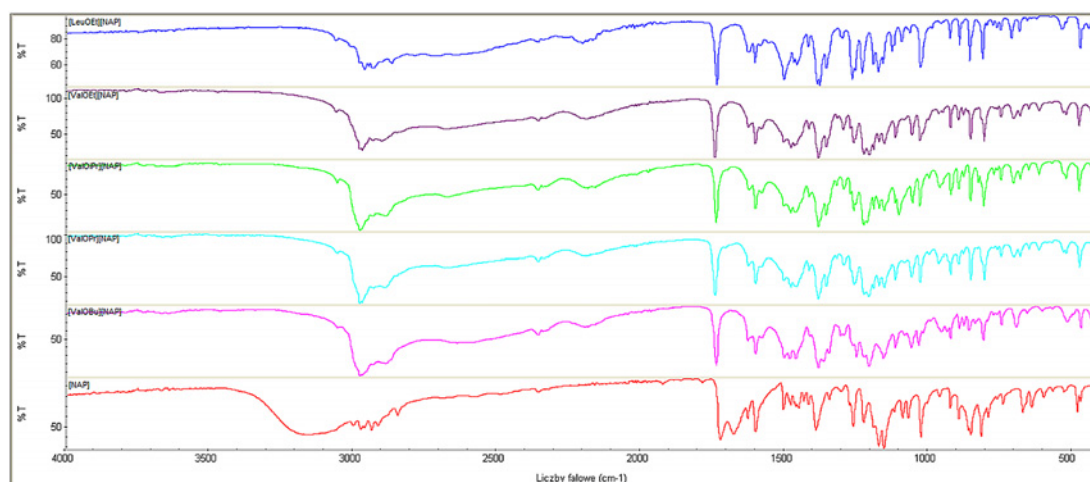
Tabela 3. Charakterystyka wybranych pasm absorpcji ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny

Związek	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgań
[L-LeuOEt][KETO]	2957,29	C-H alifatyczne
	1742,43	C=O
	1596,80	C=C aromatyczne
	1573,98	COO- asymetryczne
	1391,48	COO- symetryczne
[L-ValOEt][KETO]	2968,16	C-H alifatyczne
	1740,52	C=O
	1596,18	C=C aromatyczne
	1573,99	COO- asymetryczne
	1386,67	COO- symetryczne
[L-ValOiPr][KETO]	2975,50	C-H alifatyczne
	1738,14	C=O
	1597,02	C=C aromatyczne
	1577,03	COO- asymetryczne
	1386,68	COO- symetryczne
[L-ValOPr][KETO]	2969,21	C-H alifatyczne
	1742,10	C=O
	1596,96	C=C aromatyczne
	1578,38	COO- asymetryczne
	1389,46	COO- symetryczne
[L-ValOBu][KETO]	2964,15	C-H alifatyczne
	1742,03	C=O
	1597,05	C=C aromatyczne
	1578,22	COO- asymetryczne
	1389,07	COO- symetryczne
[L-LeuOEt][NAP]	2963,97	C-H alifatyczne
	1740,40	C=O
	1605,68	C=C aromatyczne
	1586,17	COO- asymetryczne
	1389,03	COO- symetryczne
[L-ValOEt][NAP]	2970,79	C-H alifatyczne
	1744,45	C=O
	1603,73	C=C aromatyczne
	1578,16	COO- asymetryczne
	1383,76	COO- symetryczne

Związek	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Rodzaj drgań
[L-ValO ⁱ Pr][NAP]	2980,29	C-H alifatyczne
	1740,19	C=O
	1603,64	C=C aromatyczne
	1585,79	COO- asymetryczne
	1384,40	COO- symetryczne
[L-ValOPr][NAP]	2980,13	C-H alifatyczne
	1743,63	C=O
	1602,98	C=C aromatyczne
	1584,98	COO- asymetryczne
	1385,04	COO- symetryczne
[L-ValOBu][NAP]	2980,44	C-H alifatyczne
	1739,69	C=O
	1603,06	C=C aromatyczne
	1581,16	COO- asymetryczne
	1386,09	COO- symetryczne



Ryc. 4. Zestawienie widm FT-IR ketoprofenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz ketoprofenu



Ryc. 5. Zestawienie widm FT-IR naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz naproksenu

Analiza widm FT-IR potwierdziła obecność charakterystycznych wiązań występujących w otrzymanych substancjach, a tym samym tożsamość związków. Na widmach zarejestrowano pasma absorpcji dla drgań rozciągających w wiązaniach: C-H, C=O, C=C w pierścieniu aromatycznym. Na widmach ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny zarejestrowano dwa pasma świadczące o obecności anionu karboksylowego i strukturze jonowej otrzymanych związków. W zakresie ok. 1570 cm⁻¹ widoczne jest pasmo drgań rozciągających asymetrycznych COO⁻, natomiast w zakresie ok. 1390 cm⁻¹ drgań symetrycznych COO⁻. Na ryc. 4 i 5 zestawiono widma pochodnych ketoprofenu i naproksenu oraz wyjściowych kwasów.

Analiza elementarna

W celu określenia składu pierwiastkowego wykonano analizę elementarną CHNS/O. Analizę przeprowadzono przy użyciu analizatora elementarnego Thermo Scientific™ FLASH 2000 CHNS/O Analyzer. Potwierdzono odpowiednią zawartość procentową pierwiastków, a tym samym skład pierwiastkowy analizowanych związków. W tabeli 4 zestawiono teoretyczne i zmierzone ilości azotu, węgla, wodoru i tlenu.

Tabela 4. Wyniki analizy elementarnej ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny

Związek	Wartość teoretyczna				Wartość zmierzona			
	N	C	H	O	N	C	H	O
[L-LeuOEt][KETO]	3,39	69,71	7,56	19,35	3,37	69,82	7,53	19,33
[L-ValOEt][KETO]	3,51	69,15	7,32	20,03	3,55	69,20	7,30	20,10
[L-ValOiPr][KETO]	3,39	69,71	7,57	19,35	3,38	69,75	7,56	19,34
[L-ValOPr][KETO]	3,39	69,71	7,57	19,35	3,37	69,74	7,55	19,33
[L-ValOBu][KETO]	3,27	70,23	7,78	18,71	3,25	70,25	7,80	19,69
[KETO]	0,00	75,58	5,55	18,88	0,00	75,56	5,56	18,88
[L-LeuOEt][NAP]	3,60	67,84	8,02	20,54	3,61	67,86	7,99	20,55
[L-ValOEt][NAP]	3,73	67,18	7,79	21,31	3,74	67,10	7,78	20,94
[L-ValOiPr][NAP]	3,60	67,84	8,02	20,54	3,59	67,46	8,05	20,16
[L-ValOPr][NAP]	3,60	67,84	8,02	20,54	3,58	67,85	8,05	20,17
[L-ValOBu][NAP]	3,47	68,46	8,24	19,83	3,48	68,67	8,27	19,34
[NAP]	0,00	73,03	6,13	20,85	0,00	73,85	6,17	20,44

Skręcalność

Skręcalność właściwą i optyczną zmierzono przy użyciu automatycznego polarymetru Autopol IV firmy Rudolph Research Analytical. Na podstawie pomiarów skręcalności właściwej obliczono wartość skręcalności molowej według poniższego równania:

$$[M]_{589}^{20} = \frac{[\alpha]_{589}^{20} \cdot M}{100}$$

gdzie: $[\alpha]_{589}^{20}$ – skręcalność właściwa w temperaturze 20°C, przy długości fali 589 nm, M – masa molowa badanego związku [g/mol].

Na podstawie badań skręcalności wykazano, że otrzymane pochodne ketoprofenu i naproksenu są optycznie czynne i skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo (znak +). W tabeli 5 zestawiono wartości skręcalności analizowanych związków.

Tabela 5. Wyniki skręcalności światła spolaryzowanego dla ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz wyjściowych związków – ketoprofenu i naproksenu

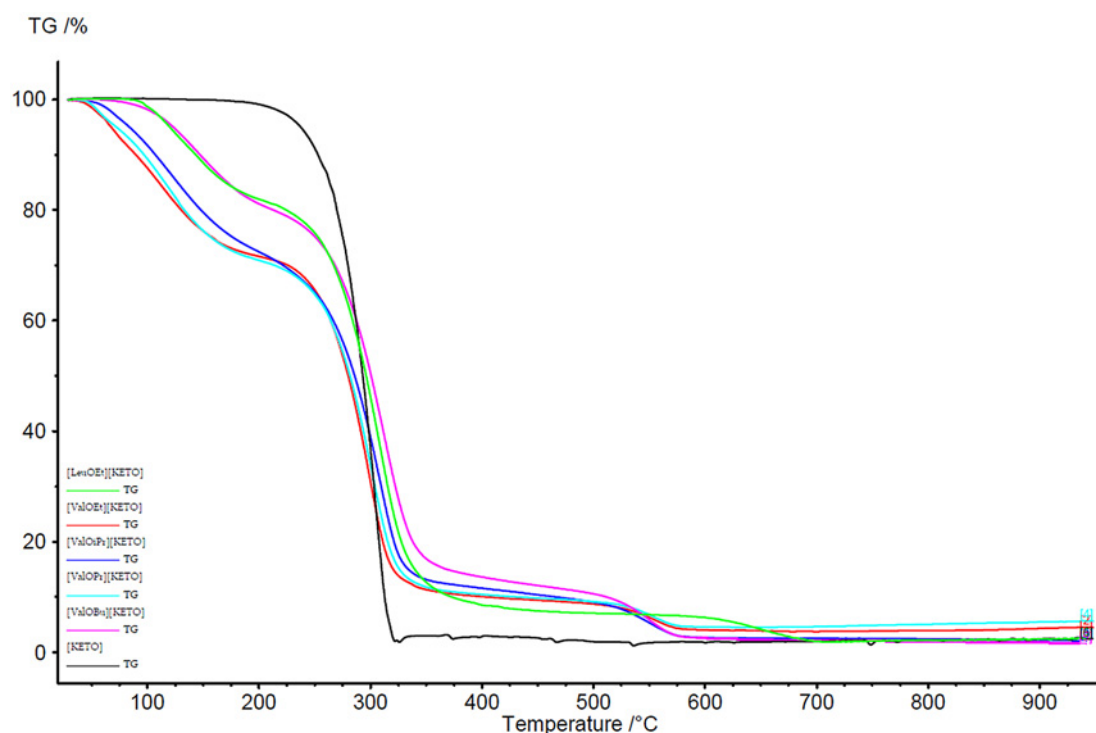
Związek	Masa molowa [g/mol]	Skręcalność optyczna	Skręcalność właściwa	Skręcalność molowa
[L-LeuOEt][KETO] (c = 0,508 g/100 cm ³ EtOH)	413,507	+0,039	+7,739	+32,002
[L-ValOEt][KETO] (c = 0,512 g/100 cm ³ EtOH)	399,480	+0,024	+4,679	+18,690
[L-ValOiPr][KETO] (c = 0,503 g/100 cm ³ EtOH)	413,507	+0,041	+8,083	+33,426
[L-ValOPr][KETO] (c = 0,517 g/100 cm ³ EtOH)	413,507	+0,028	+5,455	+22,559
[L-ValOBu][KETO] (c = 0,511 g/100 cm ³ EtOH)	427,533	+0,021	+4,167	+17,819
[KETO] (c = 0,509 g/100 cm ³ EtOH)	254,281	0	0	0
[L-LeuOEt][NAP] (c = 0,519 g/100 cm ³ EtOH)	389,485	+0,151	+29,052	+113,110
[L-ValOEt][NAP] (c = 0,502 g/100 cm ³ EtOH)	375,459	+0,149	29,630	+111,250
[L-ValOiPr][NAP] (c = 0,527 g/100 cm ³ EtOH)	389,485	+0,162	+30,740	+120,870
[L-ValOPr][NAP] (c = 0,507 g/100 cm ³ EtOH)	389,485	+0,157	+ 31,034	+111,973
[L-ValOBu][NAP] (c = 0,521 g/100 cm ³ EtOH)	403,512	+0,155	+ 29,750	+120,050
[NAP] (c = 0,514 g/100 cm ³ EtOH)	230,259	+0,262	+ 50,988	+117,410
[L-Leu]	131,18	+0,106	+10,57	+13,87
[L-Val]	117,150	+0,053	+5,305	+6,215

Stabilność termiczna

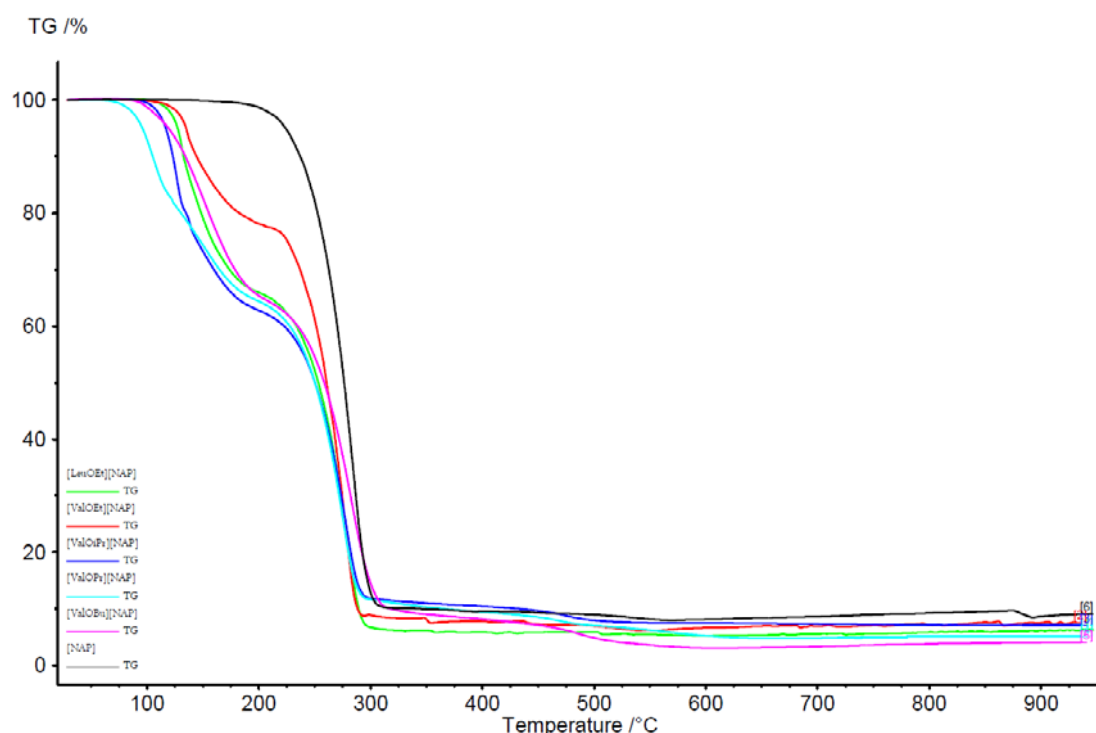
Stabilność termiczną związków zbadano przy użyciu aparatu Proteus Thermal Analysis TG 209 F1 Libra firmy Netzsch. W tabeli 6 zestawiono poszczególne temperatury odczytane z krzywej TG.

Tabela 6. Stabilność termiczna związków

Związek	T_{onset} [°C]	T 5% [°C]	T 50% [°C]
[L-LeuOEt][KETO]	95,7	120,1	296,1
[L-ValOEt][KETO]	100,4	114,1	294,7
[L-ValOiPr][KETO]	69,4	83,3	284,6
[L-ValOPr][KETO]	52,3	61,1	275,6
[L-ValOBu][KETO]	101,1	122,2	299,9
[KETO]	265,4	236,3	292,6
[L-LeuOEt][NAP]	120,1	127,3	253,2
[L-ValOEt][NAP]	121,2	133,6	260,1
[L-ValOiPr][NAP]	77,7	86,5	243,1
[L-ValOPr][NAP]	112,1	116,2	250,1
[L-ValOBu][NAP]	109,4	115,9	255,2
[NAP]	249,9	223,9	276,3



Ryc. 6. Zestawienie krzywych TG ketoprofenianów estrów alkilowych L-leucyny i L-waliny oraz ketoprofenu



Ryc. 7. Zestawienie krzywych TG naproksenianów estrów alkilowych L-leucyny i L-waliny oraz naproksenu

Na podstawie badań stabilności termicznej stwierdzono, że otrzymane ketoprofeniany i naprokse-
niany estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny charakteryzują się niższą stabilnością termiczną w porów-
naniu z wyjściowymi kwasami: ketoprofenem i naprokse-
nem. Na ryc. 6 i 7 przedstawiono krzywe TG
ketoprofenianów i naproksenianów estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny oraz wyjściowych kwasów.

Temperatura topnienia

Temperaturę topnienia otrzymanych pochodnych wyznaczono przy użyciu aparatu OptiMelt oraz metody różnicowej kalorymetrii różnicowej. Otrzymane ketoprofeniany estrów alkilowych L-waliny miały postać wosków, dlatego nie udało się ich przenieść do kapilary, a tym samym wyznaczyć temperatury topnienia na aparacie OptiMelt. Wartości temperatur wyznaczone obiema metodami były porównywalne, a różnice wynikają z zastosowanej metodyki pomiaru. Zauważono, że wraz z wydłużeniem długości łańcucha alifatycznego maleje temperatura topnienia. Ketoprofeniany estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny wykazały temperaturę topnienia poniżej 100°C, dlatego można je zaliczyć do grupy cieczy jonowych. W tabeli 7 zestawiono zmierzone temperatury topnienia dla poszczególnych związków.

Tabela 7. Temperatury topnienia

Związek	Temperatura topnienia	
	OptiMelt [°C]	DSC [°C]
[L-LeuOEt][KETO]	93,2–96,5	94,2
[L-ValOEt][KETO]	–	63,6
[L-ValOiPr][KETO]	–	58,6
[L-ValOPr][KETO]	–	60,1
[L-ValOBu][KETO]	–	58,8
[KETO]	94,1–96,5	92,2
[L-LeuOEt][NAP]	129,1–132,4	133,6
[L-ValOEt][NAP]	131,8–133,6	135,0
[L-ValOiPr][NAP]	132,4–134,5	139,6
[L-ValOPr][NAP]	116,2–118,2	122,6
[L-ValOBu][NAP]	101,1–103,9	105,9
[NAP]	153,2–155,6	155,7

Tabela 8. Rozpuszczalność związków w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych

Związek	Woda	Etanol	DMSO	Chloroform	Octan etylu	Eter dietylowy	Toluen	n-heksan
[L-LeuOEt][KETO]	-	+/-	+	+/-	-	-	+	-
[L-ValOEt][KETO]	-	+	+	+	-	+/-	-	-
[L-ValOiPr][KETO]	-	+	+	+/-	-	+	+	-
[L-ValOPr][KETO]	-	+	+	+	+	+/-	+	-
[L-ValOBu][KETO]	-	+	+	+	-	-	+	-
[KETO]	-	+	+	+	+/-	+	-	-
[L-LeuOEt][NAP]	-	+/-	+	+/-	-	-	-	-
[L-ValOEt][NAP]	-	+	+	+/-	+/-	-	-	-
[L-ValOiPr][NAP]	-	+/-	+	+	-	+/-	-	-
[L-ValOPr][NAP]	-	+	+	+	+/-	-	+/-	-
[L-ValOBu][NAP]	-	+	+	+	+	+/-	+/-	-
[NAP]	-	+	+	+/-	+/-	+/-	-	-

Rozpuszczalność

Zbadano rozpuszczalność związków w takich rozpuszczalnikach, jak: woda, etanol, DMSO, chloroform, octan etylu, eter dietylowy, toluen, *n*-heksan (tabela 8). Do interpretacji badań wykorzystano powszechnie znaną metodykę Vogla. Odważono 50 mg substancji i porcjami dodawano 0,5 cm³ roz-

puszczalnika. W zależności od objętości zastosowanego rozpuszczalnika określono rozpuszczalność związku:

- substancja dobrze rozpuszczalna (+) – 0,5 cm³,
- substancja trudno rozpuszczalna (+/-) – 1 cm³,
- substancja nierozpuszczalna (-) – 1,5 cm³.

Wszystkie badane związki rozpuszczały się w etanolu, DMSO i chloroformie, natomiast nie rozpuszczały się w wodzie i *n*-heksanie.

WNIOSKI

W wyniku reakcji estru alkilowego L-waliny oraz L-leucyny i odpowiedniego NLPZ (ketoprofen lub naproksen) uzyskano 10 związków o potencjalnym zastosowaniu jako NLPZ. Reakcję prowadzono w polu ultradźwiękowym. Tożsamość i czystość związków potwierdzono za pomocą analizy widm NMR i FT-IR. Analiza elementarna potwierdziła skład pierwiastkowy związków. Na podstawie badań skręcalności właściwej stwierdzono, że otrzymane pochodne ketoprofenu i naproksenu są optycznie czynne i skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego w prawo. Wykazano, że otrzymane ketoprofeniany i naprokseniany estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny charakteryzują się niższą stabilnością termiczną w porównaniu z wyjściowymi kwasami: ketoprofenem i naprokselem. Zauważono, że temperatura topnienia otrzymanych pochodnych maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego. Ponadto ketoprofeniany estrów alkilowych L-waliny i L-leucyny wykazały temperaturę topnienia poniżej 100°C. Ze względu na temperaturę topnienia oraz budowę jonową ketoprofeniany można zaliczyć do grupy cieczy jonowych.

LITERATURA

- [1] Woron J., Wordliczek J., Dobrogowski J. Porównanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Med. Dypl. 2011, 20, 55–63.
- [2] Wongrakpanich S., Wongrakpanich A., Melhado K., Rangaswami J. A Comprehensive review of non-steroidal anti-inflammatory drug use in the elderly. Aging Dis. 2018, 9, 143–150.
- [3] Międzybrodzki R. Kierunki poszukiwań i zastosowanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Post. Hig. Med. Dośw. 2004, 58, 438–448.
- [4] Chantreau G., Sharma M., Abednejad A., Neves B., Sèbe G. i in. Design of nonsteroidal anti-inflammatory drug-based ionic liquids with improved water solubility and drug delivery. ACS Sustain. Chem. Eng. 2019, 7, 14126–14134.
- [5] Perković I., Rajić Džolić Z., Zorc B. A convenient synthesis of new NSAID esters containing amino acid, urea and amide moieties. Acta Pharm. 2013, 63, 409–418.
- [6] Elsamani T., Ali M. Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) derivatives with anti-cancer activity. Am. J. Res. Commun. 2016, 4.
- [7] Vig B., Huttunen K., Laine K., Rautio J. Amino acids as promoieties in prodrug design and development. Adv. Drug Deliv. Rev. 2013, 65, 1370–1385.
- [8] Aboul-Fadl T., Al-Hamad S., Lee K., Li N., Gary B. i in. Novel non-cyclooxygenase inhibitory derivatives of naproxen for colorectal cancer chemoprevention. Med. Chem. Res. 2014, 23, 4177–4188.
- [9] Aboul-Fadl T., Al-Hamad S., Fouad E. Pharmacokinetic studies of naproxen amides of some amino acid esters with promising colorectal cancer chemopreventive activity. Bioorg. Chem. 2018, 76, 370–379.
- [10] Azevedo A., Costa S., Dias A., Marques A., Pinto P. i in. Anti-inflammatory choline based ionic liquids: Insights into their lipophilicity, solubility and toxicity parameters. J. Mol. Liq. 2017, 232, 20–26.

- [11] Jensen K., Löbmann K., Rades T., Grohgan H. Improving co-amorphous drug formulations by the addition of the highly water soluble amino acid, proline. *Pharmaceutics*. 2014, 6, 416–435.
- [12] Ossowicz P., Kardaleva P., Guncheva M., Klebko J., Świątek E. i in. Ketoprofen-based ionic liquids: synthesis and interactions with bovine serum albumin. *Molecules*. 2020, 25, 90.
- [13] Ossowicz P., Janus E., Klebko J., Świątek E., Kardaleva P. i in. Modulation of the binding affinity of naproxen to bovine serum albumin by conversion of the drug into amino acid ester salts. *J. Mol. Liq.* 2020, 319, 114283.

SPOIWA KLEJOWE Z ŻYWICAMI BENZOKSAZYNOWYMI – BADANIA PROCESU UTWARDZANIA

Marta TOKARCZYK, Mateusz WEISBRODT, Agata KRAŚKIEWICZ, Agnieszka KOWALCZYK

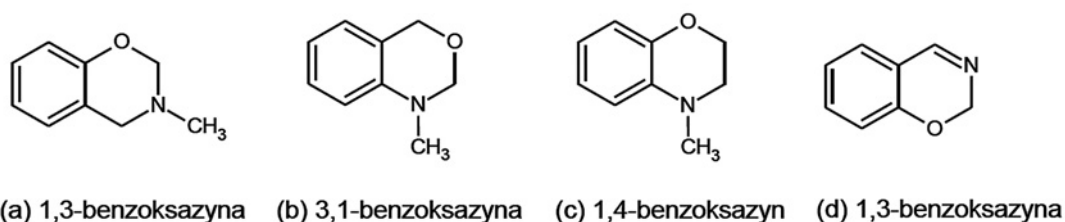
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych

WSTĘP

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

Cząsteczka benzoksazyny składa się z pierścienia oksazynowego (heterocykliczny, sześciocząłowy pierścień z atomem tlenu i azotu) połączonego z pierścieniem benzenowym [2]. Ze względu na położenie heteroatomów można wyróżnić kilka struktur benzoksazyny. Zostały one przedstawione na ryc. 1.



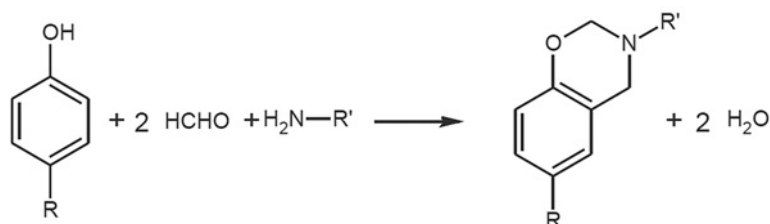
Ryc. 1. Struktura benzoksazyny i jej pochodnych w zależności od położenia heteroatomów

Najczęściej stosowana jest struktura 1,3-benzoksazyny (ryc. 1a). Związek ten jest przedmiotem zainteresowania w zakresie rozwoju materiałów polimerowych, ponieważ łatwo polimeryzuje według mechanizmu kationowego, w wyniku czego otrzymuje się polibenzoksazyny [2, 3].

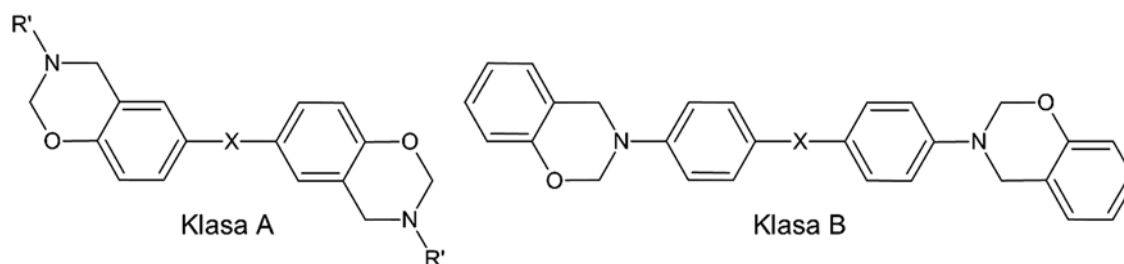
Badania nad benzoksazynami sięgają 1944 r., w którym to Holly i Cope opatentowali metodę otrzymywania tych związków [4]. Zrozumienie chemii tych związków zawdzięczamy Burke i innym badaczom, którzy w latach 50. i 60. ubiegłego wieku wnieśli fundamentalny wkład w ich poznanie. Natomiast w 1970 r. został przedstawiony pierwszy patent autorstwa Schreibera, który dotyczył modyfikacji żywic epoksydowych przy użyciu benzoksazyn. Kolejnym przełomem było w 1980 r. uzyskanie sieciowanych polibenzoksazyn otrzymanych na bazie wielofunkcyjnych benzoksazyn [2].

Żywice benzoksazynowe (ang. *benzoxazine resins*, BR) otrzymywane są z pochodnej fenolu, aminy pierwszorzędowej oraz formaldehydu. Zostało to przedstawione na ryc. 2, gdzie X i R' są podstawnikami (R' – CH₃, C₂H₅ lub benzen) [5].

Wśród żywic benzoksazynowych wyróżnia się dwie klasy, tj. A i B, które zostały ukazane na ryc. 3. Są one zaliczane do dwufunkcyjnych żywic benzoksazynowych, gdyż powstają w reakcji bisfenolu i monoaminy (klasa A) lub fenolu i diaminy (klasa B).



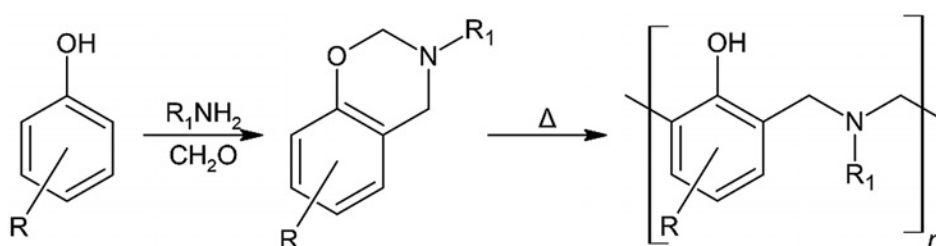
Ryc. 2. Synteza żywic benzoksazynowych [2]



Rcs. 3. Przykłady dwufunkcyjnych żywic benzoksazynowych

Charakterystyka żywic benzoksazynowych

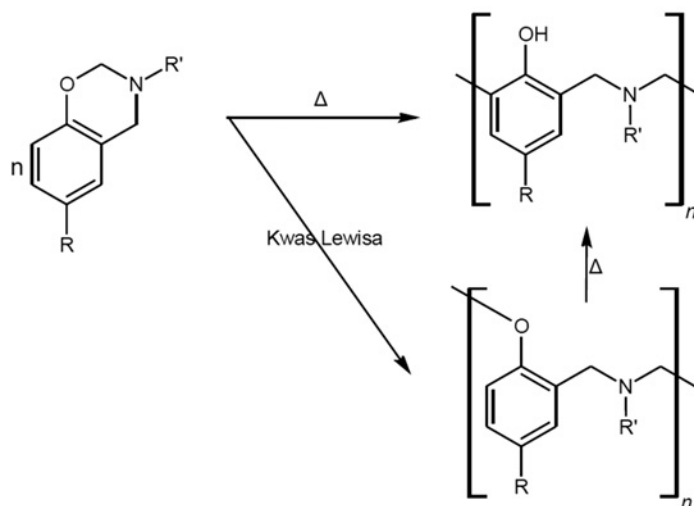
Ze względu na możliwość projektowania struktur oraz ciekawą budowę żywice benzoksazynowe są bardziej interesujące od żywic fenolowych lub epoksydowych. Powodowane jest to możliwością syntezy żywic z pochodnych fenolu, mono- lub poliamin oraz formaldehydu. Reakcja ta została przedstawiona na ryc. 4.



Ryc. 4. Synteza i polimeryzacja termiczna żywic benzoksazynowych [2]

Termiczna polimeryzacja żywic benzoksazynowych odbywa się w temperaturze od 160°C do 220°C po wpływem inicjatora kationowego, który stanowi resztkową ilość związku fenolowego używanego jako surowiec do otrzymywania benzoksazyny. Zanieczyszczenia tego typu zawiera większość komercyjnie dostępnych żywic. Reakcja polimeryzacji przebiega z otwarciem pierścienia według mechanizmu polimeryzacji kationowej [3]. W przypadku gdy reakcja zachodzi pod wpływem pozostałości fenolu lub innych związków posiadających labilny proton, otrzymuje się polimer o strukturze fenolowej. Natomiast gdy zastosuje się inny związek, niezawierający labilnego protonu, jak np. kwasy Lewisa, to reakcja polimeryzacji przebiega w niższej temperaturze, dając polimery o strukturze arylo-eterowej. Reakcję tę przedstawiono na ryc. 5.

Zdolność do sieciowania żywic benzoksazynowych można zwiększyć dzięki wprowadzeniu do struktury, w etapie syntezy, grup aktywowanych termicznie lub promieniowaniem UV, tj. grupy alilowej, propargilowej lub kumarynowej. Ponadto lepkość tych związków można regulować poprzez odpowiedni dobór grup alkilowych lub funkcyjnych. Wpływa to na możliwość zaprojektowania i syntezy żywic o wymaganych właściwościach w stosunkowo prosty sposób, co generuje ogromny potencjał badawczy i aplikacyjny [6–10].



Ryc. 5. Polimeryzacja benzoksazyny pod wpływem temperatury lub kwasu Lewisa

Właściwości i zastosowanie żywic benzoksazynowych

Żywice benzoksazynowe ze względu na niezwykle bogatą molekularną elastyczność projektowania mają szeroki zakres właściwości mechanicznych i fizycznych. Ulegają one polimeryzacji z otwarciem pierścienia heterocyklicznego zgodnie z mechanizmem kationowym pod wpływem temperatury (160÷220°C) lub kwasów Lewisa [11].

Polibenzoksazyny, czyli spolimeryzowane żywice benzoksazynowe, charakteryzują się: brakiem skurczu polimeryzacyjnego, wysoką temperaturą zeszklenia (160÷400°C), możliwością przechowywania w temperaturze pokojowej, doskonałymi właściwościami ognioodpornymi (ang. *fire, smoke, toxicity, FST*), dużą stabilnością termiczną oraz odpornością chemiczną na działanie kwasów i zasad, wysoką wytrzymałością na ściskanie oraz modułem sprężystości porównywalnym z żywicami bismaleimidowymi [6–10]. Pomimo wielu zalet tych materiałów mają one pewne wady, tj.: kruchość, wysokie temperatury utwardzania, trudność w przygotowaniu z nich folii [3, 8, 11].

Polibenzoksazyny stosowane są jako adsorbenty o dużej wydajności czy czynniki chelatujące jony rtęci. Bardzo interesujące jest zastosowanie tych materiałów jako inteligentne powłoki do powierzchni metalowych mających zdolność do samonaprawiania za pomocą światła, ultradźwięków lub cie-



Ryc. 6. Porównanie właściwości żywic benzoksazynowych i epoksydowych

pła [3, 12–14]. Żywice benzoksazynowe mogą konkurować w wielu dziedzinach z innymi żywicami, w zastosowaniach jako powłoki, uszczelniacze oraz kleje, w tym wysokowydajne kleje hamulcowe do zastosowań w samochodach sportowych [3].

Wśród czołowych producentów difunkcyjnych żywic benzoksazynowych można wymienić firmy Gurit, Henkel Corporation oraz Shikoku Chemicals Corporation. Jednakże największym producentem tych związków jest firma Huntsman Advanced Materials, która od 1994 r. stosuje je jako materiały inżynierne do specjalnych zastosowań w przemyśle lotniczym i kosmicznym, gdzie szczególnym atutem jest ich wysoka wartość temperatury zeszklenia [3, 15]. Ponadto żywice te można stosować jako panele nadwozia, ramy podwozia samochodów osobowych, wzmocnienia konstrukcyjne samochodów ciężarowych, lekkich wagonów kolejowych oraz autobusów. Żywice benzoksazynowe znalazłyby również potencjalne zastosowanie w przemyśle naftowym jako materiał na rury kompozytowe czy zbiorniki wysokociśnieniowe, a w elektronice jako bezhalogenowe laminaty do płytek drukowanych [14].

Celem pracy jest analiza termiczna procesu utwardzania klejów konstrukcyjnych otrzymanych z żywic benzoksazynowych i kopolimeru epoksyakrylanowego przy udziale cieczy jonowych, imidazoli i pochodnej kwasu trifluorometanosulfonowego.

METODYKA BADAŃ

Materiały stosowane w pracy

W pracy stosowano dwie komercyjne żywice benzoksazynowe przedstawione w tabeli 1. Stosowane w pracy utwardzacze przedstawiono w tabelach 2–4.

Tabela 1. Charakterystyka żywic benzoksazynowych stosowanych w pracy

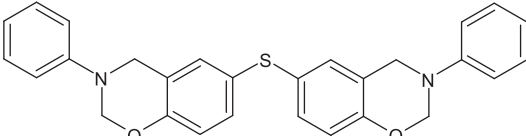
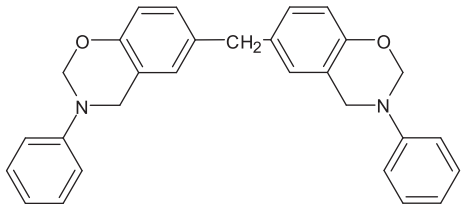
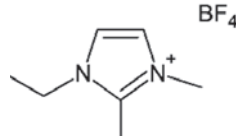
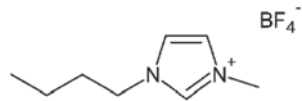
Nazwa	Symbol	Producent	Struktura	Lepkość (mPa·s)
Araldite MT 35910	BR-910	Huntsman, USA		1000÷7000 (100°C)
Araldite MT 35700	BR-700	Huntsman, USA		100÷500 (110°C)

Tabela 2. Charakterystyka cieczy jonowych zawierających anion tetrafluoroboranowy

Nazwa handlowa	Wzór strukturalny	Symbol
Tetrafluoroboran 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowy		IL-01
Tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy		IL-12

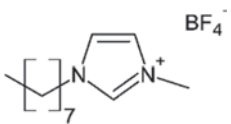
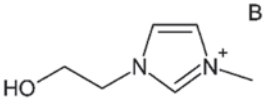
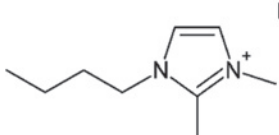
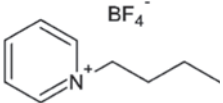
Nazwa handlowa	Wzór strukturalny	Symbol
Tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy		IL-21
Tetrafluoroboran 1-(2-hydroksyetylo)-3-metyloimidazoliowy		IL-38
Tetrafluoroboran 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy		IL-58
Tetrafluoroboran 1-butylopirydyniowy		IL-89

Tabela 3. Charakterystyka pozostałych cieczy jonowych wykorzystanych jako utwardzacze utajone

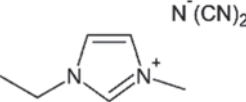
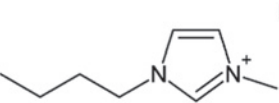
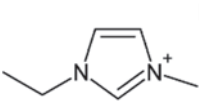
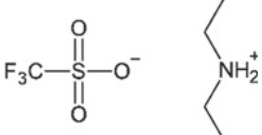
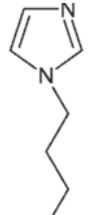
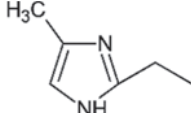
Nazwa handlowa	Wzór strukturalny	Symbol
Dicyjanoamid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy		IL-03
Tetrachlorożelazian (III) 1-butylo-3-etyloimidazoliowy		IL-47
Heksafluorofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy		IL-122

Tabela 4. Charakterystyka pozostałych utwardzaczy utajonych

Nazwa handlowa	Wzór strukturalny	Symbol
Sól dietyloaminowa kwasu trifluorometanosulfonowego (Nacure Super A233, Worlee, Niemcy)		A233
1-Butyloimidazol		BMI
2-Etylo-4-metyloimidazol		EMI

Preparatyka kompozycji klejowych

Do wytworzenia kompozycji klejowych przeznaczonych do badań wykorzystano kopolimer epoksyakrylanowy (EAC o wagowo średnim ciężarze cząsteczkowym ok. 440 000 g/mol) otrzymany metodą polimeryzacji rodnikowej prowadzonej w rozpuszczalniku organicznym zgodnie z [16].

Kompozycje klejowe otrzymywano poprzez wymieszanie roztworu EAC z żywicą benzoksazynową w stosunku masowym 1 : 1 w przeliczeniu na suchą masę kopolimeru oraz utwardzacza utajonego w ilości 2,5 cz. wag. / 100 cz. wag. mieszaniny EAC oraz BR. Następnie przygotowane próbki homogenizowano przez 5 min przy użyciu homogenizatora ręcznego (T10-Basic, IKA, Niemcy).

Badania otrzymanych kompozycji klejowych

Badanie czasu życia kompozycji klejowych polegało na pomiarze czasu, po którym nie można ich już mieszać bagietką, a tylko wyciąga się z pojemnika zrywające nitki. Tego typu pomiar prowadzono przez codzienne mieszanie bagietką kompozycji klejowych, umieszczonych w szczelnych pojemnikach i sezonowanych w temperaturze pokojowej. Typowy pomiar czasu życia, polegający na wyznaczeniu lepkości krytycznej, byłby kłopotliwy w przypadku układów o stosunkowo długim (przewidywanym) czasie życia. Badania czasu życia prowadzono przez 30 dni.

Temperaturę zeszklenia (T_g) oraz parametry charakterystyczne procesu utwardzania otrzymanych kompozycji wyznaczono przy zastosowaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC (DCS Q100, TA Instruments, USA). W tym celu odparowaną próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano od temperatury -90°C do 380°C z szybkością $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Temperaturę zeszklenia kompozycji wyznaczono jako punkt przegięcia krzywej zależności temperatury od dostarczonej energii. Z termogramów wyznaczono również temperaturę początkową procesu utwardzania (T_i), szczyt temperaturowy procesu utwardzania (T_p) oraz całkowitą entalpię reakcji (ΔH).

WYNIKI BADAŃ

W tabeli 5 przedstawiono wyniki analizy termicznej samych żywic benzoksazynowych (BR-700 oraz BR-910) oraz kopolimeru epoksyakrylanowego (EAC).

Tabela 5. Wyniki analizy termicznej testowanych żywic benzoksazynowych i kopolimeru EAC

Próbka	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	T_i [$^{\circ}\text{C}$]	T_p [$^{\circ}\text{C}$]	ΔH [J/g]
BR-700	36	218	234	344
BR-910	8	209	224	433
EAC	-30	–	–	–

Wyniki badań ujawniły, że żywica BR-700 z grupą metylenową pomiędzy pierścieniami benzoksazynowymi i niższą lepkością cechuje się wyższą temperaturą zeszklenia (o ok. 30°C) oraz wyższymi temperaturami początku i temperaturą maksymalną utwardzania (o ok. 10°C) niż żywica BR-910, różniąca się w strukturze obecnością atomu siarki (w miejsce grupy metylenowej). Temperatury początku reakcji utwardzania obu żywic są wysokie (powyżej 200°C). Natomiast kopolimer epoksyakrylanowy, zawierający w bocznym łańcuchu polimerowym grupy epoksydowe, zdolny jest do procesu współutwardzania z żywicami epoksydowymi (badania prowadzone wcześniej przez zespół autorów) przy udziale klasycznych utwardzaczy utajonych stosowanych w technologii żywic epoksydowych, w tym także cieczy jonowych. Celem prezentowanej pracy był dobór takich środków sieciujących, które pozwoliłyby na współutwardzanie kopolimeru EAC i żywic BR w temperaturze poniżej 200°C , tak aby zapobiec

degradacji termicznej kopolimeru akrylanowego i umożliwić proces utwardzania złączy klejowych z klejami konstrukcyjnymi otrzymanymi z mieszanin EAC i BR w temperaturze pomiędzy 120°C (powyżej warunków odparowania rozpuszczalnika organicznego w etapie otrzymywania samoprzylepnego filmu konstrukcyjnego) a 190°C (maksymalna temperatura utwardzania przewidziana w normach dot. SAF dla przemysłu lotniczego). Dodatkowo szukano takich utwardzaczy, które zapewniałyby długi czas życia kompozycji klejowej w temperaturze pokojowej (najkorzystniej powyżej 30 dni), co nadawałoby długi okres przydatności do użycia wytwarzanych docelowo samoprzylepnych filmów adhezyjnych i możliwość ich transportu w temperaturze pokojowej (co nie jest możliwe w przypadku produktów komercyjnych). Wyniki czasu życia kompozycji klejowych z udziałem 2,5 cz. wag. testowanych utwardzaczy/100 cz. wag. mieszaniny EAC/BR zaprezentowano w tabelach 6–8.

Tabela 6. Czas życia w temperaturze pokojowej kompozycji klejowych z cieczami jonowymi z anionem tetrafluoroboranowym

Symbol próbki	Utwardzacz		Czas życia [dni]
	symbol	cz. wag.	
BR-910/EAC	IL-01	2,5	22
	IL-12		28
	IL-21		28
	IL-38		19
	IL-58		19
	IL-89		22
BR-700/EAC	IL-01	2,5	27
	IL-12		> 30
	IL-21		27
	IL-38		> 30
	IL-58		29
	IL-89		29

Tabela 7. Czas życia w temperaturze pokojowej kompozycji klejowych z cieczami jonowymi z anionem dicyjanoamidowym (IL-01), tetrachlorożelazianowym (IL-47) oraz heksafluorofosforanowym (IL-122)

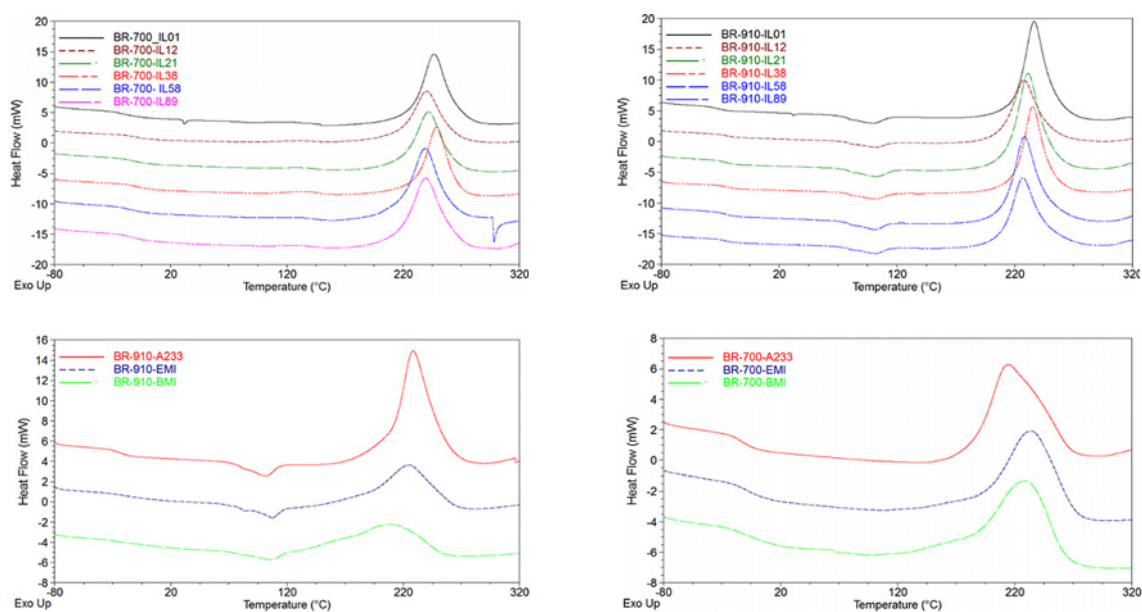
Symbol próbki	Utwardzacz		Czas życia [dni]
	symbol	cz. wag.	
BR-910/EAC	IL-03	2,5	17
	IL-47		2
	IL-122		26
BR-700/EAC	IL-03	2,5	> 30
	IL-47		11
	IL-122		28

Tabela 8. Czas życia w temperaturze pokojowej kompozycji klejowych z pochodną kwasu trifluorometanosulfonowego (A233) i imidazolami

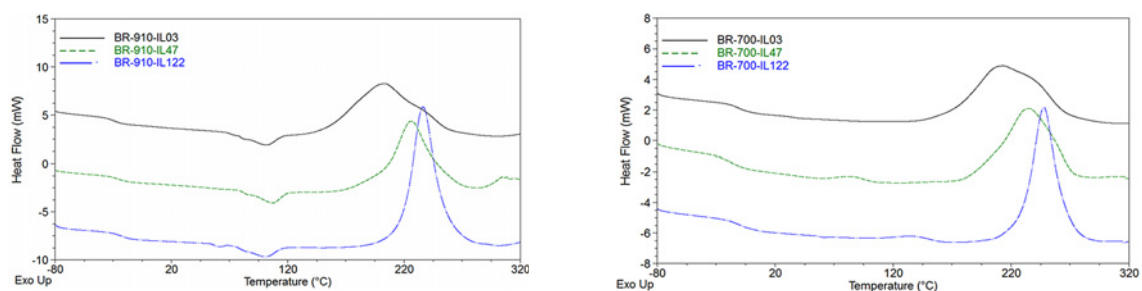
Symbol próbki	Utwardzacz		Czas życia [dni]
	symbol	cz. wag.	
BR-910/EAC	A233	2,5	24
	EMI		6
	BMI		3
BR-700/EAC	A233	2,5	29
	EMI		6
	BMI		6

Przeprowadzone badania ujawniły, że kompozycje klejowe z żywicą BR-700 charakteryzują się dłuższym czasem życia (bez względu na rodzaj zastosowanego utwardzacza) niż te z żywicą BR-910, na co ma wpływ obecność heteroatomu w strukturze żywicy. Korzystnie długim czasem życia (28 dni i dłużej) charakteryzowały się układy z cieczami jonowymi IL-12 i IL-38, zbudowanymi z anionu tetrafluoroboranowego i kationu 3-metyloimidazoliowego ze stosunkowo prostym (alifatycznym) i krótkim podstawnikiem przy atomie azotu. Wśród pozostałych cieczy jonowych tylko układ z żywicą BR-700 i dicyjanoamidową cieczą jonową miał czas życia dłuższy niż 30 dni. Pozostałe cieczy jonowe można uznać za bardziej reaktywne (krótszy czas życia). Najwyższą reaktywność w stosunku do grup epoksydowych z kopolimeru EAC oraz pierścieni oksazynowych wykazywały imidazole (czas życia od 3 do 6 dni). Jeszcze tylko pochodna kwasu trifluorometanosulfonowego dawała układy o stosunkowo długim czasie życia – 24 dni (z BR-910) i 29 dni (z BR-700).

Wyniki analizy termicznej wykonanej metodą DSC przedstawiono w formie zbiorczych termogramów (ryc. 7 i 8). Wynika z nich, że dla wszystkich układów temperatura maksymalna procesu (T_p) utwardzania jest w zakresie 220–250°C. Tylko dla układu z dicyjanoamidową cieczą jonową (IL-03) i żywicą BR-910 jest niższa i wynosi 203°C. Wartości T_p były generalnie wyższe w przypadku kompozycji klejowych z żywicą BR-700, co potwierdza także obserwowany dłuższy czas życia tych kompozycji.



Ryc. 7. Termogramy DSC kompozycji klejowych BR/EAC z cieczami jonowymi



Ryc. 8. Termogramy DSC kompozycji klejowych BR/EAC z pozostałymi utwardzaczami utajonymi

Wobec powyższego jako kryterium wyboru utwardzacza utajonego przyjęto temperaturę początku reakcji utwardzania (T_i). W tabeli 9 zestawiono wyniki analizy termicznej tylko dla układów z utwardzaczami wybranymi na podstawie czasu życia, tj. IL-12, IL-38, IL-03 oraz A233.

Tabela 9. Wyniki analizy termicznej kompozycji klejowych BR/EAC z wybranymi utwardzaczami

Symbol próbki	T_g (°C)	T_i (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
IL-12 (BF ₄ ⁻)				
BR-910	-24	156	228	221
BR-700	-12	156	240	182
IL-38 (BF ₄ ⁻)				
BR-910	-24	155	235	214
BR-700	-10	164	249	170
IL-03 (N(CN) ₂ ⁻)				
BR-910	-28	117	203	198
BR-700	-11	124	213	173
A233 [(CF ₃ SO ₃) ⁻ (CH) ₂ NH ₂ ⁺]				
BR-910	-24	138	228	226
BR-700	-12	139	214	179

Analiza DSC wykazała, że najniższymi wartościami T_i (117°C i 124°C) oraz T_p (203°C i 213°C) procesu utwardzania charakteryzują się układy z cieczą dicyjanoamidową, entalpia reakcji utwardzania również jest dla nich niższa (poniżej 200 J/g) niż w przypadku pozostałych. Jednakże takie wartości T_i są zbliżone do temperatury odparowania rozpuszczalnika organicznego z filmu klejowego w etapie tworzenia samoprzylepnego filmu konstrukcyjnego, co mogłoby skutkować zapoczątkowaniem procesu utwardzania i znacznym skróceniem czasu życia wyrobu. Następne w kolejności, rozpatrując wartości T_i , są kompozycje z pochodną kwasu trifluorometanosulfonowego (T_i = 138°C) i cieczy z anionem tetrafluoroboranowym (ok. 155–164°C). Analiza termiczna kompozycji klejowych wykazała także różnice pomiędzy temperaturami zeszklenia klejów – te z żywicą BR-910 cechuje niższa wartość T_g (ok. -24°C), przez co można wnioskować, że otrzymane z jej udziałem filmy klejowe będzie cechowała wyższa adhezja (spełniają one kryterium właściwości samoprzylepnych jak dla konwencjonalnych poliakrylanowych klejów samoprzylepnych), dzięki czemu będą łatwiejsze w aplikacji na docelowe podłoże (stalowe, aluminiowe, szklane).

WNIOSKI

Badanie czasu życia ujawniło, że powyżej 30 dni można użytkować kompozycje BR/EAC z imidazolowi cieczami jonowymi z anionem tetrafluoroboranowym (IL-12 oraz IL-38), a także z cieczą z anionem dicyjanoamidowym (IL-03). Z pozostałych testowanych utwardzaczy utajonych tylko pochodna kwasu trifluorometanosulfonowego pozwala otrzymać kompozycje o względnie długim czasie życia (24 dni – BR-910 i 29 dni – BR-700). Ogólnie dłuższym czasem życia charakteryzowały się kompozycje klejowe z żywicą BR-700. Natomiast analiza termiczna wykazała, że spośród wybranych cieczy jonowych tylko ta z anionem dicyjanoamidowym dawała układy o niskiej temperaturze początkowej utwardzania (117°C i 124°C) i temperaturze maksymalnej (203°C i 213°) w porównaniu z wartościami tych temperatur dla samych żywic BR. Ze względu na temperaturę początkową procesu utwardzania dla układów z pochodną kwasu trifluorometanosulfonowego (138°C) i względnie długi czas życia kompozycji z tym

utwardzaczem stwierdzono, że jest to najodpowiedniejszy utwardzacz do kompozycji klejowych z żywic benzoksazynowych i kopolimeru epoksyakrylanowego, przeznaczonych na konstrukcyjne filmy adhezyjne.

LITERATURA

- [1] Higgins A. Adhesive bonding of aircraft structures. *Int. J. Adhes. Adhes.* 2000, 20, 367–376.
- [2] Ishida H. Overview and historical background of polybenzoxazine research, w: H. Ishida, T. Agag (red.), *Handbook of benzoxazine resins*. Amsterdam, Elsevier, 2011.
- [3] Kiskan B., Yagci Y. Benzoxazine resins as smart materials and future perspectives, w: *Thermosets. Structure, properties, and applications*. Amsterdam, Elsevier, 2018.
- [4] Holly F.W., Cope A.C. Condensation products of aldehydes and ketones with o-aminobenzyl alcohol and o-hydroxybenzylamine. *J. Am. Chem. Soc.* 1944, 66, 1875–1879.
- [5] Subrayan R.P., Jones F.N. Condensation of substituted phenols with hexakis (methoxymethyl) melamine: synthesis, characterization, and properties of substituted 2, 4, 6-Tris [3, 4-dihydro-1, 3-(2 H)-benzoxazin-3-yl]-s-triazine Derivatives. *Chem. Mater.* 1998, 10, 3506–3512.
- [6] Agag T., Akelah A., Rehab A., Mostafa S. Flexible polybenzoxazine thermosets containing pendent aliphatic chains. *Polym. Int.* 2012, 61, 124–128.
- [7] Kiskan B., Yagci Y., Ishida H. Synthesis, characterization, and properties of new thermally curable polyethers containing benzoxazine moieties in the main chain. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2008, 46, 414–420.
- [8] Kudoh R., Sudo A., Endo T. A highly reactive benzoxazine monomer, 1-(2-hydroxyethyl)-1, 3-benzoxazine: activation of benzoxazine by neighboring group participation of hydroxyl group. *Macromolecules*. 2010, 43, 1185–1187.
- [9] Ning X., Ishida H. Phenolic materials via ring – opening polymerization of benzoxazines: Effect of molecular structure on mechanical and dynamic mechanical properties. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1994, 32, 921–927.
- [10] Agag T., Geiger S., Alhassan S.M., Qutubuddin S., Ishida H. Low-viscosity polyether-based main-chain benzoxazine polymers: precursors for flexible thermosetting polymers. *Macromolecules*. 2010, 43, 7122–7127.
- [11] Sawaryn C., Kreiling S., Schönfeld R., Landfester K., Taden A. Benzoxazines for industrial applications comparison with other resins, formulation and toughening know-how, and water-based dispersion technology, w: H. Ishida, T. Agag (red.), *Handbook of benzoxazine resins*. Amsterdam, Elsevier, 2011.
- [12] Taskin O.S., Kiskan B., Aksu A., Balkis N., Weber J. i in. Polybenzoxazine: A powerful tool for removal of mercury salts from water. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 10953–10958.
- [13] Taskin O.S., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazine precursors as self-healing agents for polysulfones. *Macromolecules*. 2013, 46, 8773–8778.
- [14] Arslan M., Kiskan B., Yagci Y. Polybenzoxazines. *Encycl. Polym. Sci. Technol.* 2002, 1–23.
- [15] Rimdusit S., Jubsilp C., Tiptipakorn S. Polybenzoxazine composites for ballistic impact applications, w: *Alloys and composites of polybenzoxazines*. Singapore, Springer, 2013.
- [16] Patent PL 426430, 2020.

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ROZTWORÓW GUMY GUAROWEJ I HYDROKSYPROPYLOMETYLOCELULOZY Z DODATKIEM KOMPLEKSÓW WYBRANYCH METALI Z EDTA

Ewelina WARMBIER, Katarzyna ŁUKIAŃSKA, Katarzyna MUJTA, Jacek RÓŻAŃSKI

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

WSTĘP

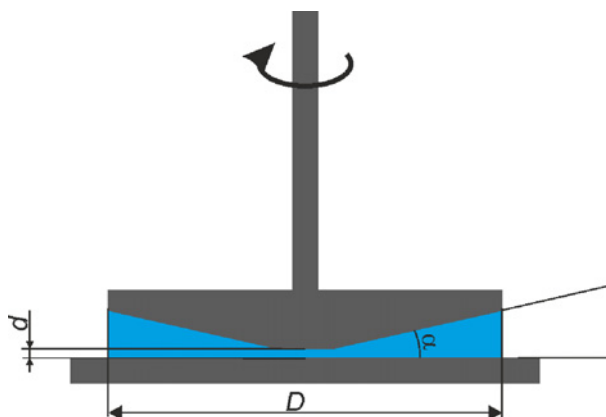
Guma guarowa (GG) i hydroksypropylometyloceluloza (HPMC) należą do hydrokoloidów powszechnie stosowanych w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym oraz wielu innych. Oczywiście w zdecydowanej większości przypadków polimery te stanowią jeden ze składników produktów końcowych. Z tych powodów niezwykle istotne jest poznanie, jak różnorodne substancje wpływają na właściwości roztworów GG i HPMC. Guma guarowa i hydroksypropylometyloceluloza są polimerami niejonowymi, stąd właściwości ich roztworów są stabilne w szerokim zakresie zmian pH i stężenia chlorku sodu [1–3]. W literaturze brak jest natomiast danych na temat wpływu obecności kompleksów metali, w tym kompleksów kwasu wersenowego (EDTA), na właściwości reologiczne HPMC i GG. Przykładem produktów, w których użyte mogą być jednocześnie polimery i kompleksy EDTA, są nawozy. Wzrost lepkości roztworów nawozów wywołany dodatkiem GG i HPMC może zapobiegać powstaniu bardzo małych kropeł podczas rozpylania, a tym samym unoszeniu części nawozu przez wiatr [5–8].

Celem badań było ustalenie wpływu dodatku związków kompleksowych EDTA z jonami miedzi, cynku i manganu na właściwości reologiczne roztworów gumy guar i hydroksypropylometylocelulozy w przepływie ciągłym.

METODYKA BADAŃ

Aparatura

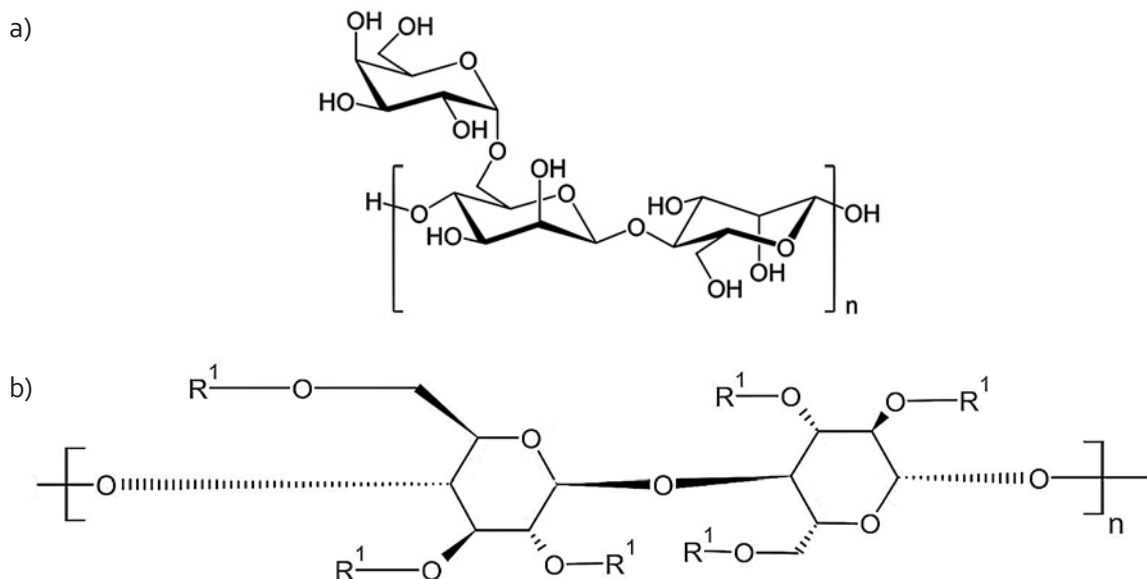
W pracy wykorzystano reometr rotacyjny PHYSICA MRC 501 firmy Anton-Paar (Austria). Do stabilizacji temperatury wykorzystano układ Peltiera o dokładności $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Zastosowano układ stożek–płytkę CP60-2/TG (średnica $D = 60\text{ mm}$, kąt stożka $\alpha = 2^\circ$, wysokość szczeliny w osi układu $d = 0,255\text{ mm}$). Pomiarzy przeprowadzono przy zadanej szybkości ścinania w zakresie jej zmian od $0,16\text{ s}^{-1}$ do 600 s^{-1} .



Ryc. 1. Budowa układu stożek–płytkę reometru rotacyjnego

Związki chemiczne

W badaniach eksperymentalnych użyto wybranych polimerów: hydroksypropylometylocelulozy (HPMC) i gumy guar (GG), które zostały zakupione w firmie Hortimex Plus Sp. z o.o. Sp. K. (Konin, Polska). Użyte w badaniach polimery są produktami technicznymi dopuszczonymi do stosowania jako dodatki do żywności. Kompleksy EDTA z jonami cynku (ZnEDTA), miedzi (CuEDTA) i manganu (MnEDTA) otrzymano z przedsiębiorstwa ADOB Sp. z o.o. Sp. K. (Poznań, Polska). Poszczególne kompleksy zawierały 14,5% cynku, 14,3% miedzi i 12,5% manganu. Stopień skompleksowania wynosi 100%. Zawartość zanieczyszczeń w kompleksach nie przekraczało 3%.



Ryc. 2. Struktura monomeru wybranych polimerów: GG (a), HPMC (b), gdzie $R^1 = -H, -CH_3, -CH_2-CHOH-CH_3$ (rysunki wykonane w programie ChemSketch na podstawie [9])

Metodyka przygotowania roztworów

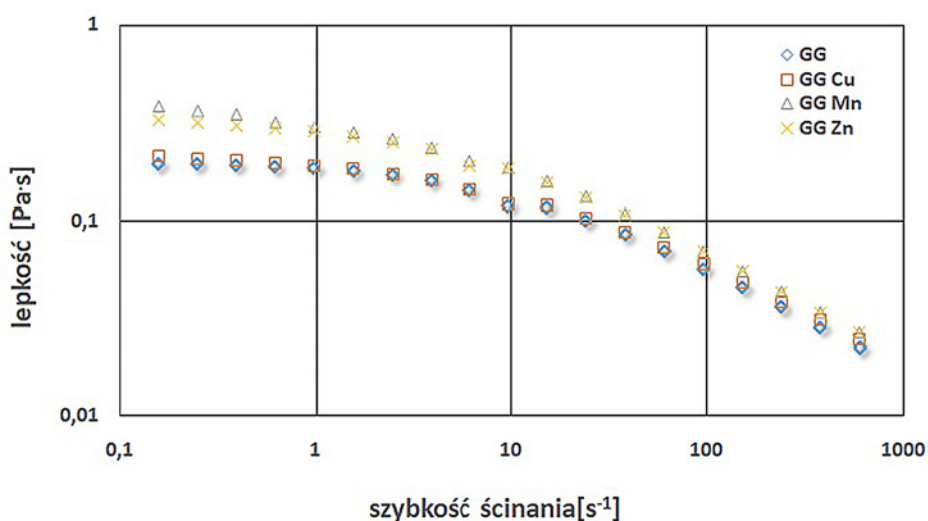
Badania eksperymentalne przeprowadzono dla jednoskładnikowych roztworów polimerów zawierających 0,4% HPMC lub 0,4% GG. Stężenie kompleksów EDTA z jonami miedzi, cynku i manganu w roztworach GG wynosiło 5%, 10% lub 15%, natomiast w roztworach HPMC 5% lub 10%. Roztwory były przygotowywane w kilku etapach. Najpierw rozpuszczano GG i HPMC w czystej wodzie, uzyskując roztwory o stężeniu ok. 0,4%. Czas mieszania tych roztworów wynosił 24 h. Po tym czasie dodawano do nich rozpuszczone w wodzie kompleksy EDTA, w ilości niezbędnej do uzyskania roztworów o określonym stężeniu składników. Całość mieszano przez okres następnych 3 dni. Przed pomiarem próbka była przechowywana w lodówce przez 24 h.

WYNIKI BADAŃ

Roztwory gumy guarowej

Z przeprowadzonych badań wynika, że lepkość roztworów gumy guarowej zawierającej kompleksy wybranych jonów metali z EDTA była większa od lepkości wodnych roztworów tego hydrokoloidu. Na ryc. 3. przedstawiono porównanie krzywych lepkości uzyskanych dla czystych roztworów gumy guarowej oraz z dodatkiem CuEDTA, ZnEDTA i MnEDTA o stężeniu 10%. Badania zostały przeprowadzone po 5 dniach od rozpuszczenia polimeru. Największą lepkością charakteryzuje się roztwór

gumy guarowej z dodatkiem kompleksu EDTA z jonami manganu. Jak można zauważyć na wykresie zamieszczonym na ryc. 3, wzrost lepkości roztworu GG nastąpił również po dodaniu ZnEDTA o stężeniu 10%. Występuje także przypadek, który nie pasuje do oczekiwanych trendów, ponieważ roztwór zawierający jony miedzi charakteryzuje się porównywalną lepkością z roztworem gumy guarowej bez dodatków jonów metali. Charakterystyczne jest również, że największe różnice lepkości występują w zakresie niskich szybkości ścinania. Jest to typowe dla płynów, w których w stanie spoczynku dochodzi do powstania przestrzennej mikrostruktury, która odpowiada za wysoką lepkość płynu przy niskich szybkościach ścinania. Rozpad tej mikrostruktury i ułożenie łańcuchów polimeru w kierunku przepływu powoduje, że przy wyższych szybkościach ścinania właściwości reologiczne płynów są do siebie zbliżone.



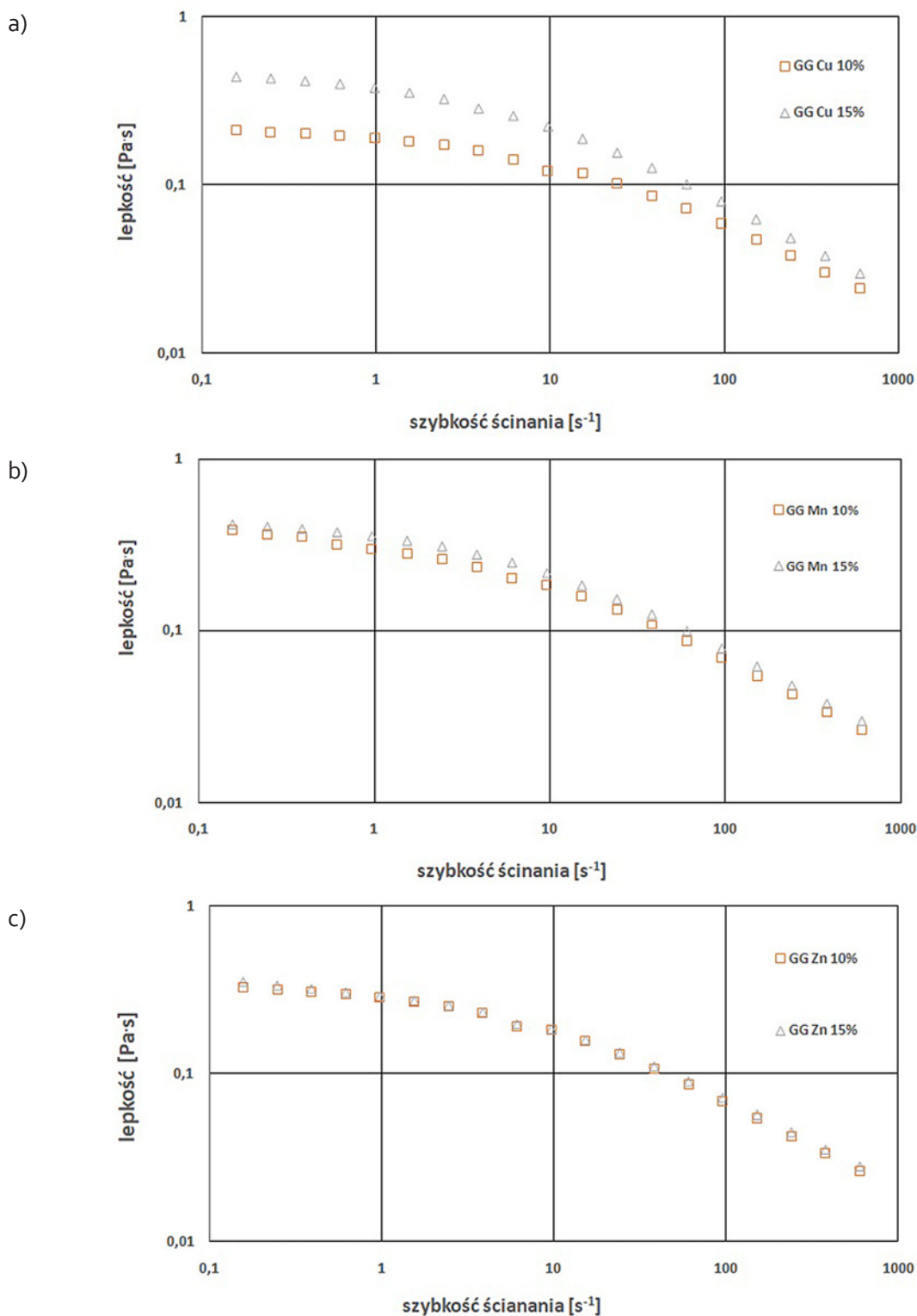
Ryc. 3. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla roztworu GG o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksów EDTA z jonami miedzi, cynku i manganu o stężeniu 10% (badanie wykonano po 5 dniach od przygotowania próbki)

Porównano również wpływ stężenia użytych w badaniach kompleksów na właściwości reologiczne roztworów GG (ryc. 4). W celach porównawczych wybrano stężenia kompleksów 10% i 15%. Dodatek wersenianu miedzi o stężeniu 15-procentowym wywołuje znacząco większy wzrost lepkości niż dodatek roztworu 10-procentowego. Inna zależność od stężenia ZnEDTA i MnEDTA występuje w przypadku lepkości roztworów GG. Wzrost stężenia MnEDTA do 15% wywołuje jedynie nieznaczne zwiększenie lepkości roztworu GG, natomiast lepkość roztworu z dodatkiem ZnEDTA pozostaje na niezmiennym poziomie.

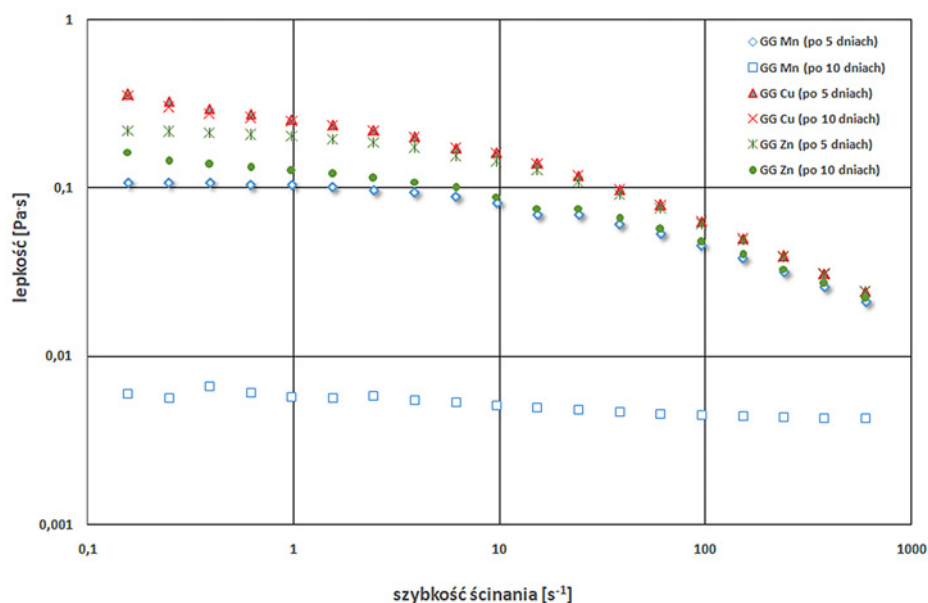
Dotychczas omówiono wyniki badań przeprowadzonych po 5 dniach od przygotowania roztworów. Dla sprawdzenia stabilności roztworów GG z dodatkiem kompleksów przeprowadzono również pomiary lepkości dla tych samych próbek o stężeniu 5% po następnych 5 dniach. Roztwory z dodatkiem CuEDTA charakteryzowały się znaczną stabilnością, a ich lepkość była nadal większa od lepkości roztworu GG w wodzie destylowanej. Właściwości reologiczne wodnych roztworów GG z dodatkiem ZnEDTA i MnEDTA były niestabilne w czasie. W przypadku badania roztworu GG o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksu MnEDTA o stężeniu 5% zauważono znaczne obniżenie lepkości roztworu w porównaniu z poprzednim badaniem. Można również zauważyć, że następuje zmiana kształtu krzywej lepkości. Pozwala to na stwierdzenie, że dla próbki zbadanej po 10 dniach przebieg punktów jest zbliżony do krzywych charakterystycznych dla płynów newtonowskich. W przypadku roztworu GG o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksu EDTA z jonami cynku o stężeniu 5% również zauważono spadek lepkości

po upływie następnych 5 dni od poprzedniego badania roztworu. Największe różnice można zauważyć dla małych szybkości ścinania próbki.

Porównując krzywe lepkości na ryc. 5, stwierdzono, iż wpływ czasu na lepkość roztworów zależy od rodzaju dodanego związku kompleksowego. Można przyjąć, że kompleksy z jonami centralnymi cynku i manganu wpływają negatywnie na lepkość roztworów, prowadząc do jej zmniejszenia.



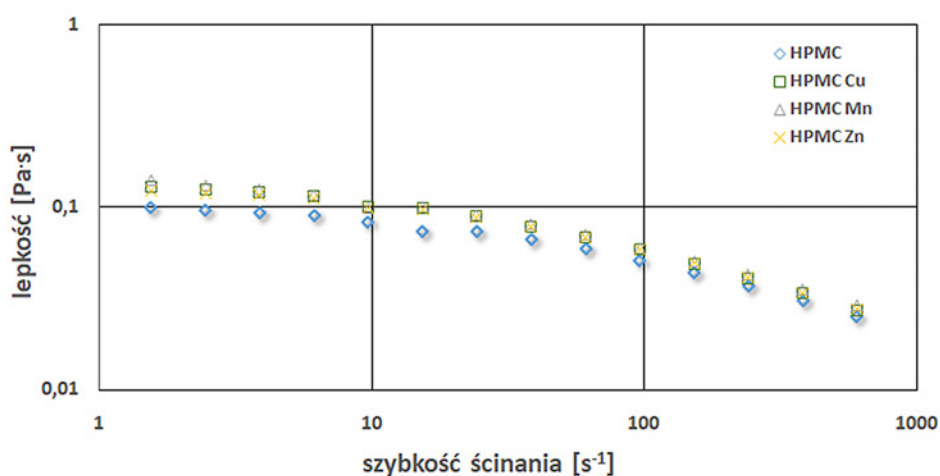
Ryc. 4. Wpływ stężenia kompleksów EDTA z jonami miedzi (a), manganu (b) i cynku (c) na właściwości reologiczne roztworu GG o stężeniu 0,4% (na rysunku przedstawiono wyniki badań dla stężenia kompleksów 10% i 15%)



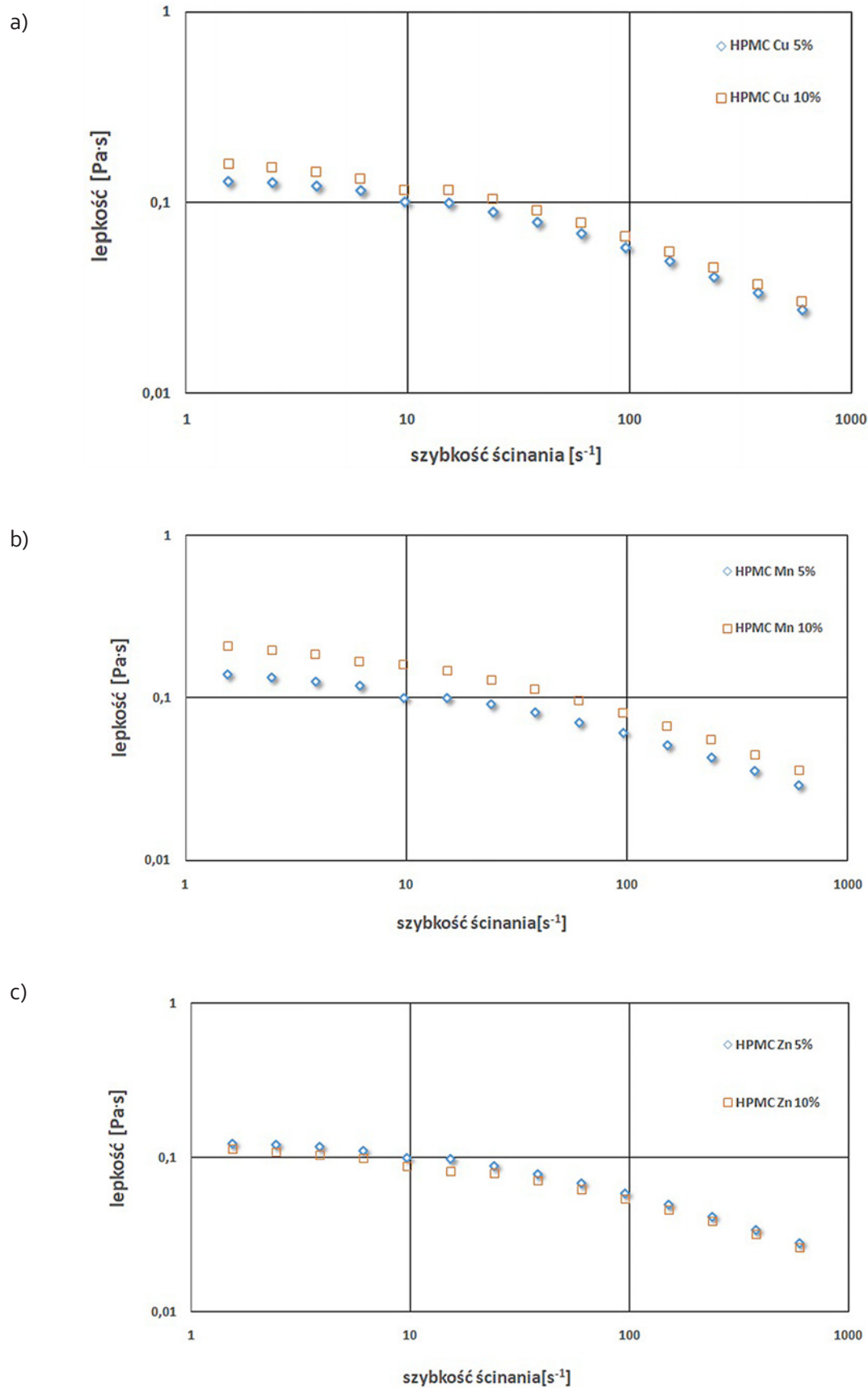
Ryc. 5. Zależności lepkości od szybkości ścinania dla roztworu GG o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksów EDTA z jonami miedzi, manganu i cynku o stężeniu 5% (badanie wykonano po 5 i 10 dniach od przygotowania próbki)

Roztwory hydroksypropylometylocelulozy

Z przeprowadzonych badań wynika, że lepkość roztworów HPMC zawierających kompleksy wybranych jonów metali z EDTA była większa od lepkości wodnych roztworów tej pochodnej celulozy. Na ryc. 6 przedstawiono porównanie krzywych lepkości uzyskanych dla czystych roztworów HPMC oraz z dodatkiem CuEDTA, ZnEDTA i MnEDTA o stężeniu 5%. Badania zostały przeprowadzone po 5 dniach od rozpuszczenia polimeru. Wzrost lepkości roztworów HPMC nastąpił po dodaniu każdego z kompleksów. Największą lepkością charakteryzuje się roztwór hydroksypropylometylocelulozy z dodatkiem kompleksu EDTA z jonami manganu, jednak wyniki są zbliżone dla roztworów z dodatkiem miedzi o tym samym stężeniu. Tak jak w przypadku roztworów gumy guarowej największe różnice lepkości roztworów HPMC występują w zakresie niskich szybkości ścinania (ryc. 6), co świadczy, że kompleksy wywołują zmiany w budowie przestrzennej sieci uformowanej przez splątane łańcuchy polimeru.



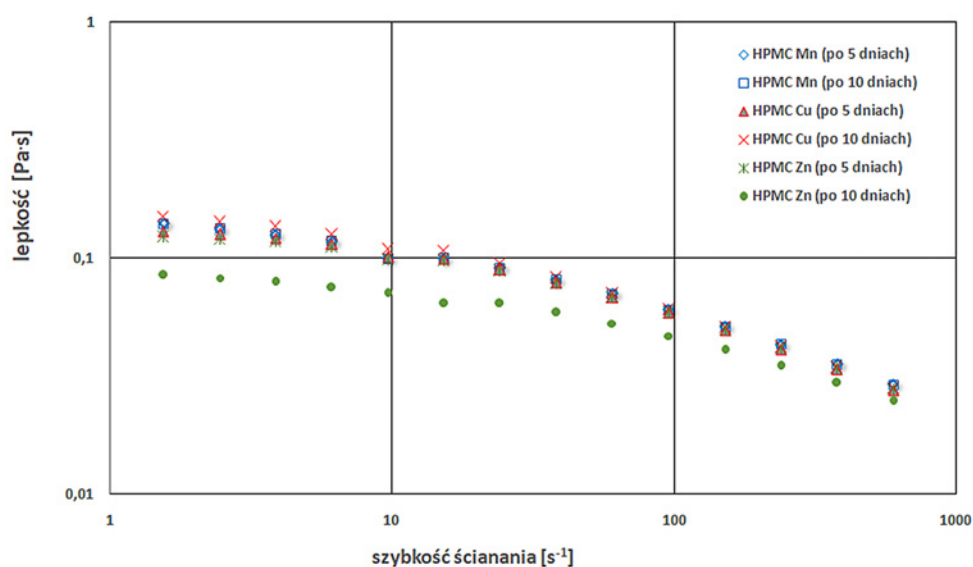
Ryc. 6. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla roztworu HPMC o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksów EDTA z jonami miedzi, cynku i manganu o stężeniu 5% (badanie wykonano po 5 dniach od przygotowania próbki)



Ryc. 7. Wpływ stężenia kompleksów EDTA z jonami miedzi (a), manganu (b) i cynku (c) na właściwości reologiczne roztworu HPMC o stężeniu 0,4% (na rysunku przedstawiono wyniki badań dla stężenia kompleksów 5% i 10%)

Porównano również wpływ różnych stężeń użytych w badaniach kompleksów na właściwości reologiczne roztworów HPMC (ryc. 7). Uzyskane krzywe dla wszystkich użytych w badaniach kompleksów o stężeniu 5% i 10% mają porównywalny przebieg. Największa zauważalna różnica lepkości występuje dla kompleksów MnEDTA, przy niskich szybkościach ścinania. Nieznaczne zwiększenie lepkości wywołuje zwiększenie do 10% stężenia CuEDTA, natomiast najmniejsze zmiany lepkości wywołało zwiększenie do 10% stężenia ZnEDTA.

Dotychczas omówiono wyniki badań przeprowadzonych po 5 dniach od przygotowania roztworów. Dla sprawdzenia stabilności roztworów HPMC z dodatkiem kompleksów przeprowadzono pomiary lepkości dla tych samych próbek po następnych 5 dniach (próbki w tym czasie były przechowywane w lodówkach). Dla roztworu HPMC o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksu EDTA z jonami manganu o stężeniu 5% nie zauważono wpływu czasu na lepkość roztworu. Po ponownym zbadaniu roztworu HPMC o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksu ZnEDTA o stężeniu 5% zauważono niewielkie obniżenie lepkości roztworu w porównaniu z poprzednim badaniem. W przypadku roztworu HPMC o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksu EDTA z jonami miedzi o stężeniu 5% również zauważono brak wpływu czasu na lepkość roztworu, jednakże w początkowej fazie badania, przy niskich wartościach szybkości ścinania, można dostrzec wyższe wartości dla roztworu zbadanego po 10 dniach. Porównując wszystkie wykresy, stwierdzono, że w przypadku dodatku MnEDTA i CuEDTA czas nie ma wpływu na zmianę lepkości roztworów. Jedynie przy ZnEDTA obserwujemy negatywny wpływ czasu na lepkość.



Ryc. 8. Zależność lepkości od szybkości ścinania dla roztworów HPMC o stężeniu 0,4% z dodatkiem kompleksów EDTA z jonami miedzi, manganu i cynku o stężeniu 5% (badanie wykonano po 5 i 10 dniach od przygotowania próbki)

WNIOSKI

1. Największy wzrost lepkości roztworów gumy guarowej wywołał dodatek wersenianu cynku. Lepkość roztworu tego hydrokoloidu wzrastała ze wzrostem stężenia ZnEDTA.
2. Dodatek kompleksów o stężeniu 5% i 10% spowodował zwiększenie lepkości 0,4-procentowego roztworu hydroksypropylometylocelulozy.
3. Dłuższe przechowywanie powoduje znaczne obniżenie lepkości roztworów gumy guarowej z dodatkiem wersenianu manganu. Podobny efekt zaobserwowano, dodając do roztworów kompleksy

EDTA z jonami cynku, jednak zmiany lepkości roztworu gumy guarowej z upływem czasu w tym przypadku były znacznie mniejsze.

4. Obniżenie lepkości roztworów HPMC z upływem czasu wywołał jedynie dodatek kompleksu ZnEDTA.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

LITERATURA

- [1] Mudgil D., Barak, S., Khatkar B.S. Guar gum: processing, properties and food applications: a review. *J. Food Sci. Technol.* 2014, 51(3), 409–418.
- [2] HaqAsif A., Karnakar R.R., Sreeharsha N., Gite V.V., Borane N. i in. Meravanige G. pH and salt responsive hydrogel based on guar gum as a renewable material for delivery of curcumin: a natural anti-cancer drug. *J. Polym. Environ.* 2021, 29, 1978–1989.
- [3] Viridén A., Wittgren B., Andersson T., Abrahmsé-Alami S., Larsson A. Influence of substitution pattern on solution behavior of hydroxypropyl methylcellulose. *Biomacromolecules.* 2009, 10, 522–529.
- [4] Tritt-Goc J., Kowalczyk J., Piślewski N. Hydration of hydroxypropylmethyl cellulose: effects of pH and molecular mass. *Acta Phys. Pol. A* 2005, 108, 197–205.
- [5] Smith J., Hong-Shum L. Food additives data book. New York, John Wiley & Sons, 2011.
- [6] Nemade S.N., Sawarkar S.W. Recovery and synthesis of guar gum and its derivatives. *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* 2015, 2, 33–40.
- [7] Deshmukh K., Basheer Ahamed M. Biopolymer composites in electronics. Amsterdam, Elsevier, 2017.
- [8] Tripathy S., Das M.K. Guar gum: present status and applications. *J. Pharm. Sci. Inn.* 2013, 4, 24–28.
- [9] Michniewicz M., Janiga M., Sokół A., Żubrzak M., Przybyszewska-Witczak E. Najlepsze dostępne techniki (bat) wytyczne dla branży celulozowo-papierniczej. Warszawa, Wydaw. Ministerstwa Środowiska, 2005.
- [10] Szczęch M. *Pomiary reologiczne*, 14.01.2021 16:29.

CIECZE JONOWE O DZIAŁANIU DETERENTNYM Z ANIONEM POCHODZENIA NATURALNEGO

Marcin WYSOCKI¹, Witold STACHOWIAK¹, Daria SZYMANIAK¹,
Tomasz RZEMIENIECKI¹ Tomasz KLEJDYSZ², Michał NIEMCZAK¹

¹ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

² Instytut Ochrony Roślin – Państwowy Instytut Badawczy, Poznań

WSTĘP

Ciecze jonowe

Cieczami jonowymi nazywa się substancje organiczne o budowie jonowej, dla których temperatura topnienia nie przekracza 100°C. Osiąga się to za pomocą wprowadzania wysokiego stopnia asymetrii w strukturze kationu (zazwyczaj organicznego) oraz anionu, który może być zarówno nieorganiczny (prosty lub złożony), jak i organiczny. Wysoka asymetria i często różnice w rozmiarach pomiędzy kationem oraz anionem znacząco utrudniają tworzenie sieci krystalicznej. Z uwagi na zdefiniowaną dla cieczy jonowych temperaturę topnienia niektóre z tych związków w temperaturze pokojowej charakteryzują się stałym stanem skupienia. Ciecze jonowe o niskiej temperaturze topnienia, będące w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, nazwano dla rozróżnienia niskotemperaturowymi cieczami jonowymi (ang. *room-temperature ionic liquids*, RTIL) [1, 2].

Kationy obecne w strukturze cieczy jonowych bazują na atomach azotu, fosforu, siarki oraz tlenu, na których możliwe jest wytworzenie trwałego ładunku dodatniego. Ze względu na stabilność, a także stosunkowo niską toksyczność, wśród cieczy jonowych dominują kationy z ładunkiem dodatnim umieszczonym na atomie azotu. Takie ciecze jonowe nazywa się amoniowymi cieczami jonowymi [3].

Szeroka gama dostępnych kationów oraz anionów pociąga za sobą możliwość modyfikacji właściwości, zarówno fizycznych, jak i chemicznych oraz biologicznych, na podstawie których wprowadzono podział cieczy jonowych na trzy generacje. Pierwsza generacja charakteryzuje się modyfikacją właściwości fizycznych, takich jak temperatura topnienia, lepkość, gęstość czy hydrofilowość. Druga generacja polega z kolei na wprowadzeniu bądź też modyfikacji posiadanych właściwości chemicznych, do których należą m.in. chiralność, reaktywność oraz zdolności solwatacyjne, a także zdolność do pochłaniania promieniowania ultrafioletowego czy dodatni bilans tlenowy. Cieczom jonowym trzeciej generacji przypisuje się natomiast aktywność biologiczną: herbicydową, fungicydową bądź deterentną, a także farmakologiczną, do której można zaliczyć działanie przeciwbólowe, znieczulające oraz przeciwwzapalne [1].

Deterenty pokarmowe

Substancje wpływające na ograniczenie pobierania pokarmu przez zwierzęta, głównie przez owady, noszą nazwę deterentów pokarmowych lub antyfidantów. Charakteryzują się one zazwyczaj niską toksycznością względem tych organizmów, a ich działanie opiera się na oddziaływaniu na zmysły owada lub jego układ pokarmowy. W zależności od stadium przyjmowania pokarmu różne deterenty mogą wykazywać inne działanie. Na podstawie tego wyróżnia się trzy podstawowe mechanizmy działania: odpowiednio przed pobraniem pokarmu (ang. *preingestive inhibition*), podczas jego pobierania (ang. *ingestive inhibition*) oraz po pobraniu przez owada pokarmu (ang. *postingestive inhibition*). Pierwszy mechanizm działania ma miejsce przed pobraniem pokarmu i polega na wpłynięciu na zmysł węchu oraz smaku owada w taki sposób, aby utrudnić selekcję pokarmu, który w wyniku tego staje się dla

owada nieatrakcyjny bądź też nie jest postrzegany jako pożywienie. Drugi mechanizm wykorzystuje oddziaływanie na układ pokarmowy owada, m.in. poprzez dezaktywację enzymów trawiennych lub utrudnienie transportu, wskutek czego pobieranie pożywienia zostaje wstrzymane. Ostatni mechanizm polega natomiast na upośledzeniu procesów fizjologicznych zachodzących po pobraniu pokarmu, co skutkuje zaburzeniem rozwoju i funkcji życiowych owada [4].

Piperyna

Piperyna jest alkaloidem roślin z rodziny pieprzowatych (*Piperaceae*), do których należy m.in. pieprz czarny (*Piper nigrum*). Jest to substancja o budowie krystalicznej i żółtej barwie, pochodzącej od pierścienia aromatycznego i sprzężonego z nim układu wiązań podwójnych obecnego w łańcuchu bocznym cząsteczki. Piperyna charakteryzuje się ostrym smakiem, a największe jej nagromadzenie występuje w wierzchniej warstwie owoców rośliny, stanowiąc od 0,5% do 9% ich masy. Z tego powodu stanowi popularną przyprawę, spotykaną niemal we wszystkich kuchniach świata. Poza walorami smakowymi piperyna wykazuje także korzystne właściwości biologiczne, m.in. stymulację produkcji enzymów trzustkowych oraz działanie antyoksydacyjne. Dodatkowo ma ona właściwości przeciwbólowe i przeciwzapalne, a także antydepresyjne oraz przeciwepileptyczne. Z uwagi na poprawę spalania tłuszczu na drodze termogenezy i zapobieganie tworzeniu nowych komórek tłuszczowych piperyna często spotykana jest w składzie rozmaitych suplementów wspomagających odchudzanie. Ponadto niewielkie jej dawki mogą wpływać korzystnie na pracę mózgu [5–7].

Dobór kationu i anionu

Piperyna stanowi główny składnik ekstraktów z pieprzu czarnego i jako ekstrakt bądź substancja czysta stosowana jest m.in. w celu odstraszenia owadów, choć w wysokiej dawce może być również insektycydem [8–10]. Jest od lat znana ludzkości i uważana za bezpieczną zarówno dla ludzi, jak i dla środowiska, ponadto jest surowcem pochodzenia naturalnego, takie surowce zaś w dobie rosnącej świadomości ekologicznej i popularyzowania zasad zielonej chemii są powszechnie uważane za interesujące i pożądane źródło surowców chemicznych. Czwartorzędowe sole amoniowe są związkami szeroko stosowanymi w przemyśle i życiu codziennym. Wiele z nich wykorzystywano jako źródło kationu dla cieczy jonowych o działaniu detergentnym [11–14]. Brak jest jednak w literaturze analizy wpływu struktury kationu na aktywność detergentną cieczy jonowej, z wyjątkiem pozytywnej korelacji wysokiej aktywności powierzchniowej związanej z długością łańcucha alkilowego z aktywnością detergentną [13]. W związku z tym jako kationy zastosowano: kation dodecylometyloimidazoliowy, kation dodecylometylmorfoliniowy oraz kation dodecylodimetylohydroksyetyloamoniowy. Wszystkie one zawierały w swojej strukturze podstawnik dodecylowy gwarantujący dobre właściwości powierzchniowe, co powinno pozytywnie wpłynąć na ich aktywność biologiczną. Zarówno kationy amoniowe, jak i anion piperyny wykazują działanie detergentne, przeprowadzane zaś badania mają na celu sprawdzenie, czy występuje synergia w ich działaniu.

METODYKA BADAŃ

Zastosowane materiały

Metanol (99,8%), dimetylosulfotlenek (99,0%), acetonitryl (99,5%), aceton (99,6%), izopropanol (99,0%), octan etylu (99,5%), chloroform (98,0%) oraz wodorotlenek potasu (86,0%) zostały dostarczone przez Avantor Performance Materials Poland. Ziarna pieprzu czarnego zostały wyprodukowane przez Cykoria SA. Woda demineralizowana (przewodnictwo poniżej 0,1 μ S) oraz bromki: dodecylome-

tyloimidazoliowy, dodecylometylomorfoliniowy i dodecyldimetylohydroksyetyloamoniowy zostały otrzymane w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej w reakcji czwartorzędowania odpowiedniej aminy za pomocą bromododekanu zgodnie z metodyką opisaną uprzednio [15].

Otrzymywanie prekursora cieczy jonowych

Pierwszym etapem otrzymywania kwasu piperynowego była ekstrakcja piperyny z ziaren pieprzu czarnego, przeprowadzona za pomocą metody opisanej w literaturze [16]. Odważono 500 g wysuszonych ziaren pieprzu dostarczonych przez producenta i zmielono na drobiny o średnicy poniżej 1 mm z wykorzystaniem młynka rotacyjnego. Zmielony materiał podzielono na 10 porcji po 50 g, które kolejno umieszczano w aparacie Soxhleta o pojemności 100 cm³. W kolbie okrągłodennej umieszczono 150 cm³ metanolu i połączono ją z ekstraktorem. Ekstrakcję piperyny prowadzono poprzez podgrzanie kolby zawierającej metanol do temperatury 65°C. Parujący rozpuszczalnik prowadzony był za pomocą rurki do chłodnicy znajdującej się nad złożem pieprzu, w której ulegał skropleniu i spływał do złoza. Po przepłynięciu przez złoże i wyekstrahowaniu składników rozpuszczalnik kierowany był z powrotem do głównej kolby. Proces ekstrakcji dla każdej porcji pieprzu prowadzony był przez 6 h, po czym porcję wymieniano na nową i ekstrahowano świeżą porcją metanolu, natomiast otrzymany ekstrakt zlewano do wspólnej kolby.

W celu usunięcia zanieczyszczeń kwasowych do otrzymanego ekstraktu dodano ok. 0,26 mola (14,59 g) wodorotlenku potasu w formie 2-molowego roztworu w metanolu. Następnie zawartość kolby zatężono przy użyciu wyparki próżniowej, po czym przesączono w celu oddzielenia stałych pozostałości. Do otrzymanego w ten sposób przesączu dodano 500 cm³ wody demineralizowanej i umieszczono go w lodówce na 24 h, w celu wytrącenia zawartej w nim piperyny. Po upływie wyznaczonego czasu odsączono otrzymany osad, następnie przemyto kilkukrotnie wodą demineralizowaną i umieszczono w suszarce próżniowej.

Otrzymaną i oczyszczoną powyższymi sposobami piperynę poddano reakcji hydrolizy zasadowej z zastosowaniem 0,1 mola (5,61 g) wodorotlenku potasu w formie 0,5-molowego roztworu. Reakcję prowadzono w temperaturze 50°C przez 3 h, otrzymując piperynian potasu oraz jako uboczny produkt piperydynę. Po zakończeniu reakcji usunięto rozpuszczalnik oraz produkt uboczny przy użyciu wyparki rotacyjnej. Otrzymaną sól potasową kwasu piperynowego rozpuszczono następnie w 100 cm³ wody demineralizowanej i przesączono, po czym dodano do niej stężony (36%) wodny roztwór kwasu solnego z 10-procentowym nadmiarem i mieszano przez 30 min w temperaturze otoczenia. W reakcji wytrącił się nierozpuszczalny w wodzie kwas piperynowy, który został odsączony i kilkukrotnie przemyty wodą demineralizowaną, po czym umieszczony w suszarce próżniowej i osuszony.

Dodatkowo w celu uzyskania materiału do kolejnych badań przeprowadzono niewielką ilość oczyszczonego kwasu piperynowego w jego sól potasową. Naważono 0,75 g kwasu piperynowego, który dodawano porcjami do 180 cm³ 0,02-molowego roztworu wodorotlenku potasu w metanolu. Reakcja prowadzona była w temperaturze 40°C, a jej przebieg kontrolowany był poprzez badanie odczynu za pomocą pH-metru. Po zakończeniu reakcji przesączono otrzymany roztwór, po czym usunięto z niego rozpuszczalnik za pomocą wyparki próżniowej i produkt wysuszono.

Synteza cieczy jonowych

Pierwszym etapem syntezy cieczy jonowych było przeprowadzenie odpowiednich czwartorzędowych bromków amoniowych: dodecylometyloimidazoliowego (oznaczonego jako [C₁₂MIM][Br]), dodecylometylomorfoliniowego (oznaczonego jako [C₁₂Morf][Br]) oraz dodecyldimetylohydroksyetyloamoniowego (oznaczonego jako [C₁₂Deanol][Br]) w ich wodorotlenki. W tym celu rozpuszczono 0,002 mola (ok. 0,7 g) odpowiedniego bromku w 100 cm³ metanolu, a następnie dodano do roztworu 100 cm³ granu-

lek żywicy jonowymiennej z grupami wodorotlenowymi i mieszano w temperaturze otoczenia przez 1 h. Po upływie wyznaczonego czasu odsączono jonit i przemyto go wraz z sączkiem 300 cm³ metanolu.

Gotowe wodorotlenki amoniowe poddano reakcji ze stechiometryczną ilością otrzymanego uprzednio kwasu piperynowego. Każda z reakcji prowadzona była w temperaturze otoczenia przez 30 min, a jej przebieg kontrolowano przez pomiar odczynu przy użyciu pH-metru. Po zakończeniu reakcji mieszaninę przesączono, po czym usunięto rozpuszczalniki przy użyciu wyparki próżniowej. Otrzymane produkty suszono pod próżnią w temperaturze pokojowej.

Analiza rozpuszczalności otrzymanych substancji

Badanie rozpuszczalności otrzymanych związków polegało na umieszczeniu w przeznaczonych do tego fiolkach 0,1 g substancji, a następnie dodaniu do każdej z nich 1 cm³ jednego z następujących rozpuszczalników, posortowanych zgodnie z wartością polarności wg Snydera [17]: woda (9,0), metanol (6,6), dimetylosulfotlenek (6,5), acetonitryl (6,2), aceton (5,1), izopropanol (4,3), octan etylu (4,3), chloroform (4,1). Zawartość fiolek po dodaniu rozpuszczalnika mieszano przez ok. 1 min, po czym w przypadku braku rozpuszczalności dodawano kolejną porcję (2 cm³) rozpuszczalnika. Substancje zostały uznane za dobrze rozpuszczalne, gdy rozpuściły się w pierwszej porcji rozpuszczalnika, słabo rozpuszczalne, gdy rozpuściły się po dodaniu drugiej porcji, nierozpuszczalne, gdy po dodaniu drugiej porcji nie uległy rozpuszczeniu.

Oznaczenie zakresów temperatury topnienia

Substancje wykazujące w temperaturze pokojowej stały stan skupienia umieszczono w przeznaczonych do tego kapilarach, a następnie w urządzeniu Mettler Toledo MP90 Melting Point System. Ogrzewanie prowadzono w zakresie temperatur od 25°C do 400°C, przy gradiencie temperatur wynoszącym 10°C/min. Zakres temperatur topnienia oznacza przedział pomiędzy zaobserwowanymi pierwszymi oznakami topnienia a całkowitym stopieniem próbki.

Analiza absorpcji promieniowania podczerwonego

Analizę absorpcji promieniowania w zakresie podczerwieni wykonano przy użyciu sondy AgX 9,5 mm z diamentową końcówką, dołączonej do reaktora Mettler Toledo EasyMax 102. Pomiar przeprowadzono poprzez naniesienie na sondę niewielkiej ilości substancji oraz wykonanie serii 256 skanów w zakresie liczb falowych od 3000 cm⁻¹ do 650 cm⁻¹.

Analiza absorpcji promieniowania ultrafioletowego

Absorpcję promieniowania ultrafioletowego przez otrzymane substancje prowadzono na aparacie Rayleigh UV 1601. Przygotowano metanolowe roztwory substancji o znanym stężeniu oraz próbkę kalibracyjną zawierającą sam metanol. Próbkę umieszczono w kuwetach z poli(metakrylanu metylu). Badanie prowadzono w zakresie długości fali od 240 nm do 400 nm.

Analiza magnetycznego rezonansu jądrowego

Otrzymane związki poddano analizie NMR w celu potwierdzenia ich struktury. Badania wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Badawczej na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, przy zastosowaniu spektrometru Varian Mercury 300 (o częstotliwości 300 MHz dla widm protonowych oraz 75 MHz dla widm węglowych) lub Varian VNMR-S 400 MHz (o częstotliwości 400 MHz dla widm protonowych i 100 MHz dla widm węglowych). Zastosowanym wzorcem wewnętrznym był tetrametylosilan (TMS), natomiast użytymi rozpuszczalnikami były deuterowany dimetylodulfotlenek (DMSO-*d*₆) oraz deuterowana woda (D₂O, woda ciężka).

Badanie aktywności deterentnej otrzymanych związków

Aktywność deterentną otrzymanych substancji zbadano przy współpracy z Instytutem Ochrony Roślin – Państwowym Instytutem Badawczym w Poznaniu. Badania oparto na czterech gatunkach owadów, którymi były: wołek ryżowy (*Sitophilus oryzae*, chrząszcz), wołek zbożowy (*Sitophilus granarius*, chrząszcz), trojszyk ulec (*Tribolium confusum*, larwa) oraz skórek zbożowy (*Trogoderma granarium*, larwa), wyhodowane w laboratorium (ryc. 1).



Ryc. 1. Ilustracja przeprowadzonego doświadczenia: po lewej opłatek nasączony 1-procentowym roztworem testowanej substancji, po prawej opłatek kontrolny, na którym znajdują się wołek ryżowy (po lewej), larwa trojszyka ulca (po środku), larwa skórka zbożowego (po prawej) i wołek zbożowy (u dołu)

Testy przeprowadzono zgodnie z wcześniej opisaną metodologią [18] z użyciem wafli ryżowych o średnicy 1 cm i grubości 1 mm, które w przypadku próby kontrolnej nasączono metanolem, a w przypadku testu – 1-procentowymi metanolowymi roztworami badanych związków i pozostawiono do wyschnięcia.

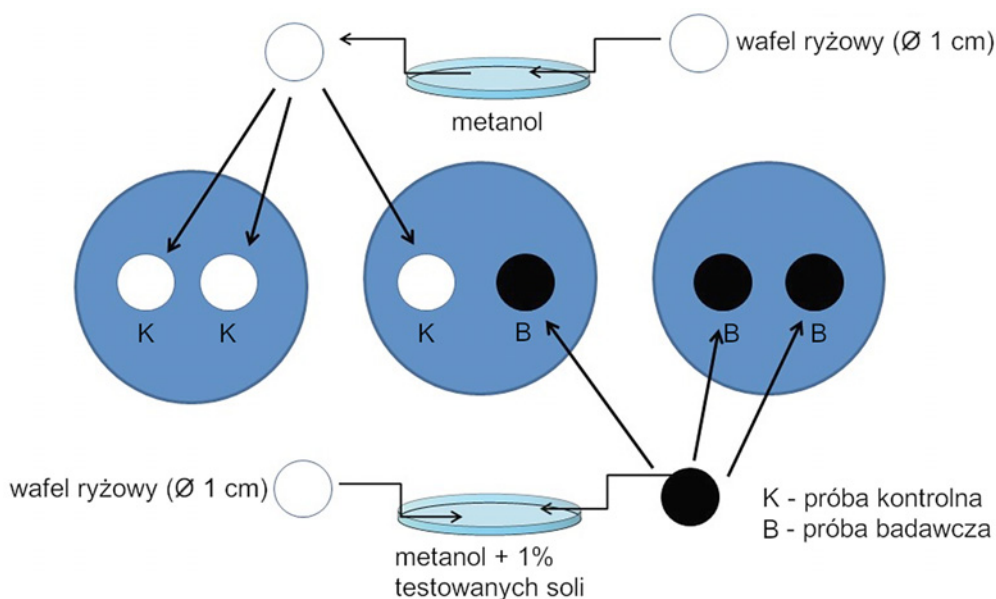
Zważone wafle ryżowe stanowiły jedyne źródło pożywienia owadów przez okres 5 dni. W próbie kontrolnej owady miały do dyspozycji dwa krążki kontrolne (nasączone uprzednio samym metanolem), w teście z wyborem miały do dyspozycji jeden krążek nasączony metanolem i jeden nasączony roztworem badanej substancji, natomiast w teście bez wyboru były to dwa krążki nasączone roztworem badanych związków, co przedstawia ryc. 2. Każdy test został przeprowadzony pięciokrotnie, a wynikiem każdego testu był ubytek masy krążka, na podstawie którego wyliczano wskaźnik deterentności (T). Wielkość ta wyznaczana jest na podstawie dwóch kolejnych współczynników: absolutnego (A) oraz względnego (R) współczynnika deterentności. Pierwszy z nich opiera się na ubytku masy krążków zarówno w teście kontrolnym, jak i w teście bez wyboru, natomiast drugi oparty jest na ubytku masy krążka nasączonego oraz nienasączonego substancją deterentną w teście z wyborem. Wymienione współczynniki obliczyć można w następujący sposób:

a) dla absolutnego współczynnika deterentności:

$$A = \frac{mk - mb}{mk + mb} * 100$$

b) dla względnego współczynnika deterentności:

$$R = \frac{mn - mnn}{mn + mnn} * 100$$



Ryc. 2. Schemat doświadczenia aktywności detergentnej otrzymanych związków względem wybranych owadów – szkodników magazynowych

c) dla wskaźnika sumarycznego:

$$T = A + R$$

gdzie: mk – masa krążka w próbie kontrolnej [g], mb – masa krążka w cieście bez wyboru [g], mn – masa krążka nasączonego roztworem badanej substancji w cieście z wyborem [g], mnn – masa krążka nienasączonego roztworem badanej substancji w cieście z wyborem [g].

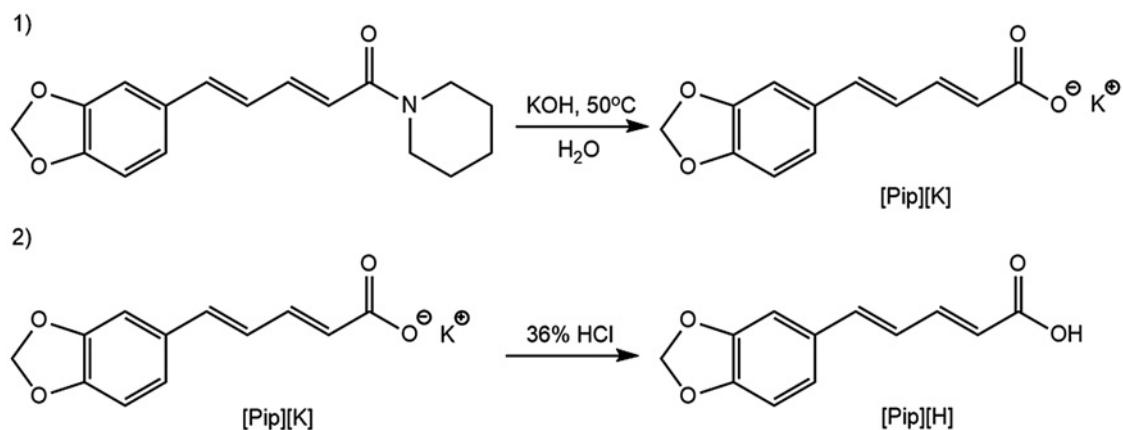
WYNIKI

Synteza

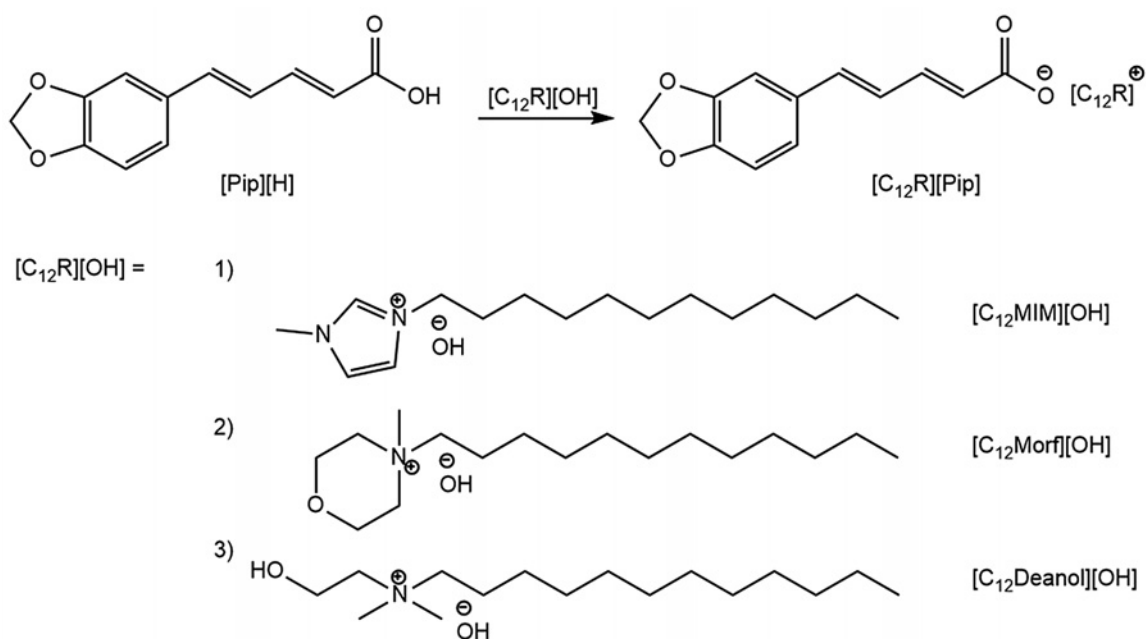
W wyniku ekstrakcji piperyny z ziaren pieprzu uzyskano ekstrakt o ciemnym zabarwieniu. Po wytrąceniu piperyny i jej zważeniu otrzymano wynik 27,23 g, co stanowi 5,5% masy ziaren pieprzu i odpowiada literaturowemu zakresowi średniej zawartości piperyny w ziarnach pieprzu czarnego. Otrzymaną piperynę zhydrolizowano w warunkach zasadowych, po czym zakwaszono, uzyskując kwas piperynowy w ilości ok. 6 g, co stanowiło sumarycznie 30% wydajności przeprowadzonych reakcji. Niska wydajność prawdopodobnie spowodowana jest zbyt krótkim czasem prowadzenia reakcji hydrolizy. Produkt był substancją krystaliczną o żółtej barwie. Równania obu przeprowadzonych reakcji przedstawia ryc. 3.

Otrzymany kwas piperynowy przeprowadzono w sól potasową z wydajnością 95%. Uzyskano produkt o pomarańczowym zabarwieniu. Pozostały kwas piperynowy poddano reakcji z wodorotlenkami: dodecylometyloimidazoliowym, dodecylometylomorfoliniowym oraz dodecylodimetylohydroksyetyloamoniowym, otrzymanymi z wydajnością równą 99%. Struktury kationów oraz równania przeprowadzonych reakcji przedstawia ryc. 4.

Jedna z otrzymanych soli miała mazistą konsystencję, co pozwoliło uznać ją za ciecz jonową, pozostałe sole natomiast były ciałami stałymi. Dla soli oraz ich prekursorów wyznaczono temperatury topnienia. Ze względu na swój rozkład termiczny piperynian potasu nie ma temperatury topnienia. Temperatury topnienia nie wyznaczono także dla piperynianu dodecylometyloimidazoliowego z uwagi na fakt, że występuje on jako maź w temperaturze pokojowej. Uzyskane wyniki przedstawia tabela 1.



Ryc. 3. Równania reakcji hydrolizy zasadowej piperyny (1) i otrzymywania kwasu piperynowego [Pip][H] z piperynianu potasu [Pip][K] (2)



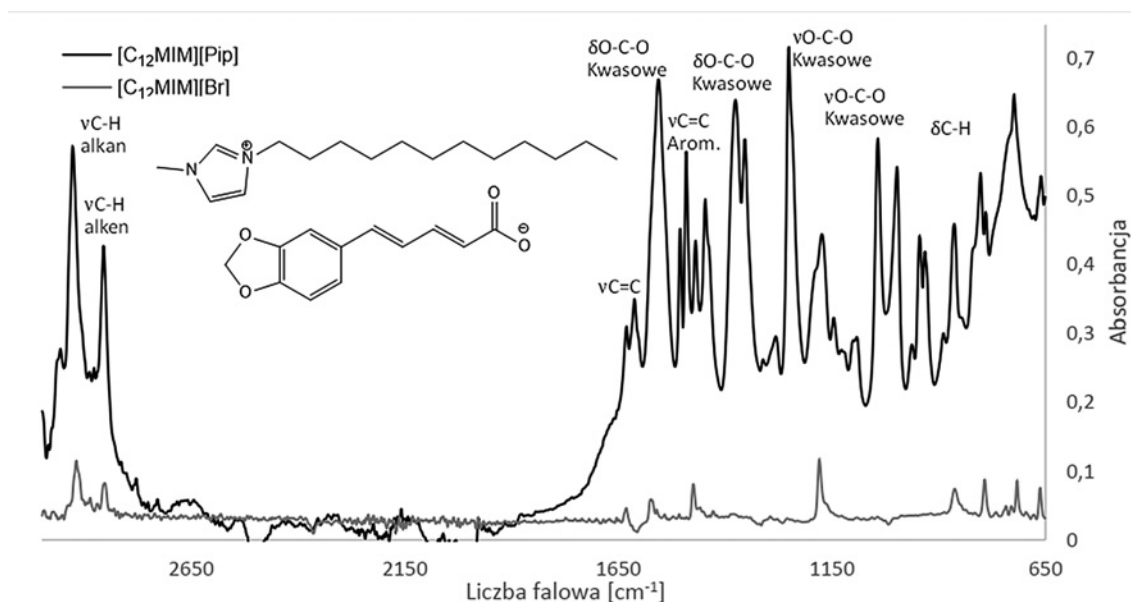
Ryc. 4. Równanie reakcji kwasu piperynowego [Pip][H] z czwartorzędowymi wodorotlenkami amoniowymi: dodecylometyloimidazoliowym [C₁₂MIM][OH] (1); dodecylometylomorfoliniowym [C₁₂Morf][OH] (2); dodecylodimetylohydroksyetyloamoniowym [C₁₂Deanol][OH] (3)

Tabela 1. Zestawienie wyników syntezy

Nr	Oznaczenie	Stan skupienia w temperaturze pokojowej	Temperatura topnienia [°C]	Wydajność [%]
1	[Pip][H]	ciało stałe	214,1–220,7	30
2	[Pip][K]	ciało stałe	–	95
3	[C ₁₂ MIM][Br]	ciało stałe	45,6–47,8	–
4	[C ₁₂ Morf][Br]	ciało stałe	207,6–212,5	–
5	[C ₁₂ Deanol][Br]	ciało stałe	193,7–198,8	–
6	[C ₁₂ MIM][Pip]	maź	–	99
7	[C ₁₂ Morf][Pip]	ciało stałe	135,0–140,1	99
8	[C ₁₂ Deanol][Pip]	ciało stałe	145,9–151,1	99

Analiza spektralna

Dla otrzymanych soli amoniowych wykonano widma FTIR, potwierdzające obecność łańcuchów alkilowych, zarówno nasyconych, jak i nienasyconych, pierścieni aromatycznych oraz ugrupowania karboksylowego w strukturze anionu. Zaprezentowany zakres liczby falowej związany jest z wykorzystaniem sondy FTIR-ATR, która zdolna jest do rejestrowania widma w zakresie od 650 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} . Widma porównano z widmami prekursorów, jakimi były odpowiednie bromki amoniowe, i wykazano, że piki obserwowane dla soli pojawiły się lub zostały wzmocnione po przeprowadzeniu reakcji zobojętnienia kwasem piperynowym. Przykładowe widmo w podczerwieni dla otrzymanej substancji oraz jej prekursora przedstawia ryc. 5.



Ryc. 5. Widmo IR piperynianu oraz bromku dodecyloimidazoliowego;
v – drgania rozciągające, δ – drgania zginające

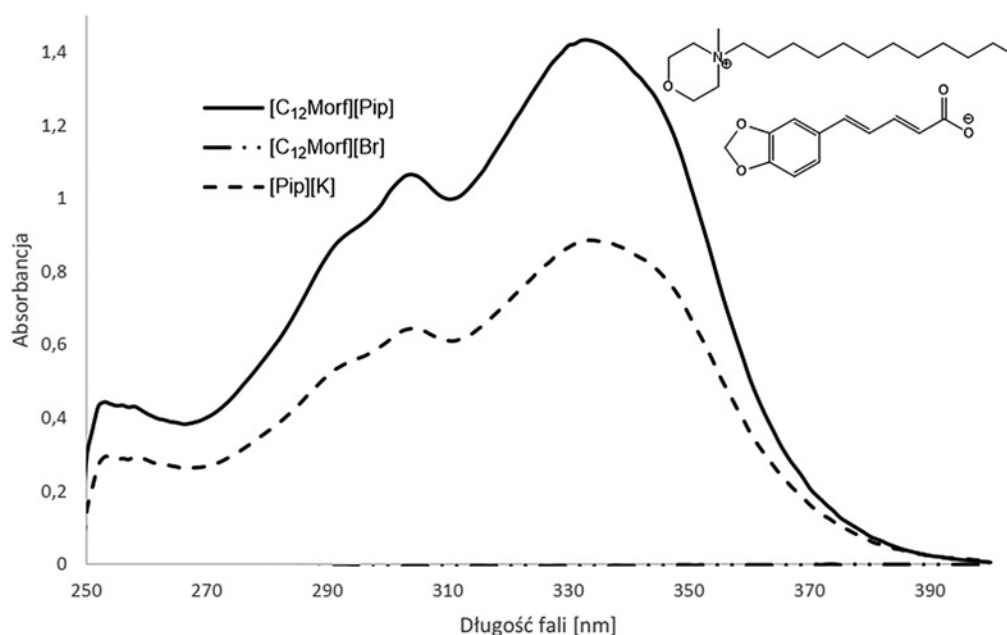
Wykonanie widm w ultrafiolecie pozwoliło potwierdzić obecność anionu, który zawiera grupy chromoforowe w postaci pierścienia aromatycznego oraz układu sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchu alkilowym. Maksimum absorpcji dla odpowiednich piperynianów amoniowych występowało przy 333 nm, dla piperynianu potasu przy 336 nm, a dla kwasu piperynowego przy 340 nm. Widma otrzymanych związków zestawiono z widmami ich prekursorów w celu ukazania występujących między nimi podobieństw. Z uwagi na brak ugrupowań chromoforowych w strukturach kationów nie wykazują one absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w analizowanym zakresie ultrafioletu. Przykładowe widmo w ultrafiolecie przedstawia ryc. 6.

W celu potwierdzenia struktur otrzymanych związków wykonano widma protonowego oraz węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Na widmach zaobserwowano sygnały pochodzące odpowiednio od atomów wodoru i węgla występujących zarówno w kationach, jak i anionie oraz wolnym kwasie piperynowym. Opisy widm NMR dla poszczególnych związków:

Piperynian potasu [Pip][K]

^1H NMR (300 MHz, D_2O) δ [ppm] = 5,81 (s, 2H); 5,95 (d, $J = 14,67\text{ Hz}$, 1H); 6,49 (m, 1H); 6,64 (m, 1H); 6,70 (m, 1H); 6,73 (m, 1H); 7,03 (s, 1H); 7,11 (t, $J = 7,41\text{ Hz}$, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, D_2O) δ [ppm] = 104,2; 108,6; 111,3; 125,4; 128,2; 129,6; 133,3; 140,5; 144,4; 150,2; 150,3; 178,7.



Ryc. 6. Widmo UV piperynianu potasu oraz bromku i piperynianu dodecylometylomorfoliniowego

Piperynian dodecylometyloimidazoliowy [C₁₂MIM][Pip]

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] = 0,84 (t, J = 6,30 Hz, 3H); 1,30 (m, 18H); 1,85 (m, 2H); 3,85 (s, 3H); 4,15 (m, 2H); 5,92 (m, 1H); 6,02 (s, 2H); 6,63 (m, 1H); 6,77 (d, J = 5,5 Hz, 1H); 6,87 (m, 1H); 6,90 (m, 1H); 6,93 (m, 1H); 7,15 (m, 1H); 7,32 (m, 2H); 8,51 (m, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ [ppm] = 13,9; 22,2; 25,9; 29,2; 31,1; 37,5; 54,9; 101,1; 105,3; 108,3; 121,6; 122,6; 123,1; 127,0; 131,5; 136,2; 137,5; 147,0; 148,0; 170,2.

Piperynian dodecylometylomorfoliniowy [C₁₂Morf][Pip]

¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ [ppm] = 0,84 (t, J = 7,32 Hz, 3H); 1,20 (t, J = 20,12 Hz, 18H); 1,66 (s, 2H); 3,18 (t, J = 18,3 Hz, 2H); 3,47 (s, 3H); 3,75 (s, 4H); 3,92 (s, 4H); 6,01 (s, 2H); 6,08 (s, 1H); 6,60 (t, J = 7,37 Hz, 1H); 6,83 (m, 1H); 6,86 (m, 2H); 6,89 (m, 1H); 6,92 (m, 1H); 7,13 (s, 1H).

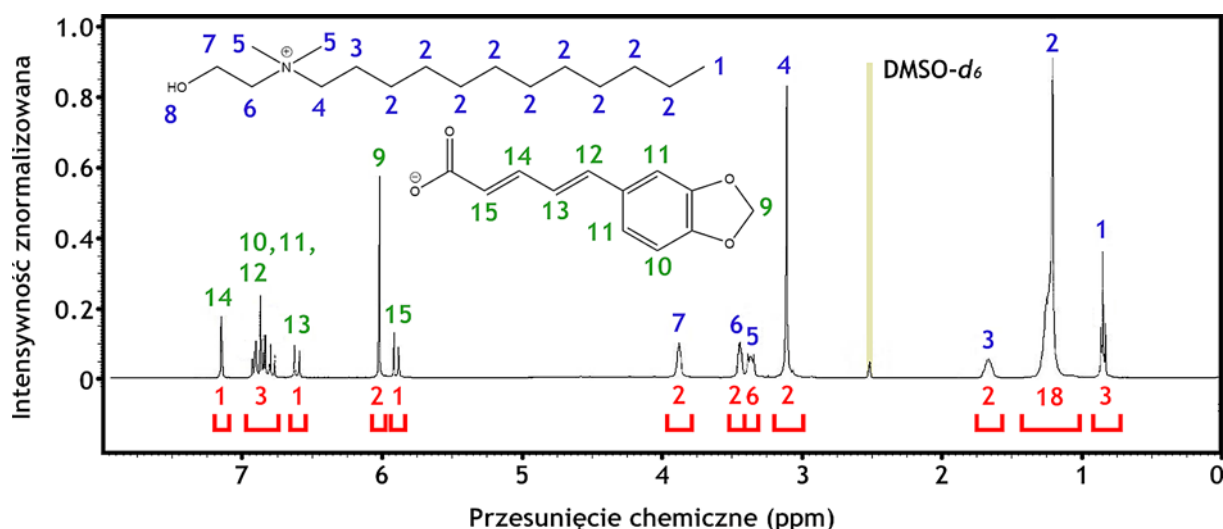
¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ [ppm] = 13,9; 22,7; 25,8; 28,6; 28,7; 29,0; 31,3; 45,8; 59,7; 59,8; 63,8; 101,1; 105,2; 108,3; 121,4; 12,2; 134,6; 135,4; 146,4; 147,8; 167,4.

Piperynian dodecylodimetylohydroksyetyloamoniowy [C₁₂Deanol][Pip]

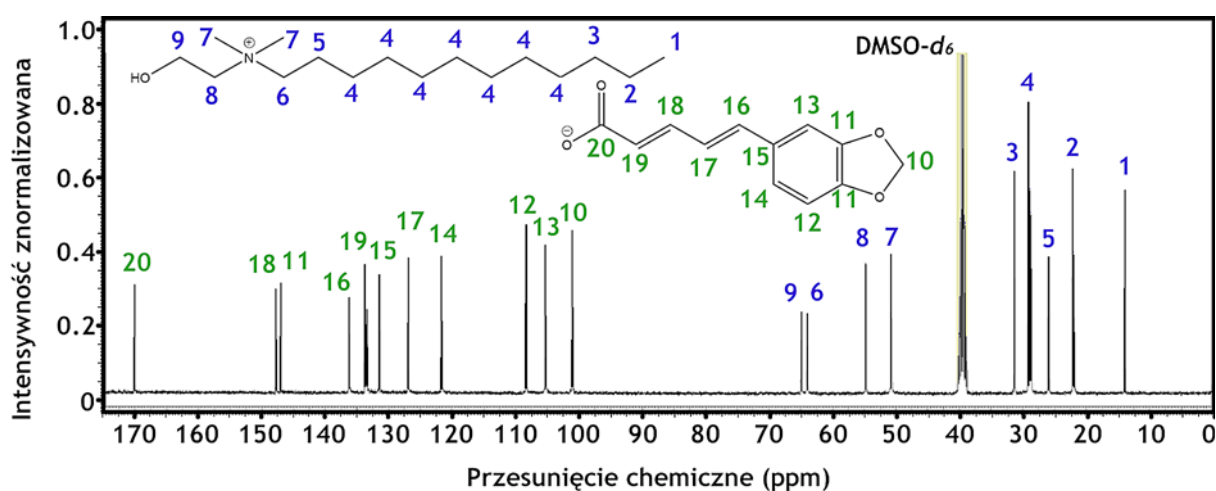
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ [ppm] = 0,84 (t, J = 5,54 Hz, 3H); 1,20 (s, 18H); 1,67 (s, 2H); 3,10 (s, 2H); 3,38 (s, 6H); 3,44 (s, 2H); 3,87 (s, 2H); 5,91 (d, J = 7,87 Hz, 1H); 6,02 (s, 2H); 6,63 (d, J = 5,47 Hz, 1H); 6,77 (m, 1H); 6,9 (m, 1H); 6,93 (m, 1H); 6,87 (m, 1H); 7,15 (s, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, D₂O) δ [ppm] = 13,9; 22,1; 31,3; 29,1; 25,9; 64,0; 50,8; 54,8; 64,9; 101,1; 147,0; 108,3; 121,6; 131,5; 105,3; 136,2; 127,0; 148,0; 108,3; 170,1.

Na widmie protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego obecność długiego łańcucha alkilowego w strukturze kationu potwierdza m.in. pik przy przesunięciu chemicznym 1,20 ppm, którego integracja wskazuje na dużą liczbę równocennych protonów. Dodatkowo strukturę czwartorzędową potwierdzają piki pochodzące od łańcuchów alkilowych połączonych z atomem azotu, znajdujące się w zakresie 3–3,75 ppm. Obecność struktury aromatycznej kationu potwierdzają z kolei piki znajdujące się w zakresie pomiędzy 6,5 ppm a 7 ppm. Przykładowe widmo ¹H NMR przedstawia ryc. 7.



Ryc. 7. Widmo ^1H NMR piperynianu dodecyldimetylohydroksyetyloamoniowego [$\text{C}_{12}\text{Deanol}$][Pip]



Ryc. 8. Widmo ^{13}C NMR piperynianu dodecyldimetylohydroksyetyloamoniowego [$\text{C}_{12}\text{Deanol}$][Pip]

W przypadku piperynianu dodecyldimetylohydroksyetyloamoniowego pik pochodzący od grupy hydroksylowej nie jest na widmie widoczny. Jest to spowodowane zachodzącą wymianą protonów tej grupy na atomy deuteru pochodzące od rozpuszczalnika. Z powodu występowania tego zjawiska obserwuje się pik pochodzący od deuterowanego rozpuszczalnika, mimo że atomy deuteru nie są widoczne na widmach ^1H NMR.

Widmo węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego również wskazuje na występowanie zakładanych struktur. Obecność długiego łańcucha alkilowego w strukturze kationu potwierdza m.in. pik o wysokiej intensywności przy przesunięciu chemicznym 29,1 ppm. Aromatyczną strukturę anionu potwierdzają średniej intensywności piki w zakresie 105,3–148,0 ppm, natomiast na obecność ugrupowania karbonylowego wskazuje średniej intensywności pik przy przesunięciu chemicznym 170,1 ppm. Przykładowe widmo ^{13}C NMR zostało przedstawione na ryc. 8.

Rozpuszczalność

Struktura kationu w uzyskanych pochodnych kwasu piperynowego znacząco wpływała na ich rozpuszczalność. Wolny kwas rozpuszczalny był w dimetylosulfotlenku, natomiast jego sól potasowa rozpuszczała się wyłącznie w wodzie. Wymiana kationu na organiczny umożliwiała rozpuszczanie się badanych

substancji w innych rozpuszczalnikach, w większości przypadków takich, w jakich rozpuszczają się odpowiednie czwartorzędowe bromki amoniowe. Żadna z badanych substancji nie była rozpuszczalna w octanie etylu, natomiast wszystkie bromki oraz piperyniany amoniowe były dobrze rozpuszczalne w metanolu, acetonie oraz chloroformie. Uzyskane wyniki testów rozpuszczalności ukazuje tabela 2.

Tabela 2. Zestawienie rozpuszczalności otrzymanych związków

Nr	Oznaczenie	Woda	Metanol	DMSO	Acetonitryl	Aceton	Izopropanol	Octan etylu	Chloroform
		wskaźnik polarności wg Snydera							
		9,0	6,6	6,5	6,2	5,1	4,3	4,3	4,1
1	[Pip][H]	–	–	+	–	–	–	–	–
2	[Pip][K]	+	–	–	–	–	–	–	–
3	[C ₁₂ MIM][Br]	+	+	+	+	+	+	–	+
4	[C ₁₂ Morf][Br]	+	+	+/-	–	+	–	–	+
5	[C ₁₂ Deanol][Br]	+	+	+	+	+	+	–	+
6	[C ₁₂ MIM][Pip]	–	+	+	+	+	+	–	+
7	[C ₁₂ Morf][Pip]	–	+	+	–	+	+	–	+
8	[C ₁₂ Deanol][Pip]	–	+	+	–	+	+	–	+

„+” – substancja dobrze rozpuszczalna, „+/-” – słabo rozpuszczalna, „–” – nierozpuszczalna

Aktywność deterentna

Współczynniki aktywności deterentnej otrzymanych substancji wyznaczono na podstawie uzyskanych różnic pomiędzy masami krążków, które służyły owadom za pożywienie podczas prowadzenia testów. Uzyskane wartości przyporządkowano do odpowiednich klas deterentności. Wartości współczynników aktywności deterentnej w zakresie od 0 do 50 należą do klasy pierwszej, pomiędzy 50 a 100 – do klasy drugiej, od 100 do 150 – do klasy trzeciej oraz pomiędzy 150 a 200 – do klasy czwartej. Im wyższa wartość współczynnika aktywności deterentnej, a co za tym idzie także klasa, tym lepsze właściwości dana substancja wykazuje. Wartości współczynników aktywności deterentnej zestawiono także ze wzorcem, którym była azadirachtyna [19]. Uzyskane wyniki prezentuje tabela 3.

Tabela 3. Zestawienie współczynników aktywności deterentnej

Nr	Oznaczenie	Wołek zbożowy		Wołek ryżowy		Skórek zbożowy		Trojszyk ulec	
		T	klasa	T	klasa	T	klasa	T	klasa
1	[Pip][H]	90,1	II	120	III	89,3	II	104,3	III
2	[Pip][K]	62,1	II	28,7	I	103,7	III	124,7	III
3	[C ₁₂ MIM][Br]	125,7	III	67	II	191,4	IV	187,6	IV
4	[C ₁₂ Morf][Br]	93,6	II	75,5	II	156,3	IV	136,9	III
5	[C ₁₂ Deanol][Br]	104,3	III	121	III	170,3	IV	150,5	IV
6	[C ₁₂ MIM][Pip]	142,2	III	132,5	III	198,1	IV	193,7	IV
7	[C ₁₂ Morf][Pip]	106,7	III	105,6	III	102,5	III	135,1	III
8	[C ₁₂ Deanol][Pip]	145,6	III	121,4	III	171,4	IV	172,6	IV
*	Azadirachtyna	194,2	IV	194,2	IV	194,2	IV	194,2	IV

Pośród otrzymanych substancji najwyższą aktywność deterentną wykazywał piperynian dodecylometyloimidazoliowy [C₁₂MIM][Pip], wykazujący zbliżony lub wyższy współczynnik aktywności deterentnej wobec larw skórka zbożowego i trojszyka ulca niż wzorcowa azadirachtyna. Zauważyć można, że kwas piperynowy oraz piperynian potasu wykazywały najsłabszą aktywność deterentną,

jednakże kwas w większym stopniu działał na osobniki dorosłe (wołek zbożowy oraz wołek ryżowy), natomiast piperynian potasu wykazywał silniejsze działanie na larwy (skórek ryżowy i trojszyk ulec).

Należy zauważyć, że większość z otrzymanych produktów okazała się skuteczniejsza od substratów, co oznacza, że zaprojektowane połączenia charakteryzują się wzmocnieniem aktywności biologicznej. Przykładowo, piperyniany dodecyloimidyloimidazoliowy [C₁₂MIM][Pip] oraz dodecyldimetylohydroksyetyloamoniowy [C₁₂Deanol][Pip] okazały się skuteczniejsze od substratów w przypadku wszystkich testowanych szkodników. Przy czym piperynian dodecyloimidyloimidyloamoniowy wykazał lepszą skuteczność niż substraty w przypadku wołka zbożowego i wołka ryżowego, natomiast dla skórka zbożowego i trojszyka ulca zanotowano pogorszenie skuteczności. Oznacza to, że wpływ poszczególnych elementów struktury zarówno kationu, jak i anionu budującego ciecz jonową jest bardzo zróżnicowany i trudny do przewidzenia. Niemniej jednak lepszą skuteczność cieczy jonowych [C₁₂MIM][Pip] oraz [C₁₂Deanol][Pip] można wytłumaczyć synergizmem działania.

WNIOSKI

W toku badań wyizolowano z ziaren pieprzu czarnego piperynę, która posłużyła do otrzymania prekursora czwartorzędowych soli amoniowych z anionem piperynianowym. Opracowana metodyka syntezy umożliwiła otrzymanie pożądaných produktów z wysoką wydajnością, sięgającą 99%. Jedną spośród otrzymanych soli charakteryzowała się właściwościami pozwalającymi zaklasyfikować ją do cieczy jonowych. Struktury uzyskanych substancji potwierdzono za pomocą analizy widm w podczerwieni oraz ultrafiolecie, a także widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego.

Zostały także scharakteryzowane właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatura topnienia oraz rozpuszczalność w różnych rozpuszczalnikach. Analiza otrzymanych wyników wskazuje na większy wpływ kationu na rozpuszczalność badanych związków niż anionu, którego prekursor wykazywał słabą rozpuszczalność w zastosowanych rozpuszczalnikach.

Badania aktywności deterentnej otrzymanych substancji jednoznacznie wskazują na jej wzrost względem zastosowanych prekursorów, jednakże niektóre z otrzymanych substancji wobec pewnych owadów nie wykazywały zmiany aktywności bądź też była ona nieznacznie niższa. Zależność taka zachodziła pomiędzy związkami **1**, **5** oraz **8** względem wołka ryżowego; pomiędzy związkami **2**, **4** oraz **7** względem skórka zbożowego, przy czym związek **7** wykazywał znacznie niższą aktywność niż jego prekursor **4**; a także dla związków **4** i **7** względem trojszyka ulca. Uzyskane związki charakteryzują się silniejszym oddziaływaniem na larwy owadów (skórek zbożowy oraz trojszyk ulec) niż na osobniki dorosłe (wołek zbożowy oraz wołek ryżowy) spośród wybranych do przeprowadzenia testów.

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

LITERATURA

- [1] Wilkes J.S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* 2002, 4, 73–80.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids „in a nutshell” (history, properties and development). *Chemik.* 2016, 70, 471–480.
- [3] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. Bis(ammonium) ionic liquids with herbicidal anions. *RSC Adv.* 2015, 15487–15493.

- [4] Nawrot J., Klejdysz T. Ionic liquids as feeding deterrents for stored product pests. *Przem. Chem.* 2013, 92, 1643–1645.
- [5] Umar S., Golam Sarwar A.H., Umar K., Ahmad N., Mir Sajad i in. Piperine ameliorates oxidative stress, inflammation and histological outcome in collagen induced arthritis. *Cell. Immunol.* 2013, 284, 51–59.
- [6] Wattanathorn J., Chonpathompikunlert P., Muchimapura S., Priprem A., Tankamnerdthai O. Piperine, the potential functional food for mood and cognitive disorders. *Food Chem. Toxicol.* 2008, 46, 3106–3110.
- [7] Jain D.C., Tripathi A.K. Potential of natural products as insect antifeedants. *Phytother. Res.* 1993, 7, 327–334.
- [8] Scott I.M., Jensen H., Nicol R., Lesage L., Bradbury R. i in. Efficacy of piper (Piperaceae) extracts for control of common home and garden insect pests. *J. Econ. Entomol.* 2004, 97, 1390–1403.
- [9] Samuel M., Oliver S.V., Coetzee M., Brooke B.D. The larvicidal effects of black pepper (*Piper nigrum* L.) and piperine against insecticide resistant and susceptible strains of Anopheles malaria vector mosquitoes. *Parasit. Vectors*, 2016, 9, 238.
- [10] Wei-zheng L., Jing-jing H., Hui-ling L., Xian-ru G., Feng-ming Y., Guo-hui Y. Effect of piperine- and san-shool-experiences on larval feeding of Helicoverpa armigera. *Sci. Agric. Sin.* 2015, 48(10), 2076–2084.
- [11] Pernak J., Nawrot J., Kot M., Markiewicz B., Niemczak M. Ionic liquids based stored product insect antifeedants. *RSC Adv.* 2013, 3, 25019–25029.
- [12] Pernak J., Łęgosz B., Klejdysz T., Marcinkowska K., Rogowski J. i in. Ammonium bio-ionic liquids based on camelina oil as potential novel agrochemicals. *RSC Adv.* 2018, 8, 28676–28683.
- [13] Stachowiak W., Rzemieniecki T., Klejdysz T., Pernak J., Niemczak M. "Sweet" ionic liquids comprising the acesulfame anion – synthesis, physicochemical properties and antifeedant activity towards stored product insects. *New J. Chem.* 2020, 44, 7017–7028.
- [14] Pernak J., Wasiński K., Praczyk T., Nawrot J., Cieniecka-Rosłonkiewicz A. i in. Sweet ionic liquids-cyclamates: Synthesis, properties, and application as feeding deterrents. *Sci. China Chem.* 2012, 55, 1532–1541.
- [15] Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamsina J.L., Gurau G. i in. glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014, 2 (12), 2845–2851.
- [16] Subramanian R., Subbramanian P., Noorul Ameen J., Raj V. Double bypasses soxhlet apparatus for extraction of piperine from Piper nigrum. *Arab. J. Chem.* 2011, 9, 537–540.
- [17] Snyder L.R. Classification of the solvent properties of common liquids. *J. Chromatogr. A.* 1974, 92, 223–230.
- [18] Stachowiak W., Rzemieniecki T., Klejdysz T., Pernak J., Niemczak M. "Sweet" ionic liquids comprising the acesulfame anion – synthesis, physicochemical properties and antifeedant activity towards stored product insects. *New J. Chem.* 2020, 44, 7017–7028.
- [19] Łęgosz B., Biedziak A., Klejdysz T., Pernak J. Quaternary ammonium nonanoate-based ionic liquids as chemicals for crop protection. *Eur. J. Chem.* 2016, 7, 217–224.

AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNA WANILII PŁASKOLISTNEJ

Magda ŻYWICKA¹, Wiktoria RYDZEWSKA¹, Amelia STRZAŁKOWSKA¹, Oliwia SKATULSKA¹,
Patrycja FALBA¹, Łukasz KUCHARSKI², Adam KLIMOWICZ²

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

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

WSTĘP

W dzisiejszych czasach, kiedy wygląd zewnętrzny stał się priorytetem, koncerny kosmetyczne dążą do opracowania kosmetyku, który będzie miał za zadanie skutecznie spowalniać procesy starzenia się skóry. Starzenie jest procesem fizjologicznym, który u każdego człowieka przebiega indywidualnie. Obecnie w preparatach kosmetycznych zawarte jest wiele substancji o działaniu przeciwstarzeniowym, zarówno tych syntetycznych, jak i pochodzenia naturalnego. Niemniej jednak to właśnie naturalne surowce zyskały ostatnimi czasy ogromną popularność. Na drogerijnych półkach spotkać można wiele kosmetyków o składzie niemal w 100% naturalnym. Gama tychże surowców jest bardzo szeroka – od kolagenu pochodzenia zwierzęcego po roślinne ekstrakty.

Istnieją również rośliny, które wykorzystywane są w zupełnie innych dziedzinach niż kosmetologia, a ich potencjał przeciwstarzeniowy jest obiecujący. Jedną z takich roślin jest wanilia płaskolistna, która od razu kojarzy się z przyprawą stosowaną często do wypieku ciast, nadającą im niepowtarzalny aromat. Wanilia jest obecnie rzadko wykorzystywanym w przemyśle surowcem, lecz badania wykazały, że jej potencjał antyoksydacyjny może sprawdzić się w preparatach do pielęgnacji skóry o działaniu *anti-aging*. W niniejszej pracy oceniliśmy rzeczywiste właściwości przeciwutleniające wanilii płaskolistnej.

Proces starzenia się skóry

Starzenie się to proces nieunikniony, polegający na postępujących w czasie zmianach w biologicznej aktywności komórek, tempie procesów regeneracyjnych naszego ustroju, odporności organizmu czy procesach zależnych od czynników genetycznych. Proces starzenia się możemy podzielić na dwie części: wewnątrzpochodny oraz zewnątrzpochodny. Starzenie wewnątrzpochodne zależy od mechanizmów wrodzonych organizmu, starzenie zewnątrzpochodne zaś warunkuje wpływ środowiska zewnętrznego [1].

Wewnątrzpochodne starzenie się skóry, nazywane inaczej starzeniem chronologicznym, zależy od zmian w organizmie, które następują wraz z upływem czasu. Obejmuje ono głównie procesy zaniżkowe oraz zwiótczeniowe. Skóra ścieńcza się, traci swoją elastyczność. Szczególnie jest to widoczne na twarzy, szyi oraz przedramionach. Pojawiają się zmarszczki, opada owal twarzy, co jest skutkiem osłabienia struktury kolagenu, elastyny oraz włókien retikuliny [2].

Innym objawem starzenia wewnątrzpochodnego jest suchość skóry, która może jednak wystąpić u każdego człowieka, bez względu na wiek. Osoby po 60. r.ż. są jednak predysponowane do suchości skóry i niemal 100% osób w tym wieku boryka się z tym problemem [2].

Starzenie zewnątrzpochodne, często nazywane również fotostarzeniem, zależy od czynników pochodzenia zewnętrznego, głównie promieniowania UV, ale także dymu tytoniowego, zanieczyszczeń powietrza oraz klimatu. Za fotostarzenie odpowiadają dwa rodzaje promieniowania: UVA i UVB. To pierwsze dociera do skóry właściwej, wpływając m.in. na fibroblasty, komórki dendrytyczne czy limfocyty T. UVB z kolei w 90% jest zatrzymywane przez warstwę rogową naskórki, lecz w małych ilościach dociera w jego głębsze warstwy [3].

Istnieje wiele teorii na temat starzenia się organizmu, jednak jedyna i dokładna przyczyna tego procesu nie została do końca poznana. Zakłada się, że za starzenie odpowiada ograniczona ilość podziałów komórkowych, zmniejszająca się wraz z wiekiem. Doprowadza to do skrócenia telomerów, a w konsekwencji do uszkodzenia komórki. Inną hipotezą jest teoria zaburzeń białkowych, która za przyczynę starzenia uważa upośledzenie syntezy białek, które doprowadza do obniżenia sprawności organizmu. Teoria błonowa z kolei sugeruje postępujące wraz z wiekiem zmiany składu błon komórkowych, co utrudnia transport substancji odżywczych do komórki oraz powoduje nagromadzenie w niej substancji toksycznych [1].

Wolnorodnikowa teoria starzenia

Za jedną z głównych przyczyn starzenia się skóry uważane są wolne rodniki. Wolny rodnik to atom bądź cząsteczka, która na swoim orbitalu walencyjnym zawiera co najmniej jeden niesparowany elektron. Rodniki te powstają w organizmie w sposób naturalny, na skutek przebiegu procesów metabolicznych, zakażeń czy utleniania niektórych związków [4].

Nasz organizm wyposażony jest w wiele mechanizmów chroniących przed wolnymi rodnikami oraz utrzymujących równowagę redoks w komórkach. Jednak gdy dojdzie do zachwiania tejże równowagi, pojawia się stres oksydacyjny, który może doprowadzić do wielu schorzeń oraz uszkodzenia komórek. W wyniku stresu oksydacyjnego pojawiają się mutacje genetyczne, zaburzony zostaje metabolizm białek, cukrów i lipidów. Skutkami reakcji rodnikowych może być miażdżycza tętnic, rozwój nowotworu oraz przedwczesne starzenie się organizmu [5].

Wolne rodniki powstają w ludzkim organizmie na skutek wielu fizjologicznych przemian metabolicznych, jednak czynniki zewnętrzne pochodne w równie wysokim stopniu przyczyniają się do powstania stresu oksydacyjnego. Do takich czynników zalicza się np. niewłaściwą dietę, palenie tytoniu, ekspozycję na promienie UV czy zanieczyszczenia powietrza [14].

Antyoksydanty

Antyoksydanty, nazywane inaczej przeciwutleniaczami, to substancje, których zadaniem jest wychwytywanie oraz neutralizacja wolnych rodników odpowiedzialnych za procesy degradacyjne zachodzące nie tylko w organizmie ludzkim, ale również w produktach spożywczych czy preparatach kosmetycznych. Antyoksydanty możemy podzielić na cztery grupy: przeciwutleniacze samoistne, synergistyczne, kompleksujące oraz inhibitory lipooksygenazy [6].

Przeciwutleniacze samoistne to takie, które bezpośrednio zmiatają wolne rodniki. Należą do nich m.in. witamina C, witamina E, kwas oleanolowy i ursolowy. Antyoksydanty synergistyczne z kolei są mieszaninami dwóch lub więcej substancji współdziałających w neutralizacji wolnych rodników. Zaliczyć do nich możemy m.in. witaminy C i E oraz galusan propylu. Przeciwutleniacze kompleksujące wiążą kationy metali ciężkich, co w konsekwencji spowalnia procesy degradacyjne wywoływane przez wolne rodniki. Tego typu związkami są m.in. kwas wersenowy oraz pochodne kwasu fosfonowego. Ostatnia grupa, czyli inhibitory lipooksygenazy, nie dezaktywuje wolnych rodników. Związki te blokują katalityczne przekształcenie nienasyconych łańcuchów alkilowych w nadtlenni alkilowe. Ich przedstawicielem jest kwas nordihydrogwaretynowy [6].

Cennymi przeciwutleniaczami są związki pochodzenia naturalnego, z których większość ma charakter polifenolowy. Najpopularniejszymi naturalnymi antyoksydantami są tokoferole, kwas galusowy i jego pochodne. Jednak właściwościami antyoksydacyjnymi obdarzone są mniej znane związki: kumaryna, flawonoidy oraz zawarta w owocach wanilii wanilina [7].

Metody oceny właściwości antyoksydacyjnych

Istnieją dwa rodzaje metod oznaczania właściwości antyoksydacyjnych badanych próbek: metody SET oraz metody HAT. Wykorzystana przez nas metoda DPPH należy do grupy SET, czyli polega na mechanizmie przeniesienia pojedynczego elektronu. DPPH (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) jest substancją generującą stabilny wolny rodnik o dużej trwałości i łatwej technice przygotowania. Etanolowe roztwory DPPH tworzą stabilny kationorodnik o purpurowym zabarwieniu i maksimum absorpcji przy 517 nm [16]. Gdy dochodzi do kontaktu rodnika z substancją wykazującą charakter antyoksydacyjny, znika ciemnofioletowe zabarwienie i roztwór odbarwia się. Spadek absorpcji mierzy się za pomocą analizy spektrofotometrycznej i jest on proporcjonalny do części formy utlenionej DPPH pozostającej w roztworze [17].

Z kolei metody bazujące na mechanizmie HAT polegają na przeniesieniu atomu wodoru i zachodzą w rozpuszczalniku bez względu na jego pH. Zaliczyć do nich można metodę ORAC, rejestrującą spadek fluorescencji będący skutkiem uszkodzenia sondy molekularnej, czy metodę TRAP, oznaczającą całkowity wychwyt wolnych rodników i mierzącą spadek fluorescencji R-fikoerytryny [9].

Wanilia płaskolistna

Wanilia płaskolistna to roślina przyprawowa, mająca przede wszystkim zastosowania kulinarne. Pochodzi ona z Ameryki Centralnej, gdzie znajduje się większość jej upraw. Jest ona rośliną wiecznie zieloną, pnącą i należy do storczyków. Wanilię próbowano uprawiać również w innych miejscach, np. na wyspie Jawa, jednak nie kwitła ona wystarczająco obficie. Spowodowane było to brakiem kolibrów oraz owadów odpowiedzialnych za zapylanie kwiatów. Hodowla wanilii stała się popularna również w krajach tropikalnych dzięki ręcznemu zapylaniu poprzez użycie cienkich prętów bambusowych [10].

Wanilia, a konkretnie jej owoce, zwane potocznie laskami wanilii, są wykorzystywane głównie jako substancja zapachowa, ale również jako substancja słodząca np. w owocowych herbatkach. Często jednak wanilia zastępowana jest syntetycznymi odpowiednikami [11].

Aromaty waniliowe to jedne z najczęściej spotykanych aromatów w przemyśle spożywczym. Stosowane są w artykułach cukierniczych, pieczywie oraz przetworach mlecznych. Za zapach waniliowy odpowiadają różne związki, ale najczęściej są to syntetyczne wanilina oraz etylowanilina, rzadziej zdarza się spotkać naturalny aromat waniliowy. Wanilina, czyli aldehyd 4-hydroksy-3-metoksybenzoesowy, pozyskiwana jest na drodze syntezy chemicznej, głównie poprzez utlenianie ligniny. Jest ona powszechnie występującą substancją ze względu na dużo niższą cenę względem naturalnej wanilii. Kilogram waniliny pochodzenia naturalnego warty jest ok. 4000 USD, natomiast waniliny syntetycznej ok. 15 USD. Jednak najczęściej stosowaną odmianą waniliny jest etylowanilina, której smak jest cztery razy bardziej intensywny od zwykłej waniliny [12].

Zaobserwować to można podczas zakupu popularnego szczególnie w cukiernictwie cukru waniliowego. Jeżeli mamy do czynienia z cukrem wzbogaconym aromatami naturalnymi, wówczas na etykiecie widnieje nazwa cukier waniliowy, natomiast jeśli za aromat cukru odpowiadają związki utworzone na drodze syntezy chemicznej, mamy do czynienia z cukrem wanilinowym.

Do produktów spożywczych wykorzystuje się dojrzałe owoce (laski) wanilii o intensywnym zapachu. Są one poddawane procesom suszenia oraz fermentacji w celu uzyskania pożądaných właściwości. Po przejściu tychże procesów owoce wanilii przybierają niemalże czarną barwę i są pokryte delikatnym nalotem waniliny [10].

Celem badania były:

- ocena właściwości antyoksydacyjnych ekstraktów alkoholowych wanilii płaskolistnej,
- ocena wpływu czasu ekstrakcji wspomaganą ultradźwiękami oraz składu rozpuszczalnika na potencjał przeciwutleniający otrzymanych ekstraktów.

METODOLOGIA BADAŃ

Przygotowanie ekstraktów alkoholowych wanilii

Do badania wykorzystano 8 laszek wanilii o łącznej masie ok. 20 g. Owoce zmielono w młynku, następnie w 36 ponumerowanych probówkach umieszczono po 0,5 g zmielonego surowca oraz zalano 10 ml rozpuszczalnika. Rozpuszczalnikami użytymi w badaniu były cztery alkohole: metylowy, etylowy, izopropylowy oraz n-propylowy, zastosowane w 3 różnych stężeniach: 40%, 70% oraz 99% (96% w przypadku etanolu). Probówki wypełnione wanilią oraz rozpuszczalnikiem umieszczono w łaźniach ultradźwiękowych i poddano działaniu ultradźwięków przez 15, 30 lub 60 min. Po upływie wyznaczonego czasu oddzielono ekstrakty od zmielonych resztek wanilii i umieszczono je w szczelnie zamkniętych probówkach.

Badanie aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów alkoholowych wanilii płaskolistnej

W celu zbadania aktywności przeciwutleniającej wykorzystano analizę spektrofotometryczną z użyciem metody DPPH zgodnie z procedurą użytą przez Zielonkę-Brzezicką i in. [5]. Na początku sporządzono roztwór podstawowy rodnika DPPH w 96-procentowym (v/v) etanolu. W tym celu odważono 0,012 g tego związku, dodano 100 cm³ wskazanego alkoholu i mieszano przez 60 min na mieszadle magnetycznym. Po upływie tego czasu w celu otrzymania roztworu roboczego DPPH rozcieńczono roztwór zapasowy 70-procentowym etanolem tak, aby uzyskać absorbancję $1,00 \pm 0,02$ przy długości fali 517 nm w kuwetach 1 cm.

Aby określić aktywność antyoksydacyjną badanych ekstraktów, do 2500 µl roboczego roztworu DPPH dodano 132 µl badanego wyciągu. Po wymieszaniu i inkubacji przez 10 min w temperaturze pokojowej dokonano pomiaru absorbancji przy długości fali 517 nm. Z każdego ekstraktu sporządzono po 3 próbki. Aktywność antyoksydacyjną oznaczono na podstawie wzoru:

$$\%RSA = [(A_0 - A_x)/A_0] \cdot 100\%$$

gdzie: A_0 – absorbancja próby zerowej; A_x – absorbancja próbki badanej; A_{sr} – absorbancja średnia 3 badanych próbek.

WYNIKI BADAŃ

W tabelach 1 i 2 zawarto wyniki aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów alkoholowych wanilii płaskolistnej sporządzonych w czasie 15 oraz 30 min.

Na ryc. 1–4 przedstawiono wpływ warunków ekstrakcji poszczególnych grup ekstraktów na aktywność antyoksydacyjną wyrażoną jako % zmiatania wolnego rodnika DPPH.

Wyniki przedstawione na ryc. 1 wskazują, że ekstraktem o najsilniejszych właściwościach antyoksydacyjnych okazał się wyciąg w 70-procentowym metanolu poddany działaniu ultradźwięków przez 15 min. Z kolei najsłabszym działaniem przeciwutleniającym charakteryzuje się ekstrakt z wykorzystaniem 40-procentowego metanolu o czasie ekstrakcji 30 min.

Wyniki przedstawione na ryc. 2 wskazują, że najsilniejszym przeciwutleniaczem jest ekstrakt w 70-procentowym etanolu poddany działaniu ultradźwięków przez 30 min. Najsłabszym antyoksydantem okazał się wyciąg w 96-procentowym etanolu o czasie ekstrakcji 30 min.

Wyniki ukazane na ryc. 3 wskazują, że ekstrakt w izopropanolu 70-procentowym o czasie ekstrakcji 15 min jest najsilniejszym przeciwutleniaczem, a najsłabszym ekstrakt w 99-procentowym izopropanolu o czasie ekstrakcji 15 min.

Tabela 1. Aktywność antyoksydacyjna ekstraktów sporządzonych w czasie 15 min

Rozpuszczalnik	Akt1	Akt2	Akt3	Akt sre	Akt SD
MeOH 40%	44,27	49,41	48,25	47,31	2,69
MeOH 70%	47,47	46,60	50,48	48,18	2,03
MeOH st.	44,27	49,90	34,17	42,78	7,96
EtOH 40%	50,00	45,43	48,46	47,71	3,22
EtOH 70%	36,99	46,19	48,36	43,85	6,03
EtOH st.	37,19	47,47	45,69	43,45	5,49
IzoOH 40%	46,48	48,46	47,57	47,51	0,99
IzoOH 70%	49,35	46,68	47,57	47,87	1,35
IzoOH st.	35,96	37,41	37,51	36,96	0,86
n-prop 40%	46,38	47,34	47,34	47,02	0,55
n-prop 70%	41,94	41,56	41,94	41,81	0,22
n-prop st.	42,33	40,21	42,43	41,65	1,25

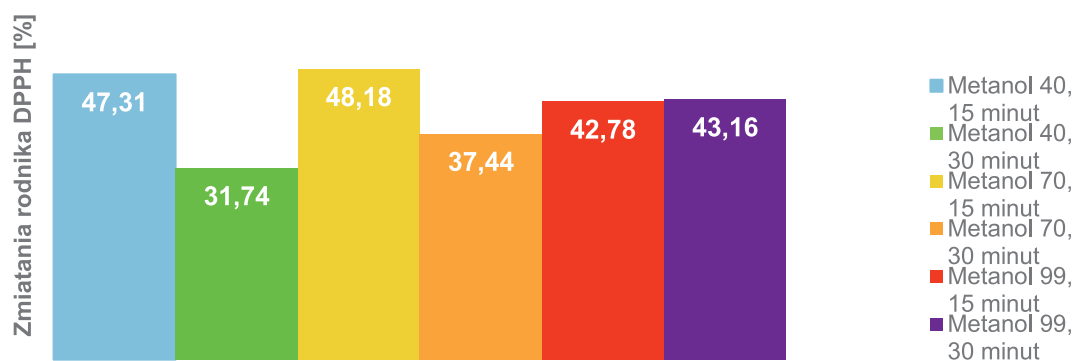
Tabela 2. Aktywność antyoksydacyjna ekstraktów sporządzonych w czasie 30 min

Rozpuszczalnik	Akt 1	Akt 2	Akt 3	Akt śr	Akt SD
MeOH 40%	31,23	30,64	33,36	31,74	1,42
MeOH 70%	33,75	38,99	39,57	37,44	3,20
MeOH st.	43,35	38,99	47,13	43,16	4,07
EtOH 40%	37,34	32,97	39,47	36,60	3,31
EtOH 70%	53,34	54,21	51,89	53,23	1,17
EtOH st.	32,78	32,78	34,23	33,26	0,84
IzoOH 40%	37,22	37,70	37,99	37,64	0,38
IzoOH 70%	37,12	37,80	37,09	37,31	0,42
IzoOH st.	36,35	38,28	37,89	37,51	1,02
n-prop 40%	40,01	48,50	47,15	45,22	4,55
n-prop 70%	49,27	48,11	48,21	48,53	0,64
n-prop st.	43,10	34,52	40,98	39,53	4,47

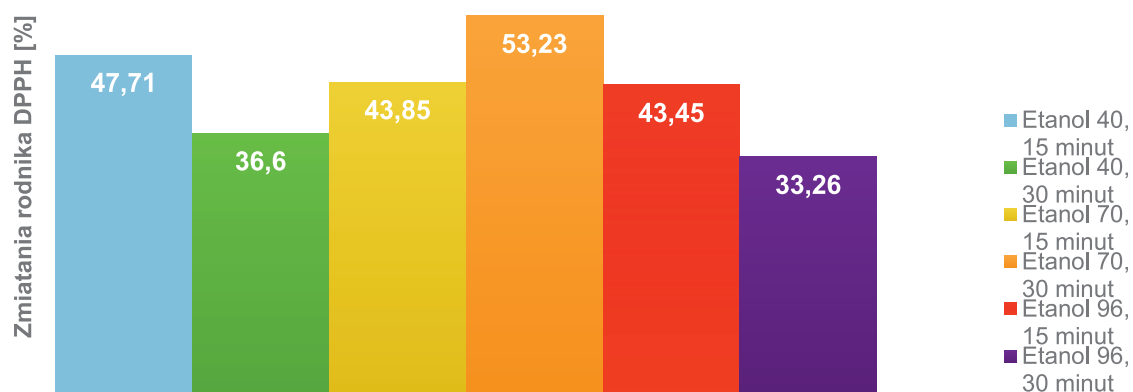
Na ryc. 4. wykresy jasno wskazują, że najskuteczniejszym wśród ekstraktów w n-propanolu jest wyciąg w 70-procentowym alkoholu o czasie ekstrakcji 30 min. Najgorsze wyniki uzyskał ekstrakt w 99-procentowym n-propanolu o czasie działania ultradźwięków 30 min.

DYSKUSJA

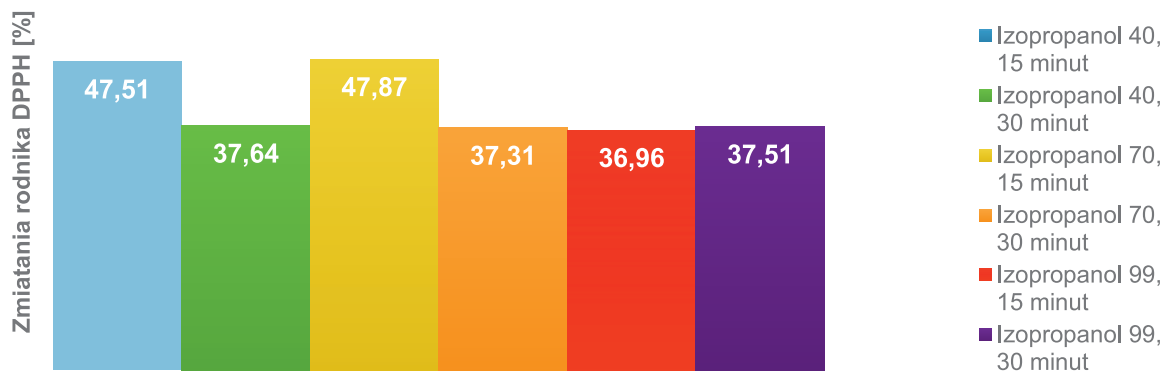
Wanilia od lat uznawana jest za cenną roślinę w różnych gałęziach przemysłu. Jej niepowtarzalny zapach znajduje zastosowanie w kosmetyce, głównie jako składnik kompozycji zapachowej. Najczęściej wykorzystywaną częścią wanilii jest jej owoc, potocznie nazywany laską. Głównym jej składnikiem jest wanilina, choć zapach zawdzięcza ona również wielu alkoholom oraz estrom. Dawniej ludność Ameryki Środkowej stosowała wanilię jako lek zwalczający zmęczenie, strach oraz wzmacniający serce [10]. Produkcja waniliny na świecie wynosi ok. 12 tys. t rocznie [13], z czego 1% pochodzi z upraw naturalnej wanilii [18]. Analizując doniesienia naukowe dotyczące aktywności antyoksydacyjnej wanilii płaskolistnej (*Vanilla planifolia* 'Andrews'), zauważyć można, że nie ma zbyt wielu prac na temat właściwości przeciwutleniających tej rośliny, dlatego niezmiernie ciekawe jest badanie wanilii pod kątem tego parametru.



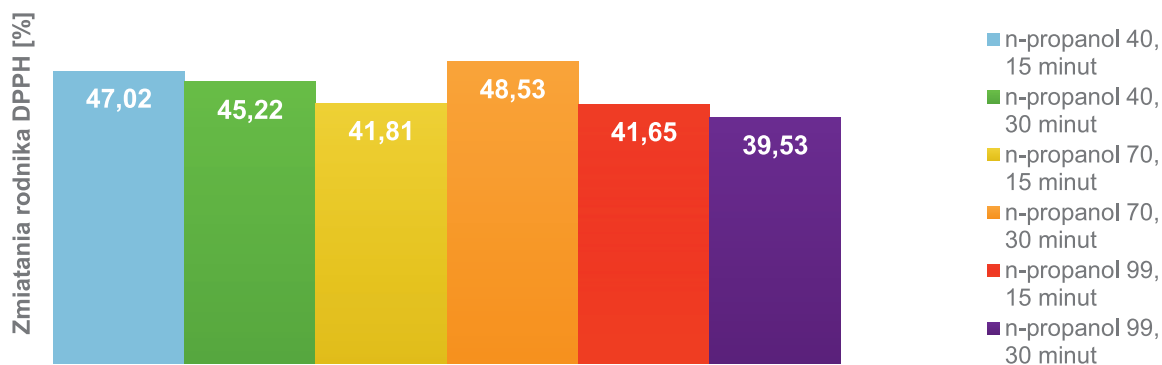
Ryc. 1. Wpływ czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną ekstraktów w metanolu



Ryc. 2. Wpływ czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną ekstraktów w etanolu



Ryc. 3. Wpływ czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną ekstraktów w izopropanolu



Ryc. 4. Wpływ czasu ekstrakcji na aktywność antyoksydacyjną ekstraktów w n-propanolu

Wanilia wykorzystywana jest w przemyśle farmaceutycznym do maskowania smaku substancji leczniczych. Połączenie wanilii z gumą arabską, sacharozą, benzoesanem sodu i oczyszczoną wodą daje środek łagodzący działający ochronnie na błony śluzowe oraz nośnik smakowy. Dzięki właściwościom aromatycznym znalazła także zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym. Stosowana jest w wodach kolońskich i perfumach, a także mydłach oraz żelach pod prysznic [19].

Wśród ekstraktów wanilii płaskolistnej najlepszą aktywność uzyskano dla ekstraktu w 70-procentowym etanolu po 30 min ekstrakcji, która wynosiła 53,23% RSA. Nieco wyższe wyniki w swojej pracy wskazali Calva-Estrada i in. [13]: 69,67 ± 5,25% RSA. Uzyskany wyższy wynik może być spowodowany pochodzeniem rośliny, którą ww. autorzy pozyskali z własnej uprawy i nie było konieczne długotrwałe transportowanie i konserwowanie. Niższe wartości zmiatania rodnika DPPH opisał Lim w 2012 r. Wartości opisane przez tego autora mieściły się w zakresie 26–43% zmiatania rodnika DPPH [20].

Przyglądając się czasom ekstrakcji, łatwo spostrzec, iż większość wyciągów poddanych działaniu ultradźwięków na 15 min uzyskała lepsze wyniki od prób 30-minutowych. W wynikach, pomimo ich utworzenia, nie pojawiły się ekstrakty 60-minutowe. Podczas analizy spektrofotometrycznej nie wykazały one żadnych właściwości przeciwutleniających. Wynikać to może ze zbyt długiego czasu działania łaźni ultradźwiękowej, co zdezaktywowało antyoksydanty zawarte w owocach wanilii.

Z kolei stężenia rozpuszczalników, które dały najlepsze wyniki, to 40% oraz 70%. W przypadku prób 15-minutowych etanolu i n-propanolu stężenie 40% dało najlepsze wyniki, a ekstrakty w metanolu i izopropanolu najwyższą antyoksydację wykazały przy 70-procentowym stężeniu. W próbach 30-minutowych sytuacja była bardzo podobna, lecz w przypadku metanolu to stężenie 99-procentowe dało najwyższe wyniki % RSA. W pozostałych rozpuszczalnikach, tak jak w przypadku prób 15-minutowych, najlepsze okazały się alkohole 40- oraz 70-procentowe.

WNIOSKI

Wanilia płaskolistna, tak jak wynika z badań, może znaleźć zastosowanie w kosmetyce nie tylko jako substancja zapachowa. W wielu przypadkach jej ekstrakty zmiatają ok. 50% wolnych rodników, które są sprawcami starzenia się skóry. Może ona zatem stanowić składnik aktywny w preparatach o działaniu przeciwstarzeniowym, różnego rodzaju kremach, maseczkach czy serum. Poza tym jej niezwykle zapach zdecydowanie umili użytkownikom takich kosmetyków korzystanie z nich. Minusem wanilii okazuje się jednak cena, która znacznie wpływałaby na końcowy koszt produktu, a co za tym idzie mogłaby zostać składnikiem jedynie kosmetyków luksusowych. Warto pamiętać również, że sam zapach wanilii uzyskać można z małej jej ilości, przez co koszty nie będą zbyt wygórowane.

LITERATURA

- [1] Zegarska B., Woźniak M. Przyczyny wewnątrzpochodnego starzenia się skóry. *Gerontol. Pol.* 2006, 14, 153–159.
- [2] Kadzik-Wasył M., Jurzak M. Wpływ hormonów na starzenie się skóry. https://repozytorium.ka.edu.pl/bitstream/handle/11315/812/Jurzak_Magdalena_Wp%C5%82yw_hormonow_na_starzenie_sie_skory_2012.pdf (dostęp: 7.05.2021).
- [3] Reisch-Kozieł L., Niemyska K. Rodzaje oraz przyczyny starzenia się skóry. *Kosmet. Estet.* 2020, 9, 17–22.
- [4] Nowak A., Zielonka J., Turek M., Klimowicz A. Wpływ przeciwutleniaczy zawartych w owocach na proces fotostarzenia się skóry. *Post. Fitoter.* 2014, 15, 94–99.

- [5] 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.
- [6] Molski M. *Chemia piękna*. Warszawa, Wydaw. Nauk. PWN, 2009.
- [7] Piszcz P., Wantusiak P., Głód B., Kubiak M. Antyoksydanty w produktach spożywczych, ich rola i właściwości. *Post. Przetwórn. Spoż.* 2010, 2, 82–85.
- [8] Cybul M., Nowak R. Przegląd metod stosowanych w analizie właściwości antyoksydacyjnych wyciągów roślinnych. *Herba Pol.* 2008, 54, 68–78.
- [9] Wyśiadecka J. Przygotowanie surowców roślinnych do wyznaczania aktywności antyoksydacyjnej [praca dyplomowa na stopień inżyniera]. Warszawa, Politechnika Warszawska, 2012.
- [10] Kmiec K. Rośliny przyprawowe – rośliny lecznicze jako motyw eliksiru. *Analecta.* 2004, 13/1-2(25-26), 221–239.
- [11] Adamczak A., Forycka A., Buchwald W. Skład herbatek owocowych dostępnych na polskim rynku artykułów spożywczych. *Post. Fitoter.* 2015, 16, 216–222.
- [12] Jedlińska A., Janiszewska E., Stasiak M., Witrowa-Rajchert D. Właściwości fizyczne waniliowych aromatów proszkowych o zróżnicowanym składzie chemicznym części aromatycznej. *Nauki Inż. Technol.* 2013, 2(9), 53–66.
- [13] Calva-Estrada S.J., Mendoza M.R., Garcia O., Jimenez-Fernandez V.M., Jimenez M. Microencapsulation of vanilla (*Vanilla planifolia* Andrews) and powder characterization. *Pow. Tech.* 2018, 323, 416–423.
- [14] Jamshidi-Kia F., Wibowo J.P., Elachouri M., Masumi R., Salehifard-Jouneghani A. i in. Battle between plants as antioxidants with free radicals in human body. *J. Herbmed. Pharmacol.* 2020, 9(3), 191–199.
- [15] Sarangarajan R., Meera S., Rukkumani R., Sankar P., Anuradha G. Antioxidants: Friend or foe? *Asian. Pac. J. Trop. Med.* 2017, 10(12), 1111–1116.
- [16] Zych I., Krzepińko A. Pomiar całkowitej zdolności antyoksydacyjnej wybranych antyoksydantów i naparów metodą redukcji rodnika DPPH. *Chemia Dydak. Ekol. Metrol.* 2010, 15(1), 51–54.
- [17] Gomes S.M., Ghica M.E., Rodrigues I.A., Gil E.S., Oliveira-Brett A. Flavonoids electrochemical detection in fruit extracts and total antioxidant capacity evaluation. *Talanta.* 2016, 154, 284–291.
- [18] Hernandez-Fernandez M.A., Rojas-Avila A., Vazquez-Landaverde P.A., Cornejo-Mazon M., Davila-Ortiz G. Volatile compounds and fatty acids in oleoresins from *Vanilla Planifolia* Andrews obtained by extraction with supercritical carbon dioxide. *CyTa-J. Food.* 2019, 17(1), 419–490.
- [19] Baqueiro-Peña I., ÁngelGuerrero-Beltrán J.A. Vanilla (*Vanilla planifolia* Andr.), its residues and other industrial by-products for recovering high value flavor molecules: A review. *J. Appl. Res. Med. Aromat. Plants.* 2017, 6, 1–9.
- [20] Lim T.K. *Vanilla planifolia*, w: *Edible medicinal and non-medicinal plants*. Dordrecht, Springer, 2012.

Część druga

**INŻYNIERIA CHEMICZNA
I PRODUKTY CHEMII NIEORGANICZNEJ**

ZASTOSOWANIE METODY DODATKU WZORCA POŁOŻENIA REFLEKSÓW W BADANIACH DYFRAKTOMETRYCZNYCH PROCESU AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Aleksander ALBRECHT, Marcin SADŁOWSKI

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

WSTĘP

Azotki żelaza są grupą związków, które od ponad 100 lat [1] kojarzone są z polepszaniem właściwości mechanicznych stali i po dziś dzień wykorzystuje się je w produkcji elementów narażonych na ekstremalne warunki [2, 3]. Stosowane są również do produkcji trwałych magnesów [4]. Ponadto azotki wykazują aktywność katalityczną w wielu reakcjach chemicznych, jak np. w reakcji redukcji tlenu (ang. *oxygen reduction reaction*, ORR) w ogniwach paliwowych [5]. W szczególności nanokrystaliczne azotki żelaza są potencjalnym surowcem do produkcji sensorów i biomarkerów w związku z ich właściwościami magnetycznymi [6, 7].

Co równie ważne, żelazo jest bardzo powszechnie występującym pierwiastkiem. Szacuje się, że ma największy udział w masie Ziemi oraz znajduje się w czołówce pierwiastków w skorupie ziemskiej, w związku z czym surowiec jest łatwo dostępny i tani [8].

Związki żelaza i azotu są przykładem jednego z rodzajów roztworów stałych, najczęściej nazywanych związkami międzywęzłowymi, co wynika ze zdolności azotu do wnikania do wnętrza sieci żelaza, związanej z jego małym promieniem atomowym. W układzie fazowym żelazo–azot występują zarówno typowe międzywęzłowe roztwory stałe (azot w α - i γ -żelazie, ϵ -azotek żelaza), fazy równowagowe (γ' -Fe₄N i ζ -Fe₂N), jak i fazy metastabilne (α' -martenzyt i α'' -azotek żelaza) [9].

Synteza azotków żelaza odbywa się najczęściej na drodze azotowania gazowego w atmosferze amoniaku i wodoru [10]. W zależności od stężenia amoniaku w mieszaninie gazowej, wyrażanej często za pomocą wielkości zwanej potencjałem azotowym [9], w określonych temperaturach w układzie Fe-N otrzymuje się różne fazy krystaliczne. Do analizy tego układu wykorzystywany jest znany od prawie 100 lat tzw. wykres Lehrera, który był przez lata aktualizowany [11–13]. Fazy krystaliczne przedstawiane w tym układzie ujęto w tabelach 1 i 2. Warto zaznaczyć, że faza ϵ -azotku żelaza, charakteryzująca się najszerszym zakresem homogeniczności, bywa w literaturze oznaczana w bardzo różny sposób, np.: Fe₃N, Fe_xN, FeN_x, Fe₃N_{x+1}, Fe₃₋₂N, Fe₂N_{1-x} [14–16].

W trakcie badań procesu azotowania i odazotowania nanokrystalicznego żelaza obserwowano zmianę objętości próbek. Jest to zjawisko niepożądane szczególnie w kontekście badań z użyciem dyfraktometrii rentgenowskiej, w której przesunięcie powierzchni próbki względem osi goniometru ma wpływ na obserwowany wynik analizy. Konieczne okazało się oddzielenie tego zjawiska od pozostałych przyczyn przesunięcia refleksów dyfrakcyjnych. Rozwiązanie tego problemu w przypadku badań *in situ* okazało się nietrywialne, a opisanie metody pozwalającej na poprawniejsze wykonanie analiz dyfraktometrycznych w układzie Fe-N stało się celem tej pracy.

Badania z użyciem metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) są główną i najdłużej stosowaną metodą analizy przemian fazowych w układzie Fe-N [30]. Podczas procesu azotowania nanokrystalicznego proszkowego żelaza obserwuje się zmianę położenia kątowych refleksów pochodzących od żelaza i jego azotków z powodu (ryc. 1):

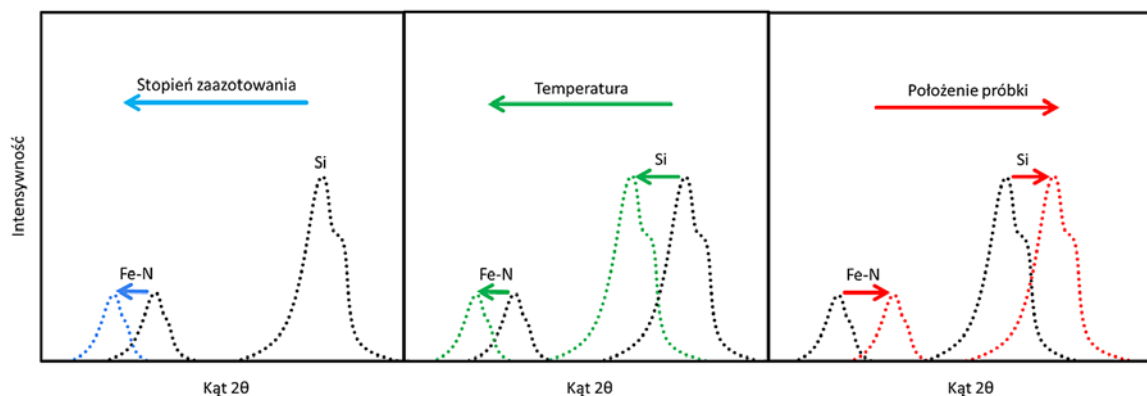
Tabela 1. Zestawienie faz krystalicznych występujących w układzie żelazo–azot i ich wybrane właściwości [9, 12, 16–32]

Faza krystaliczna	Nazwa zwyczajowa	Stężenie azotu [% at.]	Zakres trwałości	Struktura	Grupa przestrzenna
Fe	α -żelazo α -ferryt	0–0,4	poniżej 912°C	regularna przestrzennie centrowana	Im3m
Fe	α' -martenzyt	0,4–12,0	poniżej 592°C	regularna lub tetragonalna przestrzennie centrowana	
Fe ₁₆ N ₂	α'' -azotek żelaza	11,1	poniżej 300°C	tetragonalna przestrzennie centrowana	I4/mmm
Fe	γ -żelazo γ -austenit	0–10,3	powyżej 592°C	regularna ściennie centrowana	Fm3m
Fe ₄ N	γ' -azotek żelaza	18,8–20,6	poniżej 680°C	regularna ściennie centrowana	Fm3m
Fe _{3,2} N	ϵ -azotek żelaza	15,0–33,0		heksagonalna	P6322 P312
Fe ₂ N	ζ -azotek żelaza	33,0–33,8		rombowa	Pbcn
FeN	γ'' -azotek żelaza	ok. 50,0		regularna typu NaCl lub ZnS	

Tabela 2. Zestawienie faz krystalicznych występujących w układzie żelazo–azot i ich wybrane właściwości [9, 12, 16–32]. Wielkością y_N oznacza się ułamek molowy azotu w sieci krystalicznej dla faz α -żelaza i γ -żelaza oraz stopień zapełnienia luk w sieci żelaza atomami azotu w fazie ϵ -Fe_{3,2}N. T – temperatura w K, T_c – temperatura Curie

Faza krystaliczna	Nazwa zwyczajowa	Parametry sieci [nm] (w warunkach normalnych i w warunkach azotowania)	Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej
Fe	α -żelazo α -ferryt	$a = 0,28660$ $a(y_N) = 0,28664 + 0,079y_N$	$\alpha = -4,125E-9 + 2,100 \cdot 10^{-8} T - 1,587E-11 T^2 + 1,399 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-1,131 T^*) (T^*)^{0,066}$, dla $T < T_c$, $T^* = (T - T_c)/T_c $
Fe	α' -martenzyt		
Fe ₁₆ N ₂	α'' -azotek żelaza	$a = 0,5720$ $c = 0,6290$	
Fe	γ -żelazo γ -austenit	$a = 0,3572$ $a(y_N) = 0,3572 + 0,078y_N$	$\alpha = -1,133 \cdot 10^{-5} + 2,9124 \cdot 10^{-8} T$
Fe ₄ N	γ' -azotek żelaza	$a = 0,3790$	$\alpha = (7,62 \pm 0,75) \cdot 10^{-6} K^{-1}$
Fe _{3,2} N	ϵ -azotek żelaza	$a(y_N) = 0,44709 + 0,0673y_N$ $c(y_N) = 0,42723 + 0,0318y_N$	uśrednione w zakresach temperatur FeN _{0,333} $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (298–588 K) FeN _{0,367} $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (298–643 K) FeN _{0,407} $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (298–713 K) FeN _{0,443} $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ (302–573 K)
Fe ₂ N	ζ -azotek żelaza	$a = 0,5534$ $b = 0,4829$ $c = 0,4425$	
FeN	γ'' -azotek żelaza	$a = 0,453$	

1. Zmiany stopnia zaazotowania (y_N) – refleksy przesuwają się w stronę kątów niższych podczas wnikania azotu do sieci w obrębie danej fazy krystalicznej, podczas odazotowania zaś przesuwają się w stronę kątów wyższych; zjawisko jest szczególnie widoczne dla niestechiometrycznego azotku ϵ -Fe₃-2N.



Ryc. 1. Schematyczne przedstawienie przyczyn i kierunków przesuwania się refleksów dyfrakcyjnych fazy krzemu i faz z układu Fe-N podczas badań azotowania nanokrystalicznego żelaza

2. Zmiany temperatury (T) – refleksy przesuwają się w stronę niższych kątów przy ogrzewaniu (rozszerzaniu komórki elementarnej), w stronę wyższych kątów przy ochładzaniu.
3. Zmiany położenia próbki wobec ustalonej osi goniometru (s) – refleksy przesuwają się w stronę wyższych kątów przy unoszeniu się próbki i niższych kątów przy obniżaniu.

W związku z tym, że badany materiał miał postać nanokrystalicznego proszku, wpływ naprężenia (ang. *stress* lub *macro-strain*) wynikającego z działania siły na materiał, objawiającego się jako homogeniczna zmiana wartości parametrów komórek elementarnych, a zatem przesunięcie położenia kątownego maksimum refleksu, jest pomijalny [33].

Wszystkie powyższe czynniki mogą wystąpić równocześnie, a propozycja ich rozdzielenia przedstawiona zostanie w postaci prostego dowodu.

Wpływ powyższych czynników na obserwowany kąt odbłyску można zapisać w postaci funkcji:

$$2\theta_{\text{obs, Fe-N}} = f(y_N, T, s) = 2\theta_{\text{rzeczywiste}} + \Delta 2\theta \quad (1)$$

Wartość stałej sieciowej (lub stałych sieciowych), istotny z punktu widzenia zmian fazowych parametr, zależy wyłącznie od pierwszych dwóch zmiennych. Zgodnie z równaniem Braggów:

$$2d = n\lambda / \sin\theta \quad (2)$$

gdzie: d – odległość międzypłaszczyznowa, n – rząd dyfrakcji, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, θ – kąt odbłyску, zmiana odległości międzypłaszczyznowych, a zatem też zmiany stałych sieciowych powiązane z nią przez wskaźniki Millera wpływają na zmianę rzeczywistego kąta odbłyску w dyfraktometrii [34, 35].

Różnicę pomiędzy rzeczywistą wartością a tą obserwowaną w eksperymentach opisuje się równaniem [35]:

$$\Delta 2\theta = \frac{p_1}{\tan 2\theta} + \frac{p_2}{\sin 2\theta} + \frac{p_3}{\tan \theta} + p_4 \sin 2\theta + p_5 \cos \theta + p_6 \quad (3),$$

gdzie: p_1 i p_2 – parametry związane z rozbieżnością padającej wiązki promieniowania rentgenowskiego w płaszczyźnie poziomej, która jest ograniczana przez zastosowanie odpowiednich szczelin Sollera; p_3 – z pionową rozbieżnością wiązki, która przekłada się na długość oświetlanej płaskiej próbki, odbiegającej od idealnej krzywizny okręgu ogniskowania (zwykle błąd tym spowodowany jest nieznaczący i pomijany); p_4 – z głębokością wnikania promieniowania w próbkę, którą w przypadku krzemu, żelaza

i jego związków można zaniedbać; p_6 – z niedokładnym ustawieniem kąta zerowego goniometru, które w przypadku przedstawionych badań miało wartość zerową, ponieważ aparat jest regularnie justowany.

W przypadku badań materiałów o wysokiej wartości współczynnika pochłaniania promieniowania takich jak żelazo i zastosowaniu współczesnej aparatury prawą stronę wzoru (3) można uprościć do jednego czynnika – zmiany położenia powierzchni próbki [35]:

$$\Delta 2\theta \approx p_5 \cos \theta \quad (4)$$

W celu określenia wartości parametru opisującego zmianę położenia próbki w materiałach proszkowych wykorzystuje się metodę dodatku wzorca wewnętrznego [36]. Pozwala to uprościć układ do sytuacji, w której jeden ze składników jednorodnej mieszaniny jest obojętny na zmiany chemiczne, a przesunięcie jego refleksów wynika tylko z temperaturowej ekspansji komórki elementarnej i zmiany położenia próbki wobec osi goniometru (ang. *specimen displacement*):

$$2\theta_{\text{obs, Si}} = f(T, s) \quad (5)$$

Mieszaninę można uznać za jednorodną, gdy materiał wzorcowy dobrze miesza się z analizowaną próbką, jednocześnie nie powodując w niej zmian. W przypadku badania proszkowych próbek nanokrystalicznego żelaza takim materiałem może być proszkowy krzem. W celu potwierdzenia obojętności krzemu w warunkach procesu azotowania w całym zakresie parametrów termodynamicznych wykorzystywanych w badaniach proszków krzemowy traktowano maksymalnym potencjałem azotowym w temperaturze 500°C. Nie zaobserwowano zmian położenia refleksów.

Drugą ze zmiennych wpływających na położenia refleksów, czyli temperaturę, można oddzielić poprzez precyzyjne wyznaczenie rozszerzalności cieplnej związku odniesienia. Krzem jest popularnie stosowanym wzorcem położenia refleksów [37]. Jego współczynnik rozszerzalności liniowej wyrażony jest wzorem [38]:

$$\alpha(T)/10^{-6} \text{ K}^{-1} = -3,0451 + 0,035705T - 7,981 \cdot 10^{-5} T^2 + 9,5783 \cdot 10^{-8} T^3 - 5,8919 \cdot 10^{-11} T^4 + 1,4614 \cdot 10^{-14} T^5 \quad (6)$$

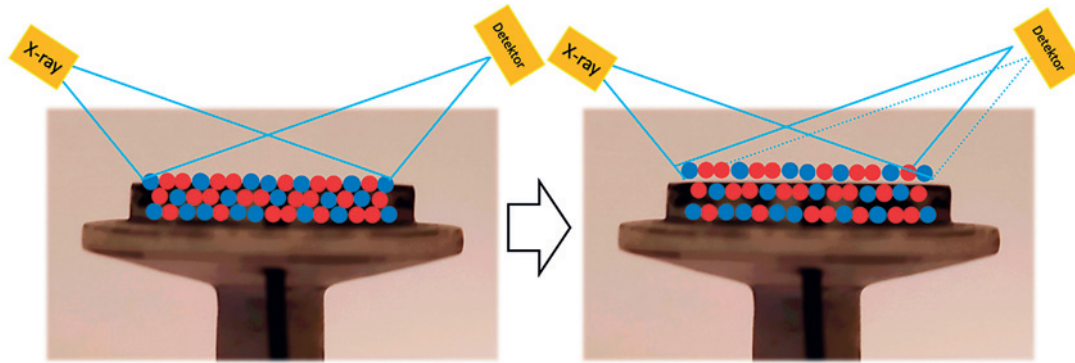
i jest powiązany z parametrem komórki elementarnej zależnością [39]:

$$a(T) = a_0 \left(\int_{298}^T \alpha(T) dT + 1 \right) \quad (7)$$

Mikroskopowa zmiana wartości stałej sieciowej powielona w obrębie krystalitu, zwielokrotniona przez wielką liczbę krystalitów w próbce, objawia się jako makroskopowa zmiana objętości próbki. Konieczne jest przyjęcie założenia, że próbka unosi się równomiernie w całej objętości, a materiał badany jest odpowiednio wymieszany z materiałem wzorca. Możliwe jest wówczas naszkicowanie przebiegu wiązki promieniowania, która przy nominalnym położeniu powierzchni próbki skupia się, po odbiciu, we właściwym miejscu na szczeliny detektora. W przypadku próbki o zwiększonej objętości skupienie występuje w innym punkcie, a zatem droga wiązki jest przesunięta, co powoduje przesunięcie obserwowanego kąta odbłyску (ryc. 2).

Przesunięcie ziaren krzemu jest równe przesunięciu ziaren żelaza lub jego azotków:

$$S_{\text{Si}} = S_{\text{Fe-N}} \quad (8)$$



Ryc. 2. Różnica w drodze optycznej wiązki dla próbki o odpowiedniej wysokości i próbki o zwiększonej objętości

a parametr p_5 (z równania 3) jest równy [35]:

$$p_5 = 2s / R \quad (9)$$

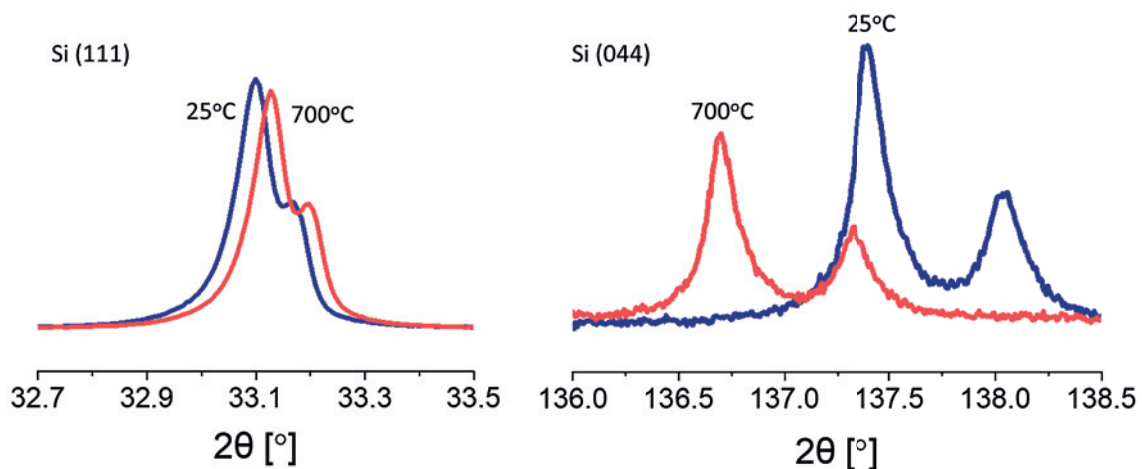
gdzie: R – promień goniometru. Możliwe jest zatem wyznaczenie rzeczywistego przesunięcia kątownego refleksów pochodzących od faz z układu Fe-N, zależącego jedynie od zmiany stopnia zaazotowania i rozszerzalności cieplnej materiału:

$$2\theta_{\text{obs, Fe-N}} = f(y_N, T) \quad (10)$$

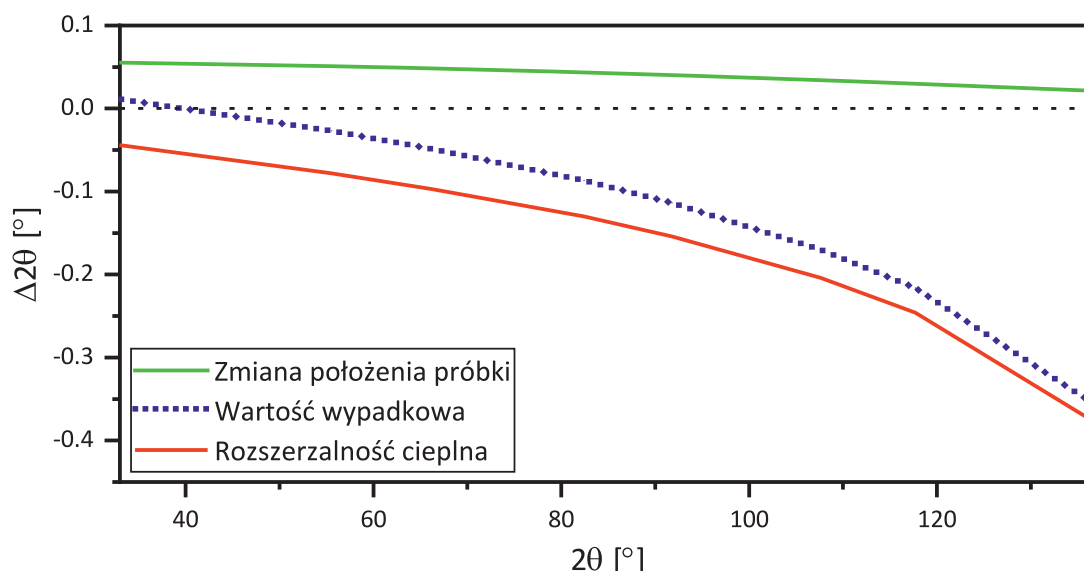
a ostatecznie:

$$2\theta_{\text{rzeczywiste, Fe-N}} = 2\theta_{\text{obs, Fe-N}} - (2s / R) \cos\theta \quad (11)$$

Przedstawiony powyżej wpływ zmiany objętości próbki obserwowano eksperymentalnie (ryc. 3). Wraz ze wzrostem temperatury i wynikającym z niego zwiększeniem stałej sieciowej kąt odbłyску powinien przesunąć się w stronę niższych wartości. Jednak dla refleksu pochodzącego od płaszczyzny krzemu (111) zaobserwowano przesunięcie ku wyższym wartościom kąta 2θ . Refleks pochodzący od płaszczyzny Si (044), obserwowany przy wysokich kątach odbłyску, przesunął się zgodnie z przewidywaniami opartymi na analizie wpływu rozszerzalności cieplnej.



Ryc. 3. Przykład zjawiska – przy niższych kątach odbłyску dominuje wpływ przemieszczenia materiału, przy wyższych kątach – wpływ rozszerzalności cieplnej



Ryc. 4. Demonstracja zależności opisanych we wzorach (12) i (13) oraz wartości wypadkowej wynikającej z ich złożenia. Czarną przerywaną linią oznaczono poziom osi goniometru

Wynika to z tego, że przesunięcie maksimów refleksów związane ze zmianą stałej sieciowej, wywołaną rozszerzalnością cieplną, ma znacznie większą wartość przy wyższych kątach 2θ (ryc. 4).

Z równania Braggów wynika, że zmiana odległości międzypłaszczyznowej Δd wywołuje znacznie większe przesunięcie kątowe $\Delta 2\theta$ przy wyższych wartościach kąta 2θ . Zależność tę można ująć ilościowo, przekształcając równanie Braggów do postaci jawnej ze względu na θ , różniczkując względem d i zamieniając różniczki na przyrosty skończone:

$$\Delta\theta = -\frac{2}{\lambda} \sin^2 \theta \sec \theta \Delta d \quad (12)$$

W związku z charakterem funkcji trygonometrycznych w równaniu (12) w przedziale $(0^\circ, 90^\circ)$ wartość ich iloczynu będzie rosła wraz ze wzrostem kąta θ .

Natomiast wpływ zmiany położenia próbki na wartość przesunięcia kątowego $\Delta 2\theta$ objawia się najbardziej w zakresie niskich kątów odbłyску:

$$\Delta\theta_{obs} = \frac{2}{R} \cos \theta_{rzeczywiste} \Delta s \quad (13)$$

Dobór refleksu, na podstawie którego określa się zależność między potencjalnym błędem wyznaczenia stałej sieciowej a przesunięciem próbki wobec osi goniometru, jest ważny. Do wyznaczenia poprawki położenia należy wybrać refleks przy jak najniższych kątach odbłyску, dla wyznaczenia stałej sieciowej, przy możliwie wysokich kątach odbłyску.

METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano dyfraktometr rentgenowski PANalytical X'Pert Pro MPD, pracujący w geometrii Bragg-Brentano, o promieniu goniometru równym 240 mm, wyposażony w przystawkę Anton Paar XRK 900 umożliwiającą prowadzenie badań dyfraktometrycznych podczas reakcji w temperaturach do 900°C i w atmosferze gazów takich jak argon, azot, wodór czy amoniak. W badaniach wykorzystywano promieniowanie z lampy z anodą kobaltową ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,789010 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1,792900 \text{ \AA}$). Większość

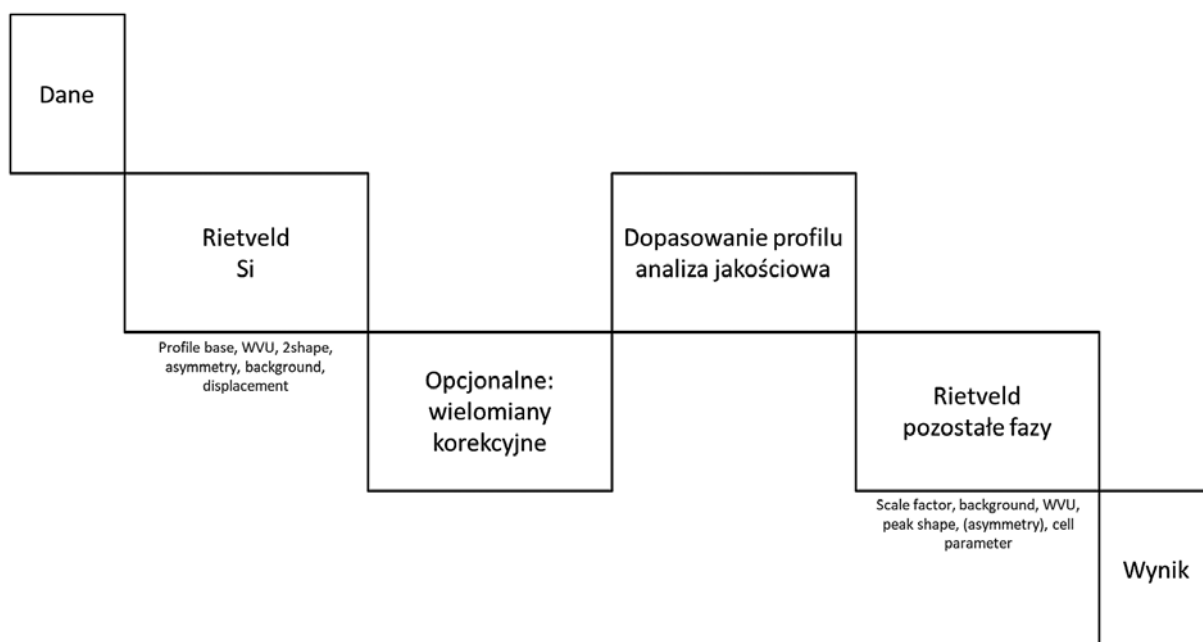
analiz prowadzono w zakresie kątowym $41\text{--}126^\circ 2\theta$ z krokiem $0,026^\circ 2\theta$ i przy czasie zliczania równym 46 s. Pomiary dokładne, do wyznaczania stałych sieciowych, prowadzono w zakresie $28\text{--}143^\circ 2\theta$ z krokiem $0,0066^\circ 2\theta$ i przy czasie zliczania 100 s.

Badania prowadzono w atmosferze gazowej składającej się z mieszanin azotu 5.0 (Messer), wodoru 5.0 (Messer) oraz amoniaku UHP (99,97% obj., Air Liquide), przy natężeniu przepływu do $200\text{ cm}^3/\text{min}$. użytym wzorcem był proszek krzemowy – 325 mesh (czystość 99%, Sigma Aldrich). Wartość stałej sieciowej krzemu przyjęto na podstawie certyfikatu materiału odniesienia NIST SRM 640 jako równą $5,43088\text{ \AA}$ w temperaturze 25°C . Materiałem badanym był preredukowany katalizator żelazowy, promowany związkami glinu, wapnia i potasu, otrzymywany przez wytapianie, o średniej wielkości kryształitów ok. 21 nm [40]. Oba te materiały zmieszano ze sobą w stosunku masowym 1 : 1, co pozwoliło otrzymać podobne intensywności refleksów od wszystkich faz krystalicznych obserwowanych na dyfraktogramach.

Eksperymenty prowadzono dwuetapowo. W pierwszym kroku redukowano warstwę pasywną z powierzchni materiału w temperaturze 500°C i w atmosferze czystego wodoru. Następnie prowadzono izotermiczne (w temperaturze 350°C) procesy azotowania z dobraniem odpowiedniego stosunku objętościowego amoniaku do wodoru.

Wyniki opracowano z użyciem autorskiego algorytmu zaimplementowanego w programie High-Score Plus.

Procedura analizy oparta została na udokładnieniu pełnego profilu dyfrakcyjnego metodą Rietvelda (ryc. 5). Pierwszym etapem jest poprawne przygotowanie próbki. Następnym krokiem jest pełnozakresowe dopasowanie fazy krzemu z ustaloną w danej temperaturze wartością stałej sieciowej, w wyniku czego otrzymuje się wartość przesunięcia całej próbki wobec osi goniometru. Opcjonalnym krokiem jest zastosowanie poprawki z użyciem wielomianów korekcyjnych, która jednak wprowadza zmianę ok. 2–3 rzędów wielkości mniejszą niż uwzględnienie przesunięcia powierzchni próbki. W kolejnym etapie wykonuje się dopasowanie profilu dyfrakcyjnego w celu precyzyjnego ustalenia położenia refleksów. Ostatnią czynnością jest wykonanie udokładnienia z użyciem metody Rietvelda dla wszystkich pozostałych zidentyfikowanych faz, przy czym tym razem parametr przesunięcia względem osi goniometru jest

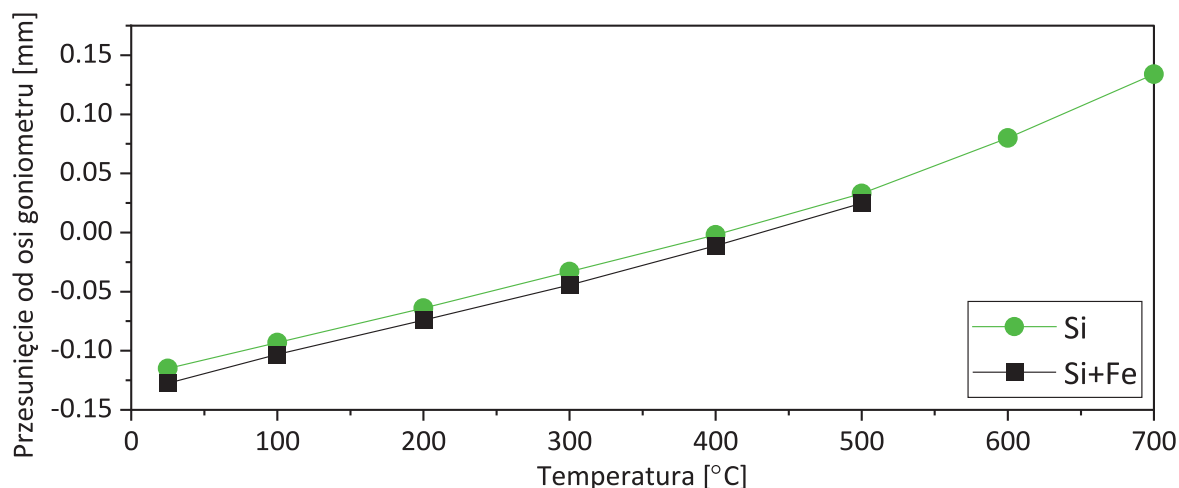


Ryc. 5. Schemat procedury opracowania danych dyfrakcyjnych otrzymanych z użyciem metody wzorca wewnętrznego

stały. Kryterium udokładnienia jest znalezienie takiego zestawu wartości udokładnianych parametrów, dla którego kwadraty różnic pomiędzy dyfraktogramem z niego wymodelowanym a zarejestrowanym są najmniejsze. Wynikiem procedury jest matematyczna zależność opisująca profil dyfrakcyjny skorygowany o odchylenia spowodowane przesunięciem próbki.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

W wyniku ogrzewania proszkowego krzemu następuje ekspansja sieci krystalicznej, która obserwowana jest jako przesunięcie refleksów dyfrakcyjnych. Innym efektem zmiany temperatury jest makroskopowa zmiana objętości badanego materiału, a zatem podnoszenie się próbki ponad oś goniometru. Na ryc. 6 zielona krzywa obrazuje wartości zmiany położenia próbki względem osi goniometru w funkcji temperatury dla czystego krzemu. Czarna krzywa przedstawia podobną zależność, jednak obliczoną dla próbki krzemu zmieszanego z żelazem.

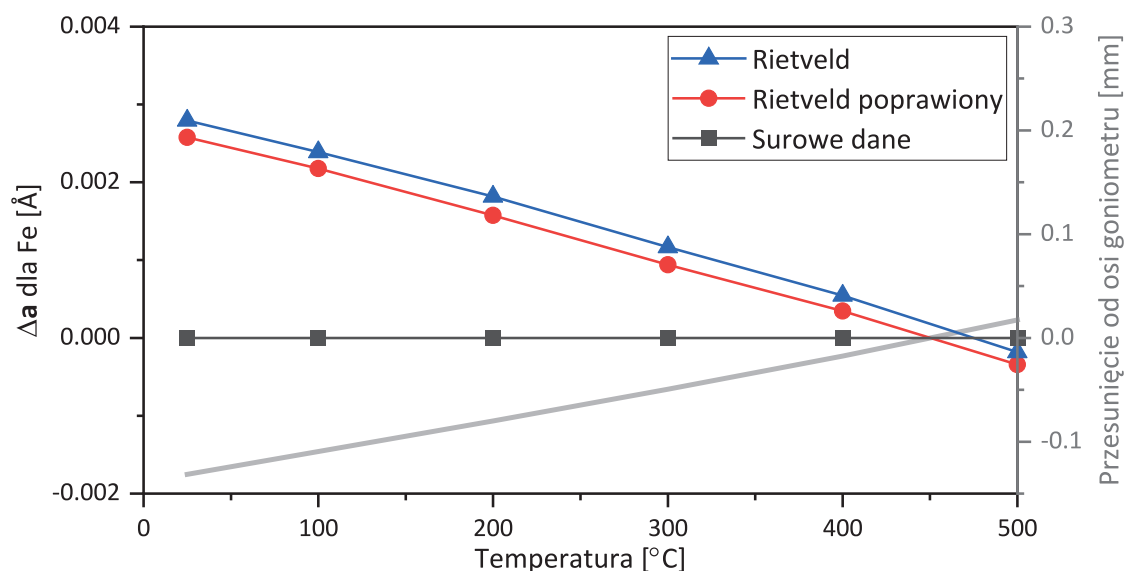


Ryc. 6. Przesunięcie powierzchni próbki względem osi goniometru w funkcji temperatury podczas ogrzewania krzemu do 700°C (zielony) i mieszaniny krzemu z żelazem do 500°C (czarny)

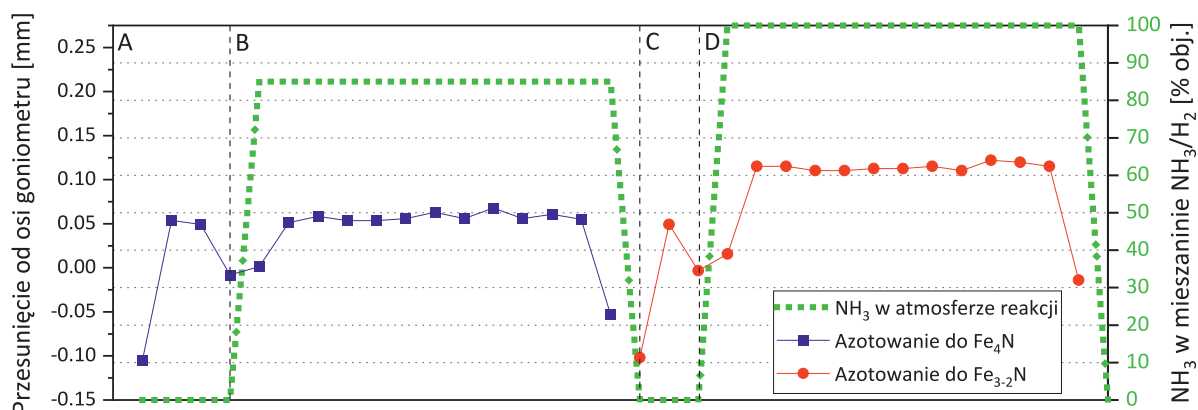
Zaobserwowano, że próbki po umieszczeniu w aparacie znajdują się poniżej nominalnej wysokości (odpowiednio $-0,12$ mm i $-0,13$ mm), a początkowa wartość położenia różni się między pomiarami. Wynika to z ograniczonej powtarzalności przygotowania próbki i umieszczenia stolika wewnątrz komory reakcyjnej. Możliwość określenia początkowego położenia refleksów pozwala potwierdzić lub zanegować różnice w stałych sieciowych podobnych materiałów na początku procesu.

W celu sprawdzenia poprawności stosowanej poprawki wykonano trzy dopasowania tych samych danych dyfrakcyjnych i obliczono na ich podstawie stałą sieciową żelaza (ryc. 7). Pierwsze dopasowanie zostało wykonane z całkowitym wykluczeniem poprawki przesunięcia powierzchni próbki (czarne punkty). Następnie wykonano dopasowanie z użyciem metody Rietvelda z uwzględnieniem parametru *specimen displacement*, obliczanego na podstawie najlepszego dopasowania metodą najmniejszych kwadratów z uwzględnieniem wszystkich faz krystalicznych. Niebieskie punkty przedstawiają zależność poprawki tak obliczonej stałej sieciowej a od temperatury. Czerwone punkty reprezentują analogiczne wyniki otrzymane za pomocą metody opisanej w części eksperymentalnej (ryc. 5). Szara linia obrazuje wartości przedstawione na ryc. 6.

W przypadku braku przesunięcia powierzchni próbki stała sieciowa, obliczona bez uwzględnienia poprawki położenia, powinna być równa stałej sieciowej obliczonej omawianą metodą. Przecięcie linii



Ryc. 7. Porównanie zmian obliczonej stałej sieciowej a żelaza z przesunięciem próbki względem osi goniometru w funkcji temperatury



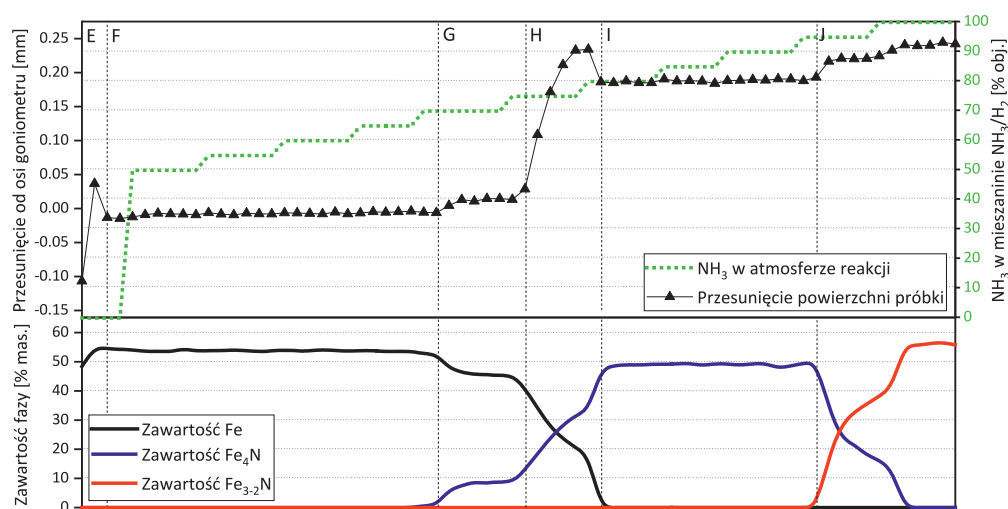
Ryc. 8. Zmiany położenia próbki podczas procesu azotowania w temperaturze 350°C w atmosferze zawierającej 85% obj. NH_3 i 15% obj. H_2 (obszar B) lub 100% obj. NH_3 (obszar D). Obszar A oraz obszar C reprezentują proces redukcji warstwy pasywnej w temperaturze 500°C. Pierwszy i ostatni punkt każdej serii przedstawiają pomiar wykonany w temperaturze pokojowej. Zieloną linią przedstawiono stężenie amoniaku na wlocie do reaktora. Kolejne punkty odpowiadają następującym po sobie pomiarom, przy czym każdy z nich trwał ok. 10 min

czarnej i czerwonej z linią szarą w tym samym punkcie potwierdza, że metoda rzeczywiście kompensuje zmianę wartości położenia próbek względem osi goniometru. Z powyższej analizy wynika, że próbka wprowadzona ok. 0,13 mm poniżej nominalnego poziomu osiąga poprawną wysokość dopiero przy ok. 470°C.

Materiał, w którego sieci krystalicznej jest więcej atomów azotu, będzie miał większe rozmiary komórki elementarnej, a zatem też większą objętość w skali makro. W celu sprawdzenia tej tezy przeprowadzono dwa eksperymenty, polegające na otrzymaniu dwóch faz: γ' - Fe_4N i ϵ - Fe_{3-2}N (ryc. 8).

Analiza fazowa potwierdziła powstanie założonych faz. Wartości przesunięcia położenia dla otrzymanych azotków znacząco się od siebie różnią i są stabilne w czasie.

Test metody dodatku wzorca polegał na przeprowadzeniu procesu azotowania mieszaniny nanokrystalicznego żelaza ze wzorcem (ryc. 9). Substrat poddano działaniu mieszaniny amoniakalno-wodorowej o zwiększającym stopniowo potencjale azotowym. W tych warunkach spodziewane jest tworzenie się faz azotkowych o coraz większej zawartości azotu. Zawartość faz w materiale określono z użyciem metody Rietvelda. Warto zaznaczyć, że łączne stężenie faz zbliżone jest do 50% wag., co wynika ze sto-



Ryc. 9. Przebieg procesu azotowania materiału w atmosferze o zmiennym potencjale azotowym. Zielona kropkowana linia odpowiada stężeniu amoniaku na wejściu do reaktora. Stabilizacja składu atmosfery w reaktorze trwa ok. 10 min. Trójkąty przedstawiają wartość obliczonego przesunięcia względem osi goniometru. W dolnej części rysunku przedstawiono przebieg zmian składu fazowego próbki. Ciągłe linie oznaczają stężenie faz α -Fe (kolor czarny), γ' -Fe₄N (kolor niebieski) i ϵ -Fe_{3,2}N (kolor czerwony). Dopełnienie do 100% wag. stanowi materiał wzorca

sunku masowego 1 : 1 mieszaniny żelaza z krzemem. Początkowa wartość przesunięcia położenia próbki wynosiła $-0,11$ mm.

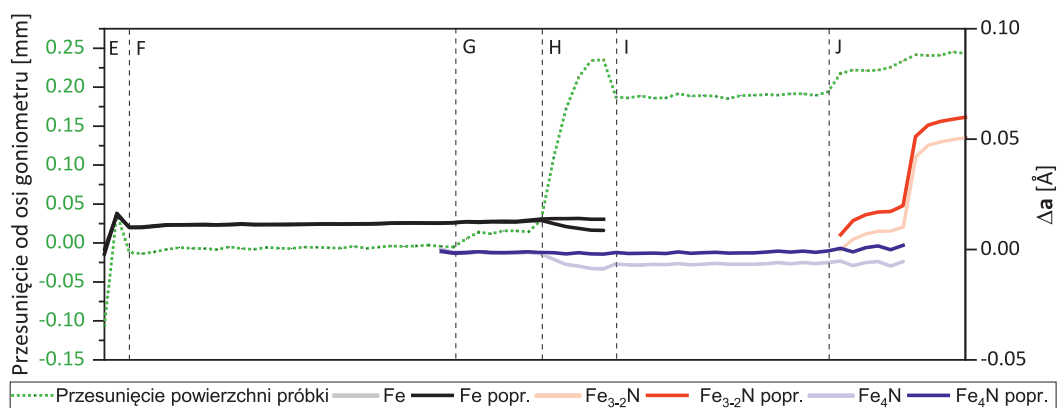
W obszarze E zaobserwowano podniesienie się powierzchni próbki wynikające z prowadzenia procesu wstępnej redukcji w temperaturze 500°C . Następujące potem niewielkie obniżenie wynika z ochłodzenia układu do 350°C . Niewielki wzrost stężenia fazy α -żelaza wiąże się z usunięciem warstwy tlenkowej pokrywającej ziarna żelaza.

W następnym obszarze (F) położenie próbki jest praktycznie stałe. Stabilne stężenie fazy α -Fe odpowiada etapowi procesu, w którym potencjał azotowy nie jest wystarczający do powstania fazy azotku żelaza γ' -Fe₄N.

Obszar G demonstruje etap, w którym próbka podnosi się i stabilizuje, po ustabilizowaniu się atmosfery gazowej w obszarze reakcyjnym. Graniczny potencjał azotowy zostaje tu przekroczony, jednak nie cały materiał ulega przemianie fazowej. Wynika to z różnej wartości potencjału azotowego, wymaganej do zainicjowania przejścia fazowego dla krystalitów żelaza o różnej wielkości [41].

W obszarze H położenie próbki zmienia się w szerokim zakresie wartości od $0,01$ mm do $0,24$ mm powyżej osi goniometru. Po kolejnej zmianie atmosfery gazowej (w stałej temperaturze) zauważalny jest spadek do wartości $0,19$ mm powyżej osi goniometru. Dokładny powód zajścia takiego zjawiska nie jest znany, ale założono, że wynika to z morfologii badanego materiału. Katalizator żelazowy składa się z mikrometrycznych, porowatych ziaren (co potwierdzono w badaniach mikroskopowych), które to składały się z wielu krystalitów żelaza o średniej wielkości ok. 21 nm. Taka mikrostruktura podczas azotowania rozszerza się, a zatem krystality mogą przesuwac się względem siebie, aby uniknąć powstawania naprężeń. Przy bardzo intensywnym wnikaniu azotu do struktury żelaza w obszarze H możliwe było powstanie tąpnięcia (zapadnięcia) w skali mikrometrycznej, wynikającego właśnie z przesunięcia się krystalitów względem siebie i wypełnienia dotąd pustych miejsc w porowatej strukturze.

W obszarze I materiał jest stabilny mimo zmian potencjału azotowego. Wynika to z trwałości fazy γ' -Fe₄N. W obszarze J zmiany położenia próbki (do $0,22$ mm i $0,24$ mm) związane są ze zmianami potencjału azotowego. Stężenia faz w obszarach I i J zgadzają się z przewidywaniami. W obszarze I występuje jedynie faza γ' -Fe₄N, która następnie stopniowo przechodzi w fazę ϵ -Fe_{3,2}N przy wzroście potencjału azotowego w obszarze J.

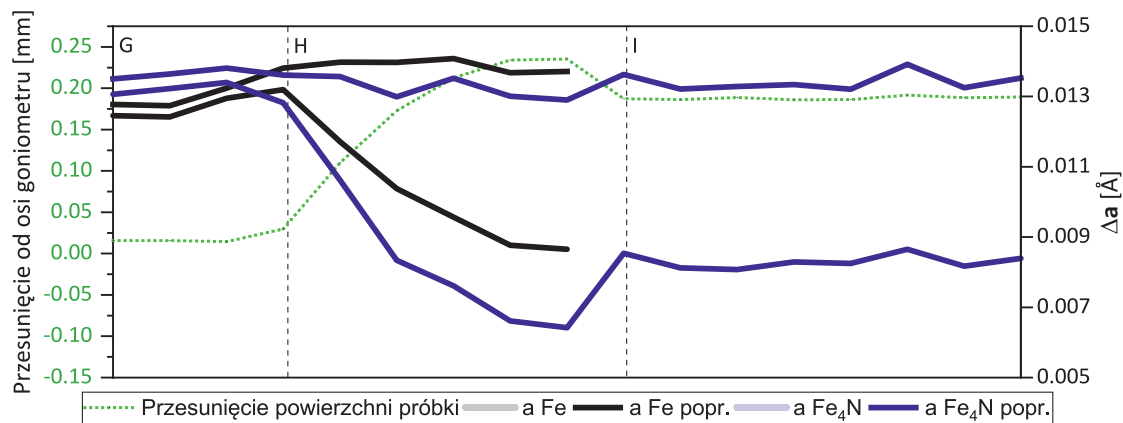


Ryc. 10. Zmiany parametrów sieci krystalicznej. Linia przesunięcia powierzchni próbki została przeniesiona z ryc. 9. Ciągłe linie oznaczają wartości parametru a obliczone bez poprawki położenia próbki dla faz α -Fe (kolor szary), γ' -Fe₄N (kolor jasnoniebieski) i ϵ -Fe₃₋₂N (kolor jasnoczerwony) oraz z zastosowaniem przedstawianej metody dla faz α -Fe (kolor czarny), γ' -Fe₄N (kolor niebieski) i ϵ -Fe₃₋₂N (kolor czerwony). Na prawej osi rzędnych przedstawiono względną zmianę parametru sieciowego w stosunku do jego wartości początkowej (Δa)

W związku z możliwością powiązania stopnia zaazotowania ze stałą sieciową faz krystalicznych w układzie Fe-N [42] znajomość tego parametru jest kluczowa. Zmiany stałych sieciowych dla trzech faz krystalicznych w całym procesie omówionym w poprzednich akapitach przedstawiono na ryc. 10. Zmiany parametru c dla fazy ϵ -Fe₃₋₂N ze względu na ich proporcjonalność do zmian parametru a pominięto dla przejrzystości rysunku.

Podczas pierwszych trzech etapów procesu (E, F i G) parametr a sieci α -Fe chwilowo zwiększył się podczas redukcji (ze względu na temperaturę), a następnie pozostawał praktycznie niezmienny. Pod koniec obszaru F pojawiła się faza γ' -Fe₄N, dla której wartość parametru a sieci również pozostawała relatywnie niezmienna aż do początku obszaru H. Do tego miejsca różnica pomiędzy wartością stałą sieciowej wyznaczonej bez uwzględnienia poprawki aparaturowej jedynie nieznacznie różniła się od wartości obliczonej z zastosowaniem poprawki, albowiem wartość przesunięcia powierzchni próbki oscylowała blisko zera.

W obszarze H natomiast zaobserwowano kolejne zjawisko (ryc. 11). Wraz ze wzrostem przesunięcia powierzchni próbki wartości wyjściowe i poprawione stałych sieciowych zaczynają się znacząco różnić, nawet o 0,006 Å. W kolejnych etapach (na ryc. 10) obie wartości wykazywały w przybliżeniu stałe przesunięcie o ok. 0,004–0,006 Å zarówno dla fazy γ' -Fe₄N, jak i ϵ -Fe₃₋₂N. Znaczny wzrost wartości stałej sieciowej w obszarze J związany jest z wchodzeniem znacznych ilości azotu do struktury niestechiometrycznej fazy ϵ -Fe₃₋₂N podczas zmiany potencjału azotowego.



Ryc. 11. Przybliżenie obszaru H z ryc. 10. Kolorystyka została zachowana

Niezastosowanie poprawki aparaturowej powoduje wrażliwość metody badawczej na przesunięcia powierzchni próbki. Zaobserwowane różnice wartości stałych sieciowych (na ryc. 10. i 11) są rzędu wielkości zmian wynikających z pochłaniania azotu przez fazy α -Fe i γ' -Fe₄N, nie mogą więc zostać pominięte, a wprowadzenie poprawki jest kluczowe dla dokładnego wyznaczania stałych sieciowych w procesie.

WNIOSKI

Metoda XRD dominuje w badaniach azotków żelaza. Szczególnie zastosowanie metodyki in situ pozwala dokładnie określić zmiany w materiale podczas procesu azotowania i odazotowania. Zjawisko zmiany wysokości materiału podczas badań tych procesów było znane, brakowało jednak jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, czy i jaki ma to wpływ na omawiane wyniki. Zastosowanie przedstawionej metody pozwala zniwelować ten brak pewności, a zatem otrzymać rzetelniejsze wyniki i budować niezachwiane wnioski.

Dzięki zastosowaniu metody dodatku wzorca możliwe jest odróżnienie zmian temperaturowych i chemicznych w nanokrystalicznym żelazie i jego azotkach od zmian geometrii próbek.

Potwierdzono ponadto wpływ mikroskopowej zmiany wynikającej z przemiany fazowej α -żelaza w γ' i ϵ azotki żelaza na makroskopową zmianę objętości materiału.

Dodatek wzorca i zastosowanie przedstawionej metody pozwala na ilościowe stwierdzenie, na jakiej wysokości początkowej znajdowała się próbka oraz jaka była zmiana jej wysokości podczas procesu, a w związku z tym skorygować parametry wyznaczone podczas badań dyfrakcyjnych. Ma to szczególne znaczenie przy porównywaniu wielu podobnych procesów.

Różnica wynikająca z przesunięcia materiału względem osi goniometru ma znaczący wpływ na interpretację wyników podczas powiązania stopnia zaazotowania z danym potencjałem azotowym, którym traktuje się próbkę. W badaniach XRD nie ma możliwości ilościowego określenia masy pochłoniętego azotu. Możliwe jest jedynie porównywanie danych pomiaru masy i dyfrakcyjnych z odrębnych aparatów. Kalibracja pomiędzy aparatami może być oparta na metodzie wiążącej wartości stałych sieciowych dla faz krystalicznych w układzie Fe-N z wartością stopnia zaazotowania, a zatem ze zmianą masy. Bardziej dokładne wyznaczenie stałej sieciowej to naturalnie bardziej dokładna kalibracja, a być może nawet jedyna możliwość do dalszego wnioskowania na tej podstawie.

Udział Aleksandra Albrechta był finansowany z projektu „Badanie przemian fazowych nanokrystalicznych azotków żelaza o określonej wielkości krystalitów” umowa nr 0033/DIA/2019/48/, w ramach programu MEiN „Diamantowy Grant” w latach 2019–2022.

LITERATURA

- [1] Fay H. Nitrogen and case hardening. Chem. Met. Eng. 1921, 24, 289.
- [2] Nitrex metal Inc. <https://www.nitrex.com/en/furnaces-technologies/nitriding-nitrocarburizing/> (dostęp: 01.05.2021).
- [3] SECO/WARWICK S.A. <https://www.secowarwick.com/pl/produkty/piece-do-obrobki-cieplnej-metali-w-atmosferach-atm/zero-flow/> (dostęp: 1.05.2021).
- [4] Niron Magnetics Inc. <https://nironmagnetics.com/#technology> (dostęp: 1.05.2021).
- [5] Zhang H., Gong Q., Ren S., Ali Arshid M., Chuc W. i in. Implication of iron nitride species to enhance the catalytic activity and stability of carbon nanotubes supported Fe catalysts for carbon-free hydrogen production via low-temperature ammonia decomposition. Catal. Sci. Technol, 2018, 8, 907–915.

- [6] Wu K., Liu J., Saha R., Ma B., Su D. i in. Irregularly shaped iron nitride nanoparticles as a potential candidate for biomedical applications: from synthesis to characterization. *ACS Omega*. 2020, 5, 11756–11767.
- [7] Rajaji U., Muthumariyappan A., Chen S.M., Chen T.W., Ramalingam R.J. A novel electrochemical sensor for the detection of oxidative stress and cancer biomarker (4-nitroquinoline N-oxide) based on iron nitride nanoparticles with multilayer reduced graphene nanosheets modified electrode. *Sens. Actuators B Chem.* 2019, 291, 120–129.
- [8] McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 1995, 120, 223–253.
- [9] Kunze J. Nitrogen and carbon in iron and steel thermodynamics. Berlin, Akademie-Verlag, 1990.
- [10] Knerr C.H., Rose T.C., Filkowski J.H. Gas nitriding, w: *Metals handbook*. Cleveland, ASM International, 1990.
- [11] Lehrer E. The equilibrium, iron – hydrogen – ammonia. *Z. Electrochem.* 1930, 36, 383–392.
- [12] Somers M.A. Thermodynamics and long-range order of the interstitials in an h.c.p lattice: nitrogen in e-Fe₂N_{1-z}. *Acta Mater.* 1997, 45, 2013–2025.
- [13] Du Marchie van Voorthuysen E.H., Chechenin N.C., Boerma D.O. Low-temperature extension of the lehrer diagram and the iron-nitrogen phase diagram. *Metall. Mater. Trans. A*. 2002, 33A, 2593–2598.
- [14] Tong W.P., Tao N.R., Wang Z.B., Zhang H.W., Lu J. i in. The formation of e-Fe₃-2N phase in a nanocrystalline Fe. *Scripta Mater.* 2004, 50, 647–650.
- [15] Gressmann T., Leineweber A., Mittemeijer E.J. X-ray diffraction line-profile analysis of hexagonal ε -iron nitride compound layers: composition – and stress-depth profiles. *Philos. Mag.* 2008, 88, 145–169.
- [16] Leineweber A., Jacobs H., Kockelmann W., Hull S., Hinz-Hübner D. High temperature axial ratios c/a in hcp-based ε-type interstitial nitrides MNy with M=Mn, Fe, Ni. *J. Alloys Compd.* 2004, 384, 1–5.
- [17] Kardonina N.I., Yurovskikh A.S., Kolpakov A.S. Transformations in the Fe-N system. *Met. Sci. Heat Treat.* 2010, 52, 457–467.
- [18] Moszyńska I. Badania procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferach o zmiennym potencjale azotującym. Szczecin, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 2016.
- [19] Liapina T., Leineweber A., Mittemeijer E.J., Kockelmann W. The lattice parameters of e-iron nitrides: lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering. *Acta Mater.* 2004, 52, 173–180.
- [20] Rechenbach D., Jacobs H. Structure determination of x – Fe₂N by neutron and synchrotron powder diffraction. *J. Alloys Compd.* 1996, 235, 15–22.
- [21] Utsushikawa Y., Niizuma K. The saturation magnetization of Fe-N films prepared by nitriding treatment in N₂ plasma. *J. Alloys Compd.* 1995, 222, 188–192.
- [22] Borsa D.M., Boerma D.O. Phase identification of iron nitrides and iron oxy-nitrides with Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interact.* 2003, 151/152, 31–48.
- [23] Jack K.H. The synthesis and characterization of bulk α'' – Fe₁₆N₂. *J. Alloys Compd.* 1995, 222, 160–166.
- [24] Mittemeijer E.J., Slycke J.R. Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon imposed by gaseous nitriding and carburising atmospheres. *Surf. Eng.* 1996, 12, 152–162.
- [25] Tanaka H. Electron crystallography study of tempered iron-nitrogen martensite and structure refinement of precipitated α''-Fe₁₆N₂. *Acta Mater.* 1997, 45, 1401–1410.
- [26] Jacobs H. Structure determination of g' – Fe₄N and e-Fe₃N. *J. Alloys Compd.* 1995, 227, 10–17.
- [27] Wriedt H.A., Gokcen N.A., Nafziger R.H. The Fe-N (iron-nitrogen) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 1987, 8, 355–377.
- [28] Niewa R., DiSalvo F.J. Recent developments in nitride chemistry. *Chem Mat.* 1998, 10, 2733–2752.
- [29] Leineweber A.J. Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of e-Fe₃N_{1+x} (0.10<x<0.39) and e-Fe₃(N_{0.80}C_{0.20})_{1.38}. *J. Alloys Compd.* 2001, 316, 21–38.
- [30] Bhattacharyya S. Iron nitride family at reduced dimensions: A review of their synthesis protocols and structural and magnetic properties. *J. Phys. Chem. C*. 2015, 119, 1601–1622.
- [31] Liu Y.C., Sommer F., Mittemeijer E.J. Calibration of the differential dilatometric measurement signal upon heating and cooling; thermal expansion of pure iron. *Thermochim. Acta*. 2004, 413, 215–225.
- [32] Somers M.A., van der Pers N.M., Schalkoord D., Mittemeijer E.J. Dependence of the lattice-parameter of g' iron nitride, Fe₄N_{1-x}, on nitrogen-content – accuracy of the nitrogen absorption data. *Metall. Trans. A*. 1989, 20, 1533–1539.

- [33] Popa N.C. Microstructural properties: texture and macrostress effects, w: R.E. Dinnebier, S.J. Billinge (red.), Powder diffraction: theory and practice. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [34] Bragg H.W., Bragg L.W. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. Royal Soc. A.* 2013, 88, 428–438.
- [35] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. The powder diffraction pattern, w: Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Boston, Springer, 2009.
- [36] Zakrzewski A., Zakrzewski M. Solid state characterization of pharmaceuticals. Danbury, Assa, 2006.
- [37] Allmann R. General data reduction, w: Powder diffraction: theory and practice. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [38] Watanabe H., Yamada N., Okaji M. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1000 K. *Int. J. Thermophys.* 2004, 25, 221–236.
- [39] Hull R. Properties of crystalline silicon. London, IET, 1999.
- [40] Pelka R. A method of determining nanoparticle size distribution in iron ammonia synthesis catalyst by measuring mass changes during the nitriding process. *Catal. Today.* 2017, 286, 118–123.
- [41] Moszyński D., Kiełbasa K., Arabczyk W. Influence of crystallites' size on iron nitriding and reduction of iron nitrides in nanocrystalline Fe-N system. *Mater. Chem. Phys.* 2013, 141, 674–679.
- [42] Moszyński D. Nitriding of nanocrystalline iron in the atmospheres with variable nitriding potential. *J. Phys. Chem. C.* 2014, 118, 15440–15447.

ANALIZA MOŻLIWOŚCI ZASTĄPIENIA GAZU ZIEMNEGO MIESZANINAMI GAZOWYCH PALIW ALTERNATYWNYCH

Marta CIUKSZA, Jolanta SZOPLIK

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

WSTĘP

Wzrost zapotrzebowania na gaz oraz konieczność zwiększania udziału energii odnawialnej w ogólnym bilansie energii wymusza poszukiwanie metod jej magazynowania. Jednym ze sposobów zagospodarowania energii słońca lub biomasy jest wykorzystanie ich do produkcji wodoru oraz biometanu, które następnie mogą być magazynowane w gazie ziemnym wysokometanowym transportowanym siecią rurociągów i dostarczany odbiorcom końcowym. Odnawialna energia słońca stosowana do produkcji energii elektrycznej może być wykorzystana do pozyskania wodoru podczas elektrolizy wody. Technologia *power-to-gas* (PtG) jest popularna i opisywana w literaturze [1, 2] jako metoda zagospodarowania nadwyżek energii elektrycznej w celu pozyskania zielonego wodoru. Natomiast podczas zgazowania biomasy, oczyszczenia biogazu i konwersji do biometanu (technologia *biometan-to-gas*, BtG) [3] otrzymuje się gazowe paliwo alternatywne, które można magazynować w gazie ziemnym w sieci rurociągów.

Wprowadzanie do gazu ziemnego w sieci rurociągów innych paliw gazowych powoduje jednak zmianę parametrów otrzymanej mieszaniny. W zależności od rodzaju dodawanego gazu (wodór lub biometan) oraz jego udziału w mieszaninie istotnie zmieniają się właściwości mieszaniny, które z kolei mają wpływ na transport rurociągami oraz proces spalania w urządzeniach zasilanych gazem. Gaz ziemny w sieci można zastąpić mieszaniną gazu ziemnego i paliwa alternatywnego (wodoru – H_2 lub biometanu – $b\text{-}CH_4$) po spełnieniu warunków takich jak [4]: brak zmian w obciążeniu cieplnym urządzeń, stabilny płomień spalania, spalaniu nie towarzyszy wydzielanie szkodliwych produktów spalania. Przyjmuje się bowiem, że dwa paliwa gazowe są wymienne, gdy spalają się prawidłowo przy tym samym ciśnieniu w urządzeniach niewymagających modyfikacji. Istnieje wiele metod teoretycznych umożliwiających ocenę wymienności paliw gazowych (w Polsce najbardziej popularna jest metoda Weavera lub Delbourga), które opisano, analizowano i porównano z metodami eksperymentalnymi w pracy [5]. Zhao i in. [6] szczegółowo analizowali wpływ udziału wodoru w gazie ziemnym na pracę palników urządzeń domowych spalających gaz (granicę cofnięcia się płomienia, czas zapłonu, charakterystykę płomienia i inne) i stwierdzili, że dodatek 15% wodoru nie wpływa istotnie na pracę tych urządzeń. Jaworski i in. [7] wykazali, że udział wodoru w gazie ziemnym do 23% nie wpływa na bezpieczeństwo spalania w urządzeniach domowych, a dodatek do 15% nie wpływa na bezpieczne i efektywne spalanie mieszanin w urządzeniach końcowych.

Zastąpienie gazu ziemnego mieszaninami zawierającymi wodór lub biometan wpływa także na zmianę parametrów jakościowych (ciepło spalania, liczba Wobbego) uzyskanego paliwa gazowego, których wielkości są szczegółowo zdefiniowane w normie [8] oraz rozporządzeniu [9], i może utrudniać stosowanie niektórych metod wyznaczania parametrów gazu (np. współczynnika ściśliwości [7]). Dodawanie do gazu ziemnego gazów alternatywnych, które charakteryzują się znacznie mniejszymi wartościami ciepła spalania, powoduje obniżenie ciepła spalania powstałej mieszaniny. W celu dostarczenia odbiorcom określonej ilości energii należy siecią transportować znacznie większe strumienie mieszaniny gazu ziemnego i wodoru lub biometanu w porównaniu z transportem siecią czystego gazu ziemnego [1, 10]. Ponadto obecność w rurociągach sieci wodoru lub biometanu niekorzystnie wpływa na pracę urządzeń wspomagających transport rurociągowy (kompresory, reduktory ciśnienia, urządzenia do po-

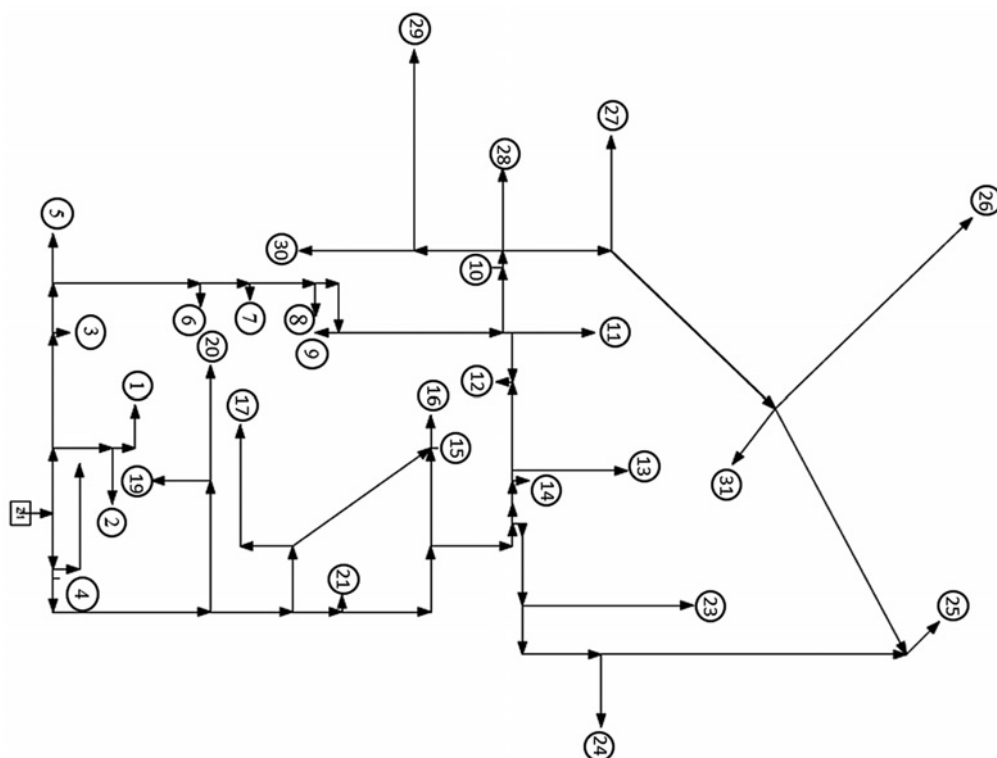
miaru strumienia). Gondal [2] wykazał, że w przypadku sieci wysokiego ciśnienia ($P > 1,6$ MPa) akceptowany udział wodoru w gazie wynosi do 10% (taka ilość nie wpływa na pracę kompresorów), natomiast w sieci niskiego ciśnienia (nadciśnienie $P < 2500$ Pa) udział wodoru w gazie może być znacznie większy (nawet do 50%). Jaworski i in. [7] wskazują, że dodanie 15% wodoru do gazu ziemnego nie wpływa na pracę reduktorów stosowanych do obniżania ciśnienia strumienia zasilającego sieć rurociągów.

Gaz transportowany siecią i dostarczany odbiorcom końcowym musi spełniać wymagania jakościowe, natomiast dodawanie wodoru lub biometanu do gazu ziemnego znacznie obniża jego jakość energetyczną, co można zrekomensować jedynie dostarczaniem odbiorcom większego strumienia mieszaniny. Jednak wpływa to na wzrost obciążenia wszystkich rurociągów sieci i zwiększa koszty transportu. Dlatego też przed podjęciem decyzji o magazynowaniu wodoru lub biometanu w danej sieci należy przeprowadzić analizę jej wydolności. Analizę można przeprowadzić na podstawie wyników rozkładu strumieni, prędkości oraz nadciśnienia mieszanin w rurociągach sieci, uzyskanych podczas symulacji przepływu. Metody symulacyjne mogą być stosowane wszędzie tam, gdzie ze względu na płynność i bezpieczeństwo transportu nie ma możliwości wykonania pomiarów bezpośrednich. W przypadku sieci rurociągów transportujących gaz symulacje przepływu są bardzo popularną metodą zbierania danych i stosowane były do oceny pracy sieci i zdolności do magazynowania i transportu paliw alternatywnych [1, 10, 11], lokalizacji miejsc wycieku gazu z sieci [12], symulowania awarii w sieci [13], wykrywania ognisk korozji lub innych defektów na ścianie rurociągu [14] lub optymalizacji pracy sieci.

Celem pracy jest analiza możliwości zastąpienia gazu ziemnego wysokometanowego mieszaninami gazu ziemnego i wodoru lub biometanu. Na podstawie minimalnych dopuszczalnych wartości ciepła spalania oraz liczby Wobbego gazu, który może być transportowany siecią, wyznaczone zostaną maksymalne udziały wodoru oraz biometanu w gazie ziemnym. Natomiast podczas symulacji przepływu tych mieszanin oceniona zostanie poprawność pracy sieci (rozkład nadciśnienia i prędkości strumieni w rurociągach). Obliczenia wykonane będą dla dwóch przykładowych zestawów danych wejściowych, odpowiadających najmniejszemu i największemu obciążeniu sieci, a wielkości strumieni mieszanin gazu i wodoru lub biometanu wyznaczone będą na podstawie rzeczywistych danych o obciążeniu tej sieci gazem ziemnym.

CHARAKTERYSTYKA SIECI I PRZYGOTOWANIE DANYCH DO SYMULACJI

Symulacje przepływu gazu lub mieszanin paliw gazowych przeprowadzono na przykładzie rzeczywistej sieci gazowej niskiego ciśnienia zbudowanej z rurociągów o średnicach nominalnych od 50 mm do 250 mm, których sumaryczna długość wynosi 3477 m. Na ryc. 1 zamieszczono schemat sieci stosowanej w badaniach. Paliwo gazowe wprowadzane jest do sieci za pomocą stacji zasilającej (Z1), natomiast odbierane jest przez odbiorców skupionych wokół 31 punktów odbioru (nazywanych przyłączami sieci). Najważniejszymi parametrami dynamicznymi przesyłanego gazu ziemnego są: nadciśnienie gazu, które powinno zawierać się w zakresie 1700–2500 Pa, oraz prędkość gazu, która nie powinna przekraczać 5 m/s. Dotrzymanie tych warunków zapewnia bezpieczny i zgodny z umową transport gazu do odbiorców. Głównym zadaniem stacji zasilającej Z1 jest pomiar wielkości strumienia i redukcja nadciśnienia strumienia gazu wprowadzanego do sieci. Wielkość nadciśnienia gazu ziemnego w sieci jest uwarunkowana obciążeniem sieci, czyli wielkością strumieni gazu pobieranych przez odbiorców, które zależą od wielu czynników: temperatury otoczenia, pory dnia, dnia tygodnia lub miesiąca [15, 16]. Przyjmując, że celem jest magazynowanie paliw alternatywnych w rurociągach sieci, w badaniach założono maksymalne nadciśnienie strumienia zasilającego sieć niskiego ciśnienia $P_{we} = 2500$ Pa. Takie podejście umożliwi magazynowanie w sieci gazowej maksymalnej objętości paliw alternatywnych pozyskanych za pomocą technologii *power-to-gas* (wodór) lub *biometan-to-gas* (biometan).

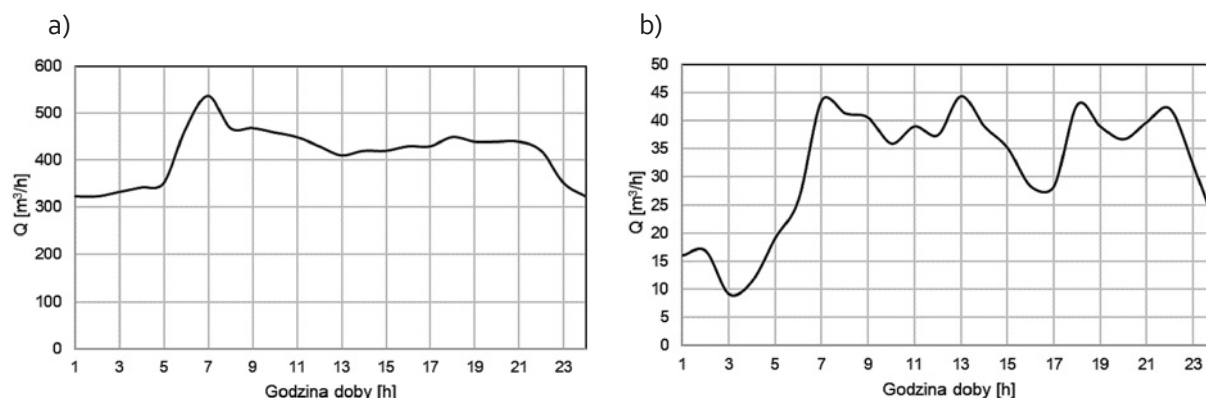


Ryc. 1. Schemat sieci gazowej

Symulacje przepływu gazu ziemnego w rurociągach sieci umożliwiają bezpieczne badanie możliwości transportu mieszanin gazu ziemnego i paliw alternatywnych do odbiorców końcowych. Wszystkie symulacje w pracy wykonano w programie SIMONE, który umożliwia zebranie szczegółowych danych na temat dynamiki gazu w sieci: rozkłady ciśnienia gazu w rurociągach sieci, prędkości gazu, zmiany parametrów jakościowych podczas przepływu (ciepła spalania lub składu gazu). Do wykonania symulacji przepływu w sieci niezbędne jest jednak przygotowanie odpowiednich danych wejściowych w postaci godzinowych strumieni gazu lub mieszanin gazów, pobieranych z sieci przez odbiorców w 31 przyłączach. Wielkość zapotrzebowania na gaz przez odbiorców nie jest wielkością stałą w czasie i głównie zależy od temperatury otoczenia oraz godziny doby [15]. Metodę wyznaczania godzinowego zapotrzebowania na gaz na podstawie rzeczywistych danych o obciążeniu w każdym przyłączu sieci szczegółowo opisano w pracach [10, 16]. Na ryc. 2 zamieszczono wyniki obliczeń godzinowego zapotrzebowania na gaz ziemny sumarycznie przez wszystkich odbiorców w zależności od temperatury otoczenia oraz godziny doby. Analizując te wyniki, można zauważyć wyraźnie większe zapotrzebowania na gaz w dniu o temperaturze otoczenia $T = -16^{\circ}\text{C}$ w porównaniu z zapotrzebowaniem w dniu należącym do sezonu letniego ($T = 18^{\circ}\text{C}$). Ponadto największe zapotrzebowanie na energię jest charakterystyczne dla godziny 7 rano. Do wykonania symulacji przepływu gazu lub mieszanin gazów w sieci przygotowano 2 zestawy danych o zapotrzebowaniu na gaz we wszystkich 31 przyłączach sieci, charakterystycznych dla dnia o temperaturze otoczenia $T = -16^{\circ}\text{C}$ o godzinie $t = 7$ rano oraz dla dnia o temperaturze $T = 18^{\circ}\text{C}$ o godzinie $t = 7$ rano.

W celu wyznaczenia wielkości strumieni mieszanin gazu ziemnego i wodoru lub biometanu wykorzystano dane o rzeczywistym zapotrzebowaniu na gaz ziemny Q [m^3/h] w tych przyłączach. Następnie oszacowano wielkość zapotrzebowania na energię E [kWh] (równanie 1) w każdym z 31 punktów wyjścia z sieci, przyjmując ciepło spalania gazu ziemnego $H_s = 41,31 \text{ MJ}/\text{m}^3$.

$$E = Q \cdot H_s \quad (1)$$



Ryc. 2. Różnicowanie zapotrzebowania na gaz ziemny przez odbiorców w zależności od godziny doby:
a) dane dla temperatury otoczenia $T = -16^{\circ}\text{C}$; b) dane dla temperatury otoczenia $T = 18^{\circ}\text{C}$

Wielkość strumienia mieszaniny gazu ziemnego i wodoru lub biometanu zależy od ciepła spalania paliwa alternatywnego i udziału paliwa alternatywnego w mieszaninie. Wykonano obliczenia ciepła spalania mieszanin $H_{s(m)}$ (zależność 2) dla różnych wielkości udziału y_a wodoru lub biometanu w mieszaninie dla zadanych wielkości ciepła spalania $H_{s(a)}$ wodoru oraz biometanu. Wielkość ciepła spalania mieszaniny zmniejsza się ze wzrostem udziału wodoru lub biometanu w mieszaninie oraz jest mniejsza w przypadku mieszaniny gazu ziemnego z wodorem niż z biometanem.

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

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

Wielkości godzinowych strumieni mieszanin gazu ziemnego i wodoru Q_{NG-H_2} lub gazu ziemnego i biometanu $Q_{NG-b-CH_4}$ wprowadzanych do sieci w dwóch wybranych dniach o różnej temperaturze otoczenia $T = -16$ lub 18°C , wyznaczonych na podstawie zależności 3, zamieszczono w tabeli 1.

$$Q_{NG-a} = E/H_{s(m)} \quad (3)$$

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 1 wyraźnie widać, że wielkość strumienia mieszaniny gazu ziemnego i paliwa alternatywnego zwiększa się wraz ze wzrostem udziału wodoru (H_2) lub biometanu ($b-CH_4$). Strumień mieszaniny z wodorem jest zdecydowanie większy niż mieszaniny z biometanem. Analogiczne obliczenia wykonano dla każdego z 31 punktów poboru gazu z sieci. Przygotowano w ten sposób wiele zestawów danych wejściowych do symulacji, obejmujących dwie temperatury otoczenia oraz dwa rodzaje paliwa alternatywnego (wodór lub biometan) o różnym udziale w mieszaninie.

Tabela 1. Wartości ciepła spalania oraz godzinowe strumienie mieszanin gazu ziemnego i paliw alternatywnych (wodoru lub biometanu) obliczone w zależności od udziału paliwa alternatywnego w mieszaninie z gazem ziemnym dla temperatury otoczenia $T = -16$ lub 18°C

	b-CH ₄			H ₂		
	H _{s(a)} [MJ/m ³]					
	23,00			12,09		
	y _a [-]					
	0,10	0,20	0,30	0,10	0,20	0,30
H _{s(m)} [MJ/m ³]	39,48	37,64	35,81	38,38	35,36	32,54
T[°C]	Q _{NG-a} [m ³ /h]					
-16	457,56	479,81	504,33	470,56	509,33	555,06
18	44,43	46,59	48,97	45,69	49,46	53,90

ANALIZA MOŻLIWOŚCI ZASTĄPIENIA GAZU ZIEMNEGO WYBRANYMI MIESZANINAMI GAZOWYCH PALIW ALTERNATYWNYCH

Wymiennosc paliw gazowych jest możliwa po spełnieniu wielu warunków, m.in. odnoszących się do parametrów jakościowych paliwa gazowego przesyłanego siecią. Wśród tych parametrów można wymienić: liczbę Wobbego W_o [MJ/m³] (równanie 4), dla której dopuszczalna jest zmienność $\pm 5\%$ [16], oraz ciepło spalania $H_{s(m)}$ [MJ/m³] (równanie 2):

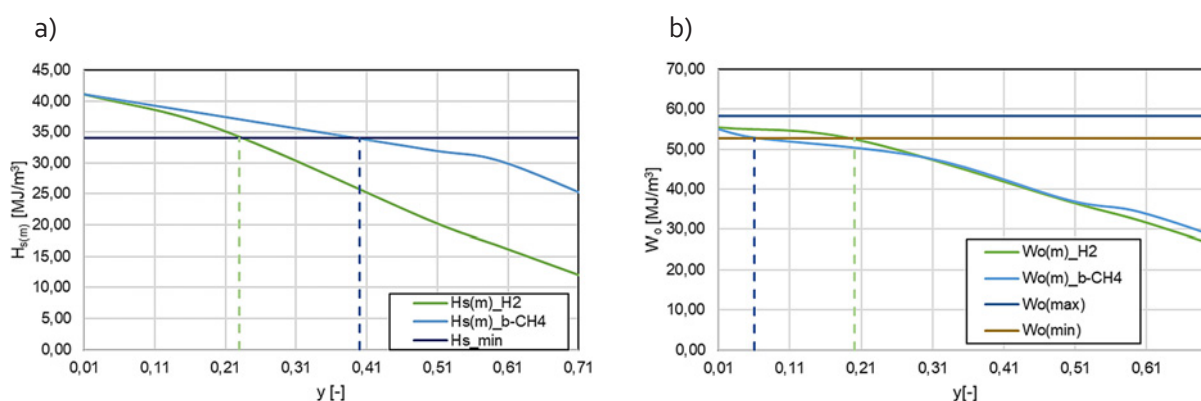
$$W_o = H_s / \sqrt{d} \quad (4)$$

gdzie: d – gęstość względna.

Na podstawie równań 2 i 4 obliczono liczbę Wobbego oraz ciepło spalania mieszanin gazu ziemnego z paliwami alternatywnymi i wyznaczono maksymalne możliwe udziały wybranych paliw (wodoru lub biometanu) w gazie ziemnym. Analizowany gaz ziemny może być zastąpiony mieszaninami gazowych paliw alternatywnych o cieple spalania nie mniejszym niż $H_{s(m)} < 34$ MJ/m³ oraz jednocześnie wartość liczby Wobbego powinna zawierać się w przedziale $W_{o(m)} = 52,78 \div 58,28$ MJ/m³. Wartość ciepła spalania, jaką powinien mieć gaz ziemny, regulowana jest przez polską normę PN-C-04750:2011 [8], natomiast liczba Wobbego nie powinna przekraczać granicy $\pm 5\%$ $W_{oNG} = 55,5$ MJ/m³. Dla mieszanin gazów spełniających te warunki będą prowadzone symulacje przepływu w celu oceny parametrów dynamicznych gazu transportowanego siecią. Na ryc. 3 przedstawiono wyniki obliczeń liczby Wobbego $W_{o(m)}$ oraz ciepła spalania $H_{s(m)}$ mieszanin gazu ziemnego z wodorem lub biometanem. Na wykresach zaznaczono również minimalne wartości ciepła spalania charakterystyczne dla gazu ziemnego oraz przedziały dopuszczalnych zmian liczby Wobbego. Na tej podstawie wyznaczono dopuszczalny udział wybranego paliwa alternatywnego (H_2 lub $b\text{-CH}_4$) w strumieniu gazu ziemnego (NG), który może być transportowany siecią gazociągów razem z gazem ziemnym. W tabeli 2 przedstawiono wyniki obliczeń ciepła spalania $H_{s(m)}$ oraz liczby Wobbego $W_{o(m)}$ dla mieszanin gazu oraz maksymalny udział paliwa alternatywnego, które może być dodane do gazu ziemnego przepływającego siecią rurociągów niskiego ciśnienia.

Dodawanie paliw alternatywnych do gazu ziemnego skutkuje obniżeniem wartości liczby Wobbego oraz ciepła spalania, co powoduje wzrost wielkości strumienia mieszaniny gazu potrzebnego do zasilenia sieci. Dodanie 6% biometanu powoduje spadek wartości ciepła spalania gazu o 1,1 MJ/m³, natomiast dodanie 20% wodoru powoduje spadek wartości ciepła spalania gazu o 5,95 MJ/m³.

Charakterystykę przepływu mieszanin gazu w sieci w postaci rozkładów ciśnienia oraz prędkości przygotowano na podstawie zestawów danych wejściowych o zapotrzebowaniu na gaz przez odbior-



Ryc. 3. Zależność wielkości wybranego parametru od udziału paliwa alternatywnego w strumieniu gazu ziemnego: a) ciepło spalania $H_{s(m)}$ mieszaniny; b) liczba Wobbego $W_{o(m)}$ mieszaniny

Tabela 2. Maksymalny udział paliwa alternatywnego (biometanu lub wodoru), które można dodawać do gazu ziemnego, oraz wyniki obliczeń ciepła spalania i liczby Wobbego dla tych mieszanin.

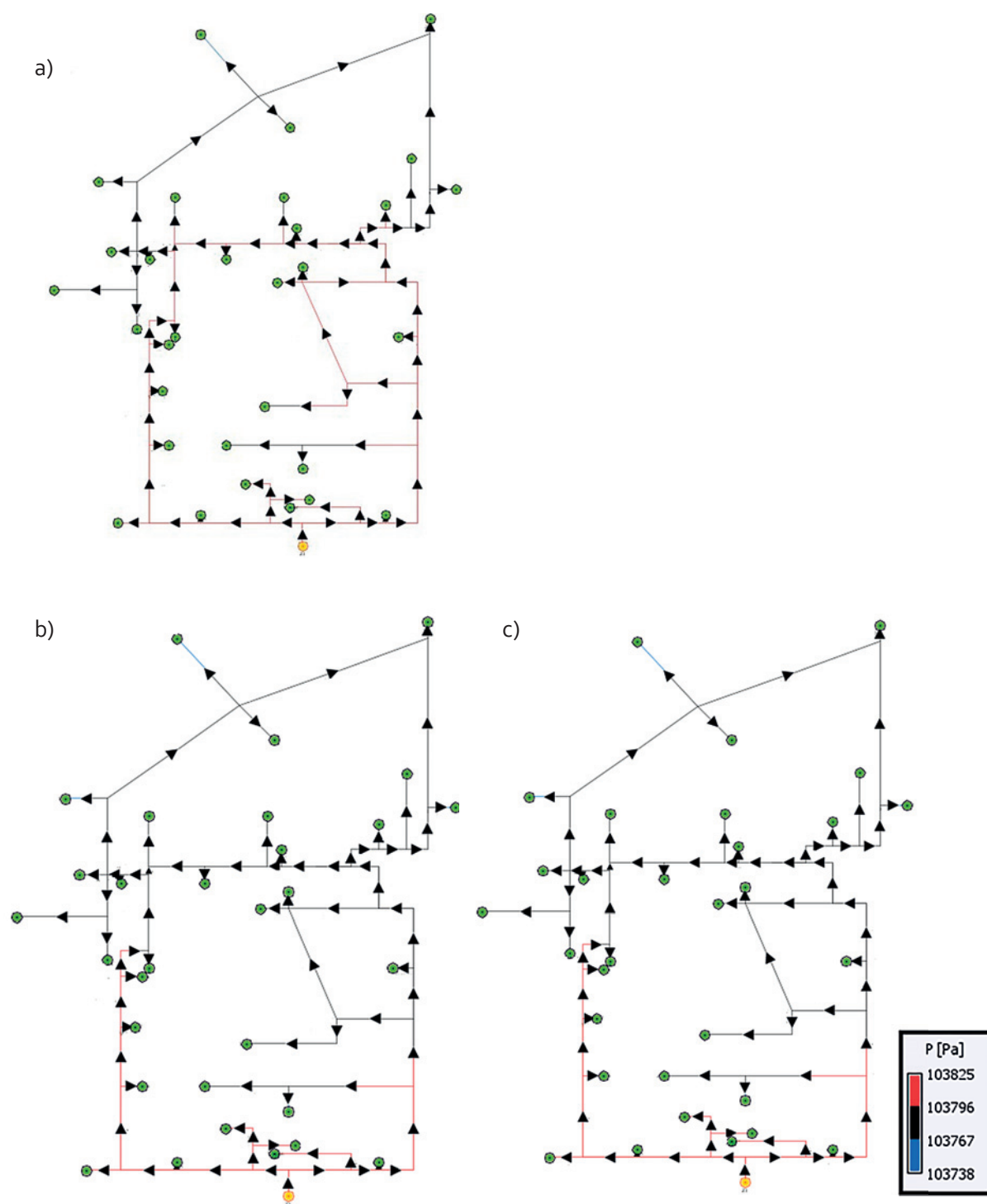
Wyniki uzyskane dla temperatury otoczenia $T = -16^{\circ}\text{C}$

Mieszanina	Y_a	$H_{s(m)}$ [MJ/m ³]	$W_{o(m)}$ [MJ/m ³]	$Q_{(m)}$ [m ³ /h]
NG	0	41,31	55,50	437,28
NG + y_{H_2}	0,20	35,46	52,47	509,31
NG + y_{b-CH_4}	0,06	40,21	52,96	449,21

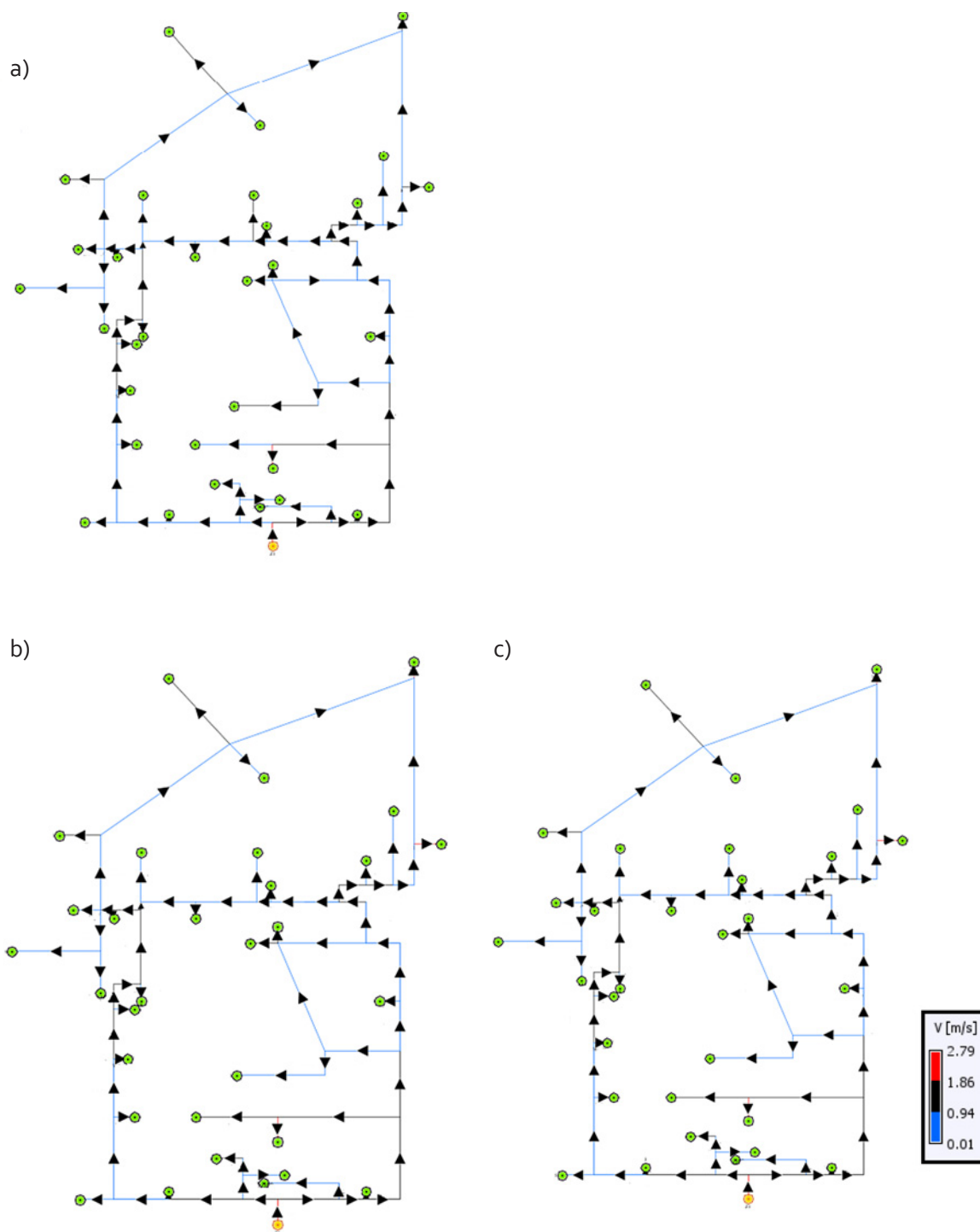
ców dla dwóch temperatur otoczenia $T = -16$ lub 18°C . Wyniki symulacji wykonanych w programie SIMONE w postaci rozkładów parametrów dynamicznych przedstawiono na ryc. 4–7. Strumienie mieszanin gazu ziemnego i paliw alternatywnych zwiększają się odpowiednio o 11,95 m³/h w przypadku dodania 6% biometanu oraz o 71,95 m³/h w przypadku dodania 20% wodoru do gazu ziemnego (dane dla temperatury otoczenia $T = -16^{\circ}\text{C}$). Natomiast różnice w wielkościach strumieni mieszanin i czystego gazu ziemnego dla wyższej temperatury otoczenia ($T = 18^{\circ}\text{C}$) są mniejsze i wynoszą odpowiednio 4,13 m³/h dla mieszaniny z biometanem oraz 7 m³/h dla mieszaniny z wodorem. Dodanie 6% biometanu powoduje więc zwiększenie wielkości strumienia gazu potrzebnego do zasilenia sieci o ok. 2%, natomiast dodanie 20% wodoru o ok. 14% względem czystego gazu ziemnego, niezależnie od temperatury otoczenia. Wielkość nadciśnienia strumienia w węźle sieci najbardziej oddalonym od węzła zasilającego (węzeł numer 26 na ryc. 1) w przypadku mieszaniny gazu i biometanu lub wodoru jest na podobnym poziomie, a różnica między nimi wynosi zaledwie 0,3%. Nadciśnienie w tym samym węźle w przypadku transportu gazu ziemnego jest wyższe o ok. 1% w stosunku do obu mieszanin gazu z paliwami alternatywnymi, ponieważ strumienie czystego gazu ziemnego pobierane z sieci są mniejsze niż w przypadku transportu mieszanin gazowych paliw alternatywnych, a nadciśnienie strumienia na wejściu do sieci wynosi $P_{we} = 2500$ Pa. Kontrola nadciśnienia w tym punkcie sieci jest bardzo istotna głównie ze względu na jego usytuowanie w sieci, ponieważ w przypadku transportu większych strumieni mieszanin gazu to właśnie w tym punkcie sieci ciśnienie może obniżyć się poniżej wartości 1700 Pa. Analiza rozkładów ciśnienia oraz prędkości wykazała, że nadciśnienie mieszanin gazowych w całej sieci, niezależnie od zastosowanego paliwa alternatywnego, zawiera się w przedziale 1700–2500 Pa, natomiast prędkości gazu w rurociągach sieci są mniejsze niż 5 m/s. Na ryc. 4–7 zaprezentowano wyniki symulacji uzyskane na podstawie danych o obciążeniu sieci o godzinie 7 rano.

Wzrost temperatury otoczenia skutkuje zmniejszeniem wielkości strumienia mieszanin gazu w sieci, ponieważ zapotrzebowanie na gaz przez odbiorców w sezonie letnim jest mniejsze w porównaniu z sezonem zimowym, co wpływa na wzrost ciśnienia oraz zmniejszenie prędkości gazu w rurociągach sieci gazowej. Ponadto na podstawie wyników zamieszczonych na ryc. 4–7 można zaobserwować, że dodatek paliw alternatywnych do gazu ziemnego nie wpływa znacząco na prędkość oraz ciśnienie strumieni mieszanin gazów w rurociągach sieci. Zarówno dla czystego gazu ziemnego, jak i mieszanin gazu ziemnego z paliwami alternatywnymi rozkłady są podobne.

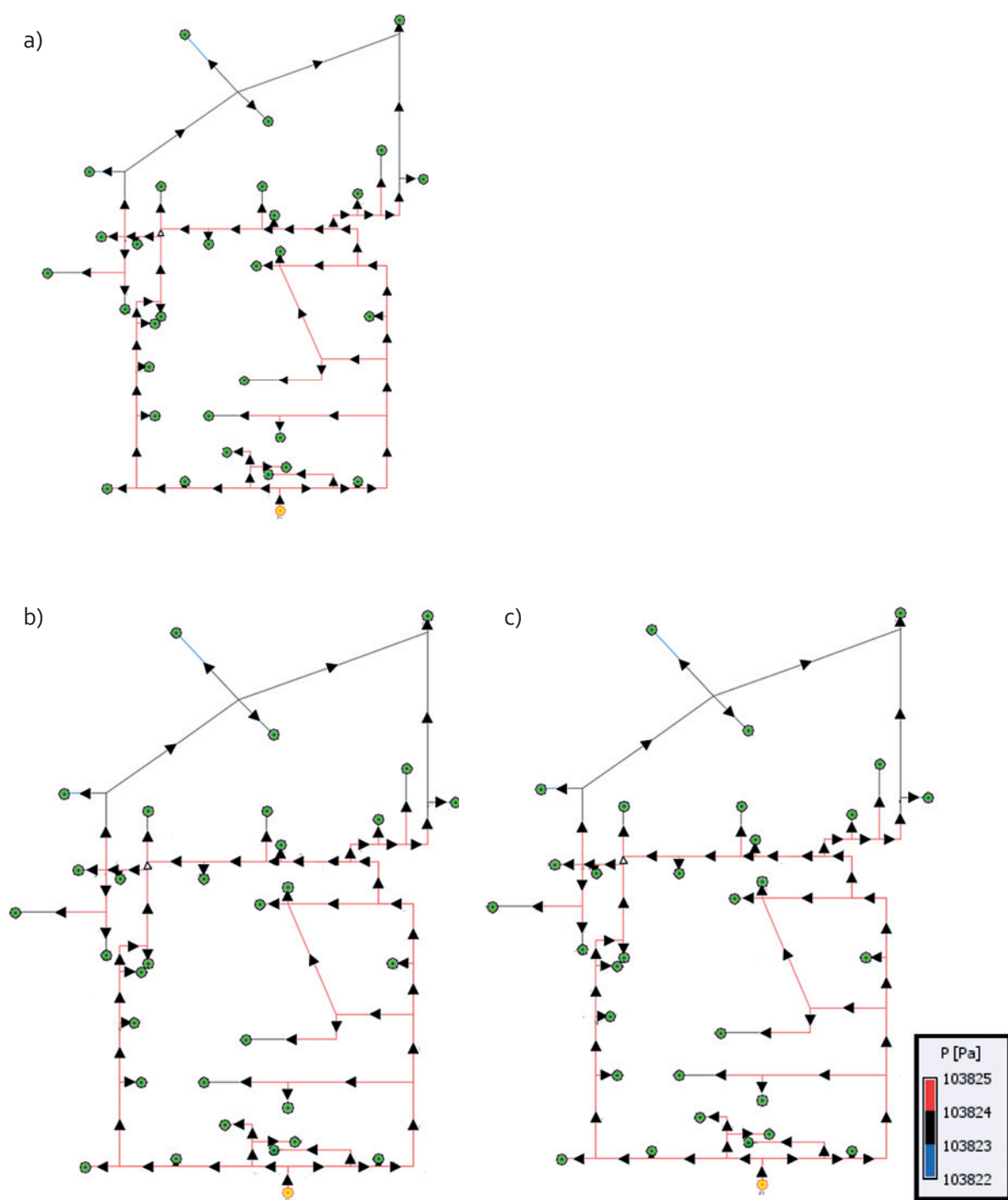
Analizie poddano również nadciśnienia gazu we wszystkich węzłach poboru gazu z sieci. W przypadku mieszanin gazu ziemnego z paliwami alternatywnymi (wodór lub biometan) nadciśnienie strumienia w każdym węźle poboru (od 1 do 31) zawiera się w przedziale 1700–2500 Pa. W przypadku transportu gazu w dniu o temperaturze otoczenia 18°C w związku z niewielkimi poborami gazu z sieci nadciśnienie w rurociągach jest prawie stałe i bliskie wielkości nadciśnienia strumienia zasilającego sieć, które wynosi 2500 Pa (niezależnie od rodzaju paliwa gazowego). Na ryc. 8 przedstawiono wyniki symulacji nadciśnienia strumieni gazu lub mieszanin z paliwami alternatywnymi we wszystkich węzłach poboru gazu z sieci przedstawionej na ryc. 1.



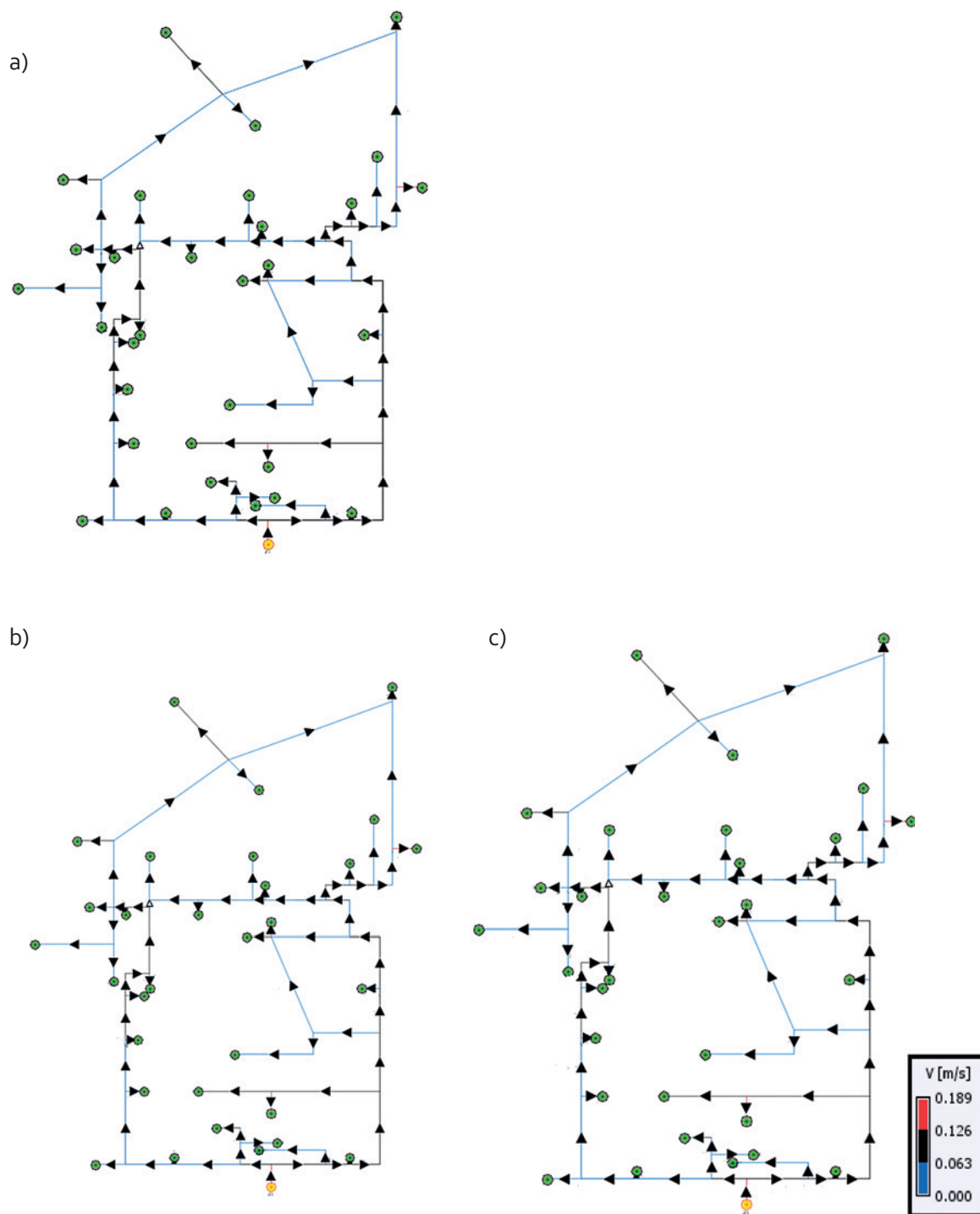
Ryc. 4. Rozkład ciśnienia w sieci gazowej w dniu o temperaturze otoczenia $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) gaz ziemny NG; b) mieszanina gazu ziemnego i wodoru, $y_{\text{H}_2} = 0,20$; c) mieszanina gazu ziemnego i biometanu, $y_{\text{b-CH}_4} = 0,06$



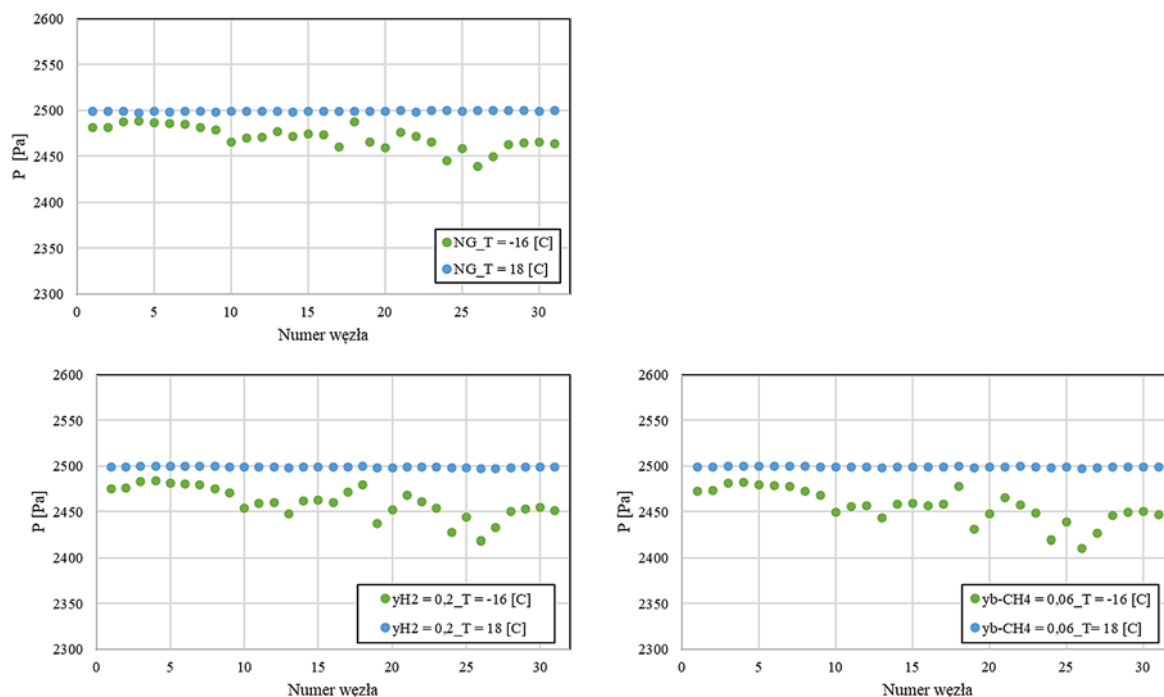
Ryc. 5. Rozkład prędkości gazu w sieci gazowej w dniu o temperaturze otoczenia $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) gaz ziemny NG; b) mieszanina gazu ziemnego i wodoru, $y_{\text{H}_2} = 0,20$; c) mieszanina gazu ziemnego i biometanu, $y_{\text{b-CH}_4} = 0,06$



Ryc. 6. Rozkład ciśnienia w sieci gazowej w dniu o temperaturze otoczenia 18 [°C]: a) gaz ziemny NG; b) mieszanina gazu ziemnego i wodoru, $y_{H_2} = 0,20$; c) mieszanina gazu ziemnego i biometanu, $y_{b-CH_4} = 0,06$



Ryc. 7. Rozkład prędkości gazu w sieci gazowej w dniu o temperaturze otoczenia 18 [°C]: a) gaz ziemny NG; b) mieszanina gazu ziemnego i wodoru, $y_{H_2} = 0,20$; c) mieszanina gazu ziemnego i biometanu, $y_{b-CH_4} = 0,06$



Ryc. 8. Nadciśnienie w węzłach wyjściowych z sieci $T = -16$ lub 18°C : a) gaz ziemny NG; b) mieszanina gazu ziemnego i wodoru, $y_{\text{H}_2} = 0,20$; c) mieszanina gazu ziemnego i biometanu, $y_{\text{b-CH}_4} = 0,06$

WNIOSKI

Badania potwierdziły, że dodatek paliw alternatywnych do gazu ziemnego w ilości maksymalnie 20% wodoru lub 6% biometanu nie wpływa znacząco na poprawną pracę sieci gazowej i transport gazu do odbiorców. Nadciśnienie gazu w rurociągach sieci i przyłączach utrzymuje się w przedziale 1700–2500 Pa, a prędkość gazu jest mniejsza niż 5 m/s w przypadku transportu obu mieszanin gazu z paliwem alternatywnym, niezależnie od temperatury otoczenia. Wartość ciepła spalania mieszaniny gazu ziemnego z 6% biometanu wynosi $40,21 \text{ MJ/m}^3$, a z 20% wodoru $35,46 \text{ MJ/m}^3$, czyli nie spada poniżej wartości dopuszczalnej, przy czym liczba Wobbe'go mieści się w zakresie $\pm 5\%$ względem czystego gazu ziemnego, tak więc można wnioskować, że dodatek paliw alternatywnych w takich ilościach do gazu ziemnego nie wpłynie na komfort użytkowania gazu przez odbiorców, jednocześnie pozwalając na zagospodarowanie nadwyżek energii ze źródeł odnawialnych.

LITERATURA

- [1] Szoplik J., Stelmasińska P. Analysis of gas network storage capacity for alternative fuels in Poland. *Energy*. 2019, 172, 343–353.
- [2] Gondal I.A. Hydrogen integration in power-to-gas networks. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018, 44, 1803–1815.
- [3] Gutiérrez-Martín F., Rodríguez-Antón L.M., Legrand M. Renewable power-to-gas by direct catalytic methanation of biogas. *Renewable Energy*. 2020, 162, 948–959.
- [4] Wojtowicz R. Analiza przyczyn rozbieżności określania wymienności paliw gazowych za pomocą metod teoretycznych oraz na drodze eksperymentalnej. *Nafta – Gaz*. 2016, 6, 422–430.
- [5] Wojtowicz R. Zagadnienia wymienności paliw gazowych, wymagania prawne odnośnie jakości gazów rozprowadzanych w Polsce oraz możliwe kierunki dywersyfikacji. *Nafta – Gaz*. 2012, 68, 359–367.

- [6] Zhao Y., McDonell V., Samuelsen S. Influence of hydrogen addition to pipeline natural gas on the combustion performance of a cooktop burner. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019, 44, 12239–12253.
- [7] Jaworski J., Kukulska-Zajac E., Kułaga P. Wybrane zagadnienia dotyczące wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na elementy systemu gazowniczego. *Nafta – Gaz*. 2019, 75, 625–632.
- [8] PN-C-04750:2011: Paliwa gazowe – Klasyfikacja, oznaczenie i wymagania.
- [9] Rozporządzenie ministra gospodarki z dnia 2 lipca 2010 r. w sprawie szczegółowych warunków funkcjonowania systemu gazowego.
- [10] Szoplik J., Ciuksza M. Sterowanie przepływem gazu w sieci na podstawie wyników symulacji przepływu. *Instal*. 2020, 4, 17–21.
- [11] Szoplik J. Application of flow simulation results in the calculation of gas networks, w: M. Ochowiak, S. Woźniowski, P.T. Mitkowski, M. Doligalski (red.), *Practical aspects of chemical engineering: selected contributions*. Cham, Springer, 2019, 461–472.
- [12] Fukushima K., Maeshima R., Kinoshita A., Shiraishi H., Koshijima I. Gas pipeline leak detection system using the online simulation method. *Comp. Chem. Engin.* 2000, 24, 453–456.
- [13] Mahgerefteh H., Oke A., Atti O. Efficient numerical solution for highly transient flows. *Chem. Eng. Sci.* 2006, 61, 5049–5056.
- [14] Silva R.C., Guerreiro J.N., Loula A.F. A study of pipe interacting corrosion defects using the FEM and neural networks. *Adv. Engin. Soft.* 2007, 38, 868–875.
- [15] Szoplik J. Analiza zmian przepływu gazu w sieci gazociągów niskiego ciśnienia na podstawie wyników symulacji statycznej. Warszawa, Wydaw. GWiTS, 2012, 5, 200–206.
- [16] Szoplik J. Improving the natural gas transporting based on the steady state simulation results. *Energy*. 2016, 109, 105–116.
- [17] Łaciak M. Analiza możliwości zamienności i zmian jakościowych gazów w aspekcie bezpiecznego użytkowania i wspomagania zasilania sieci gazu ziemnego z zastosowaniem równoważnych mieszanin gazowych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*. 2011, 28, 253–261.

WPŁYW STĘŻENIA OLEJU I SURFAKTANTÓW NA ZWILŻANIE MEMBRAN PODCZAS SEPARACJI SOLANEK W PROCESIE DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Marek GRYTA, Krzysztof KARAKULSKI

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

WSTĘP

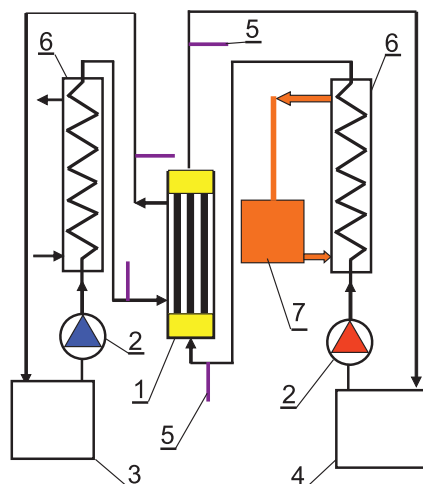
Odparowanie wody poniżej jej temperatury wrzenia przez pory niezwilżonej membrany zostało wykorzystane w procesie nazwanym destylacją membranową (MD) do pozyskiwania czystej wody z solanek i zasolonych ścieków [1, 2]. W ostatnich latach obserwujemy bardzo intensywny rozwój tego procesu. Kilka firm rozpoczęło produkcję modułów membranowych w skali przemysłowej, co umożliwiło budowę instalacji pilotowych [3–6]. Efekty ich eksploatacji potwierdziły duże możliwości aplikacyjne procesu MD, ale także wykazały, że podstawowym problemem procesowym jest utrzymanie niezwilżalności zastosowanych membran [7]. Tradycyjne membrany używane w procesie MD wytwarzane są z silnie hydrofobowych polimerów, takich jak polipropylen (PP), politetrafluoroetylen (PTFE) oraz polifluorek winylidenu (PVDF) [1–7]. Membrany te wykazują dobrą odporność na zwilżanie przez wodę, ale także mają znaczną podatność na zanieczyszczenia (fouling) przez hydrofobowe substancje, takie jak białka czy oleje [7]. Intensywność foulingu można ograniczyć, modyfikując właściwości membran, np. nadając ich powierzchni właściwości hydrofobowo-hydrofilowe [7, 8].

Stosowanie na ogromną skalę produktów uzyskiwanych z ropy naftowej sprawia, że są one jednym z częściej występujących rodzajów zanieczyszczeń wód naturalnych. Ponadto sam proces wydobywania ropy i gazu ziemnego stanowi ogromne źródło zanieczyszczeń. W celu wspomagania ich wydobycia do odwiertów wtłacza się wodę z dodatkami chemicznymi, która następnie jako tzw. woda procesowa wpływa na powierzchnię. Woda procesowa oprócz zdyspergowanego oleju zawiera także znaczne ilości surfaktantów [9]. Do oczyszczania tych wód proponuje się wykorzystać procesy membranowe, w tym MD [10, 11]. Wody procesowe szybko zwilżają hydrofobowe membrany, stąd oczyszczanie ich metodą MD wymaga stosowania membran o właściwościach olejofobowych [11, 12]. Takich właściwości wymagają także membrany zastosowane w procesie MD do oczyszczania wód zaolejonych, jak np. ścieków powstających podczas eksploatacji statków (wody zęzowe) [13].

Dobłą odporność na zwilżanie podczas odsalania wody zanieczyszczonej związkami ropopochodnymi wykazały membrany wykonane z polipropylenu [13, 14]. Użyte w tych badaniach kapilarne membrany PP były produkowane metodą termicznie indukowanej inwersji faz (TIPS). W tej metodzie granulaty PP jest rozpuszczany na gorąco, a wysokotemperaturowa obróbka sprzyja częściowej degradacji polimeru. W efekcie na powierzchni wyprodukowanych membran powstaje również pewna liczba hydrofilowych grup funkcyjnych (np. karbonylowych – aldehydy i ketony), co nadaje hydrofobowej powierzchni PP także lokalne właściwości hydrofilowe [15]. W rezultacie podczas długotrwałej eksploatacji modułów MD z membranami PP nie stwierdzono ich zwilżania przez roztwory zawierające emulsje olejowe [14, 15]. Membrany o podobnych właściwościach, produkowane metodą TIPS, wykorzystano także w prezentowanej pracy do badań nad wpływem stężenia oleju oraz związków powierzchniowo czynnych na zwilżanie membran w procesie MD.

METODYKA BADAŃ

W pracy badano wariant bezpośredniej kontaktowej MD. W tym wariantcie ciepły strumień roztworu zasilającego (nadawa) oddzielony jest niezwilżoną membraną od przepływającego po jej drugiej stronie chłodzonego destylatu. Schemat użytej instalacji doświadczalnej przedstawiono na ryc. 1.



Ryc. 1. Instalacja doświadczalna MD. 1 – moduł membranowy, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – zbiornik destylatu, 4 – zbiornik nadawy, 5 – termometr, 6 – chłodnica, 7 – termostat

W module membranowym zamontowano kapilarne membrany Accurel PP V8/2 HF (Membrana GmbH, Niemcy) o średnicy wewnętrznej 5,5 mm. Grubość ścianki wynosiła 1,5 mm, jej porowatość 70%, a rozmiar porów 0,22 μm . Trzy membrany o długości 15 cm wklejono w rurkę szklaną o średnicy 20 mm. Czynna długość membran wynosiła 9 cm, co pozwoliło uzyskać 47 cm^2 wewnętrznej powierzchni roboczej. Moduł pracował w pozycji pionowej, strumienie przepływały współprądowo od dołu do góry, nadawa wewnątrz kapilar. Ciecze tłoczono pompami perystaltycznym z wydajnością $470 \pm 5 \text{ mL/min}$, co pozwoliło uzyskać liniową prędkość przepływu wynoszącą 0,11 m/s (nadawa) i 0,054 m/s w przestrzeni pomiędzy kapilarami (destylat). Temperatura destylatu wynosiła $292 \pm 1 \text{ K}$, a nadawy $343 \pm 0,2 \text{ K}$. Podczas badań zależność wydajności od temperatury nadawy jej wartość zmieniano w zakresie 323–358 K. Objętość nadawy wynosiła 2 L, a uzyskiwany permeat periodycznie zwracano do jej zbiornika, co pozwalało ograniczyć zmiany stężenia nadawy.

Nadawę przygotowywano z wody destylowanej, do której dodawano w odpowiednich ilościach NaCl, NaCl-olej lub NaCl-olej-SDS. Do przygotowania tych roztworów użyto NaCl (>99%, ChemPur, Polska) oraz laurylosiarczanu sodu (ang. *sodium dodecyl sulphate*, SDS) (>99%, Sigma Aldrich, Chiny). Do badań zastosowano także wodę z Bałtyku pobraną jesienią w Dziwnowie. Woda morska może zawierać niewielkie ilości olejów, które zrzucane są ze statków wraz z odprowadzaną wodą zęzową [16]. Z tego względu w badaniach użyto oleju maszynowego zebranego z zęzy maszynowni statku. Olej ten w ilości 5 mL dodano do 1 L wody destylowanej i po intensywnym wymieszaniu całość poddano przez 2 h działaniu ultradźwięków (620 W, Sonic-6D, Polsonic, Polska). W rezultacie uzyskano koncentrat emulsji oleju w wodzie, który porcjami dozowano do badanego roztworu nadawy. Podczas badań MD zawartość oleju periodycznie uzupełniano, utrzymując jego stężenie w nadawie na poziomie $\pm 5 \text{ mg/L}$. 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 elektrycznego przewodnictwa właściwego roztworów oraz zawartości soli (TDS) użyto miernika 6P Ultrameter (Myron L Company, USA). Przewodnictwo właściwe wody pobranej z Bałtyku wynosiło 11,91 mS/cm, co opowiada zawartości soli wynoszącej 6,61 g/L. Kąt zwilżania membran oraz napięcie powierzchniowe roztworów mierzono za pomocą mikrowagi Sigma 701 (KSV Instrument, Finlandia). Badania prowadzono metodą płytki Wilhelmięgo w temperaturze otoczenia (293–294 K).

Aparat Malvern Mastersizer 3000E (UK) wykorzystano do pomiaru rozkładu wielkości kropeł oleju w badanych emulsjach. Aparat pozwala zmierzyć średnice cząstek w zakresie 0,1–3000 μm , podając wartości średnie z trzech powtórzonych pomiarów.

WYNIKI BADAŃ

Jeśli kropla roztworu naniesiona na powierzchnię hydrofobowej membrany nie rozlewa się po jej powierzchni i nie wsiąka w pory, to jest szansa na separację tego roztworu w procesie MD. Taki roztwór może jednak wnikać do porów bardzo wolno i wówczas efekty zwilżania membrany zaobserwujemy dopiero po kilkudziesięciu godzinach procesu MD. Efektem zalewania przez nadawę kolejnych porów jest obserwowany systematyczny spadek wielkości strumienia permeatu oraz wzrost przewodnictwa właściwego destylatu [7, 11, 13]. Zmiany wartości tych dwóch parametrów są najczęściej dyskutowane podczas badań odporności membran MD na zwilżanie.

Separacja roztworów NaCl

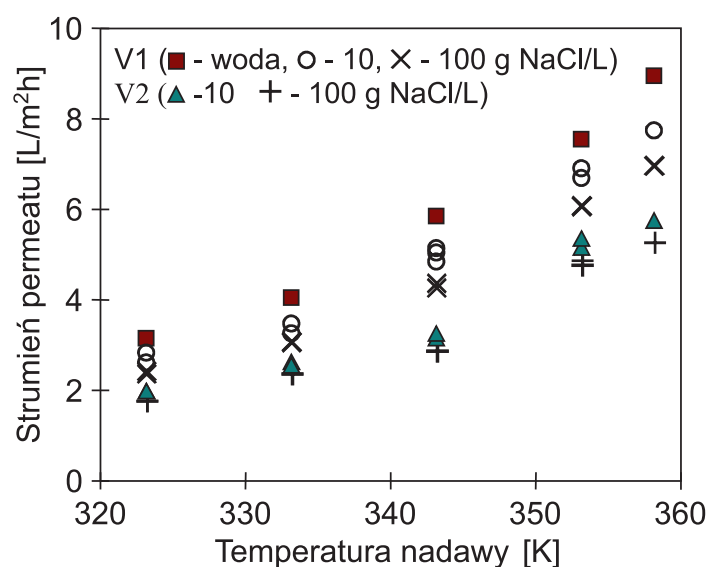
Pomiary kąta zwilżania badanych membran dla wody destylowanej wykazały wartość 118°, co potwierdza ich hydrofobowość. Zatem membrany Accurel PP mają dobrą odporność na zwilżanie przez wodę, co potwierdziły wyniki trwających ponad 3 lata badań ciągłych [17]. Stwierdzono, że w początkowym okresie trwania procesu MD (ok. 50 h) membrany PP stabilizują się, czego efektem może być niewielkie zmniejszenie wydajności. Z tego względu prezentowane w literaturze prace opisujące kilkunastogodzinne doświadczenia MD nie pozwalają w pełni wykazać właściwości badanych membran. Obecność w wodzie różnych składników, zwłaszcza związków powierzchniowo czynnych, może przyspieszyć zwilżanie membran. Z powyższych względów w celu zbadania efektu zwilżania membran przez roztwory soli zanieczyszczone olejami i SDS badane membrany najpierw ustabilizowano, prowadząc proces MD z czystymi roztworami NaCl.

Siłą napędową transportu masy przez membranę w MD jest różnica prężności pary, której wartość zależy od temperatury i składu na granicy roztwór/membrana [15]. Zależność od tych parametrów dla zastosowanych membran PP przedstawiono na ryc. 2. W każdym badanym przypadku uzyskano wykładniczy wzrost wydajności, co wynika z faktu, że prężność pary wzrasta wykładniczo wraz z temperaturą wody. Wzrost stężenia soli do 100 g/L spowodował spadek o 25% wartości strumienia permeatu, co wynika z kilku powodów. Obecność soli w roztworze zmniejsza prężność pary (prawo Raoult'a), więc redukuje wartość siły napędowej transportu masy. Obserwowane zmniejszenie wydajności MD wynika także z pogorszenia warunków wnikania ciepła do powierzchni odparowania, w efekcie czego następuje zmniejszenie temperatury nadawy na granicy faz roztwór/para w porach. Wzrost stężenia soli zwiększa lepkość cieczy, co powoduje większe opory przepływu i w rezultacie zmniejsza się burzliwość przepływu w warstwie przymembranowej. Matematycznie ilustruje to zmniejszenie wartości liczby Reynoldsa (Re), która jest składnikiem korelacji do obliczania liczby Nusselta, z której to oblicza się wielkość współczynników wnikania ciepła [15]. Wartość liczby Re zależy od prędkości przepływu (w), średnicy kanału (d), gęstości (ρ) i lepkości cieczy (μ):

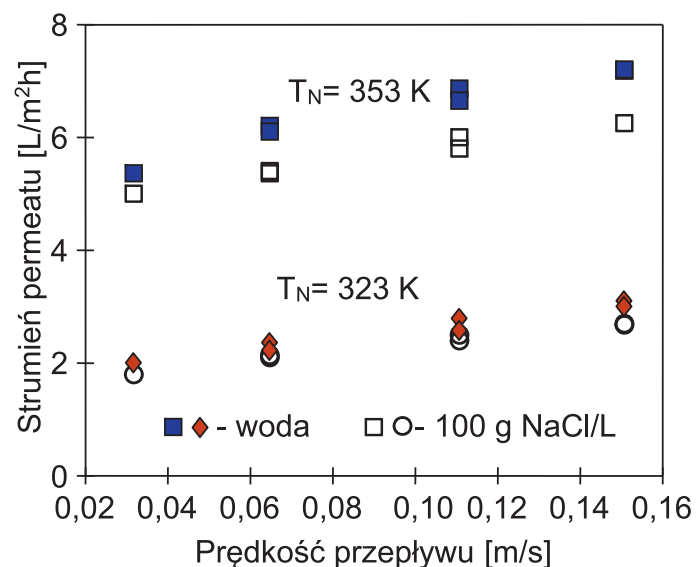
$$Re = \frac{w d \rho}{\mu} \quad (1)$$

Z powyższego równania wynika, że wartość liczby Re rośnie wraz ze wzrostem prędkości przepływu, stąd zwiększenie prędkości przepływu nadawy zwiększa wydajność procesu MD, co potwierdziły wyniki przedstawione na ryc. 3.

Badania z roztworami NaCl prowadzono przez ponad 250 h. Po tym okresie przewodnictwo właściwe wody krążącej w obiegu destylatu nie przekraczało $10 \mu S/cm$, chociaż stężenie soli w nadawie wynosiło $100 g/L$. Tak niska wartość przewodnictwa świadczyła, że membrany zachowały swoją niezwilżalność w badanym okresie. Strumień permeatu był stabilny, np. wartość $5,9 L/m^2h$ dla $T_N = 343 K$, uzyskana po 250 h eksploatacji modułu MD, była zbliżona do wartości początkowej $6 L/m^2h$ (ryc. 2, $T_N = 343 K$, woda). Potwierdza to poprzednie obserwacje, że membrany PP są odporne na zwilżanie



Ryc. 2. Wpływ temperatury nadawy i prędkości przepływu ($V1 = 0,15 m/s$; $V2 = 0,03 m/s$) na wartość strumienia permeatu. Nadawa: woda oraz roztwór NaCl (10 i 100 g/L)

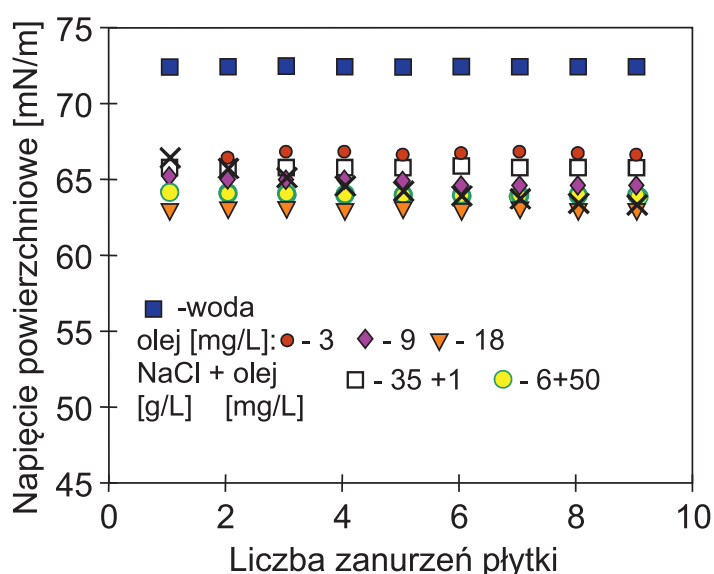


Ryc. 3. Wpływ prędkości przepływu nadawy i jej temperatury (T_N) na wydajność MD

przez roztwory NaCl [18]. Podobną odporność na zwilżanie przez czyste roztwory NaCl stwierdzono także dla innych membran hydrofobowych, np. wykonanych z PVDF [19].

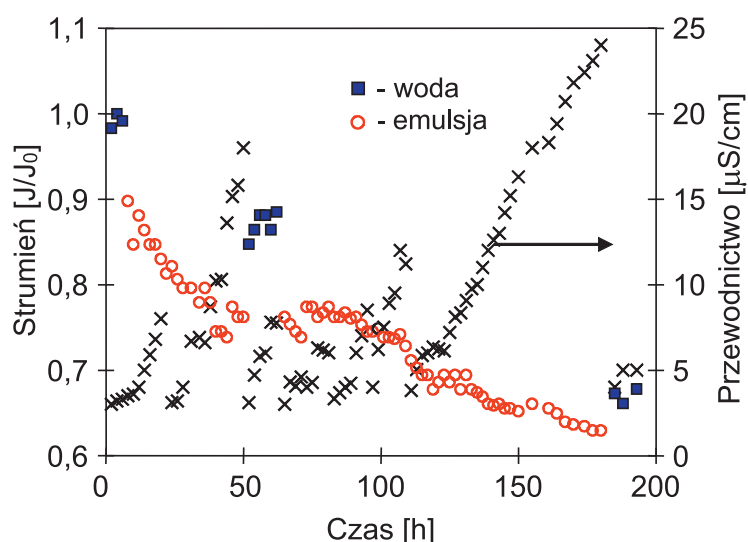
Separacja roztworów NaCl zanieczyszczonych olejami

W drugim etapie przeprowadzono badania, jak obecność oleju w nadawie wpływa na zwilżanie zastosowanych membran PP. Jednym z głównych parametrów decydujących o możliwości zwilżania jest napięcie powierzchniowe cieczy [20]. Napięcie powierzchniowe wody wynosi ponad 72 mN/m, a dla badanej wody z Bałtyku wynosiło $72,6 \pm 0,2$ mN/m. Dodanie do wody substancji organicznych z reguły zmniejsza te wartości, co ułatwia zwilżanie powierzchni hydrofobowych. Energia swobodna powierzchni polipropylenu mieści się w zakresie 28–35 mJ/m² [21], stąd membrany PP nie będą zwilżane przez ciecze o napięciu powierzchniowym powyżej wartości 30 mN/m [22]. Dodanie do wody emulsji olejowej zmniejszyło wartość napięcia powierzchniowego, ale w każdym badanym przypadku jego wartość była znacznie większa od 30 mN/m (ryc. 4).



Ryc. 4. Wyniki badania napięcia powierzchniowego roztworów metodą płytki Wilhelmięgo.
Roztwory: woda, woda + olej oraz woda + NaCl + olej

Olej ma właściwości hydrofobowe, które ułatwiają jego osiadanie na powierzchni hydrofobowej, co zmienia właściwości membran [22, 23]. Krople oleju w emulsji otoczone są filmem wody, stąd wnikać w pory membran, mogą spowodować także ich zwilżanie. Badania procesu MD rozpoczęto od zasilenia modułu nadawą zawierającą 10 g/L NaCl oraz 10 ± 3 mg/L oleju. Obecność oleju w nadawie spowodowała, że początkowa wydajność była nieznacznie mniejsza niż ta uzyskana dla czystego roztworu NaCl i wynosiła $J_0 = 5,5$ L/m²h. Proces MD realizowano przez blisko 180 h i wraz z czasem jego trwania obserwowano systematyczny spadek strumienia permeatu (ryc. 5). Na rysunku zmiany wydajności przedstawiono w postaci zredukowanej jako stosunek wartości strumienia chwilowego (J) do wartości początkowej (J_0). Największe zmiany odnotowano podczas pierwszych 50 h procesu, gdy strumień zmniejszył się do wartości $J/J_0 = 0,75$. Podczas kolejnych 130 h wydajność zmniejszyła się do wartości $J/J_0 = 0,63$. Wyznaczona po zakończeniu badań maksymalna wydajność modułu (woda destylowana jako nadawa) wynosiła 4,1 L/m²h, co dało spadek wydajności o ponad 30%. Mogło to wynikać zarówno z foulingu, jak i zwilżania membran. Podczas badań przewodnictwo destylatu wzrosło z 3 do 25 μ S/cm.



Ryc. 5. Zmiany strumienia permeatu oraz przewodnictwa właściwego destylatu podczas procesu MD roztworu NaCl (10 g/L) zanieczyszczonego olejem (10 ± 3 mg/L). Wartość początkowa $J_0 = 5,5 \text{ L/m}^2\text{h}$. $T_N = 343 \text{ K}$

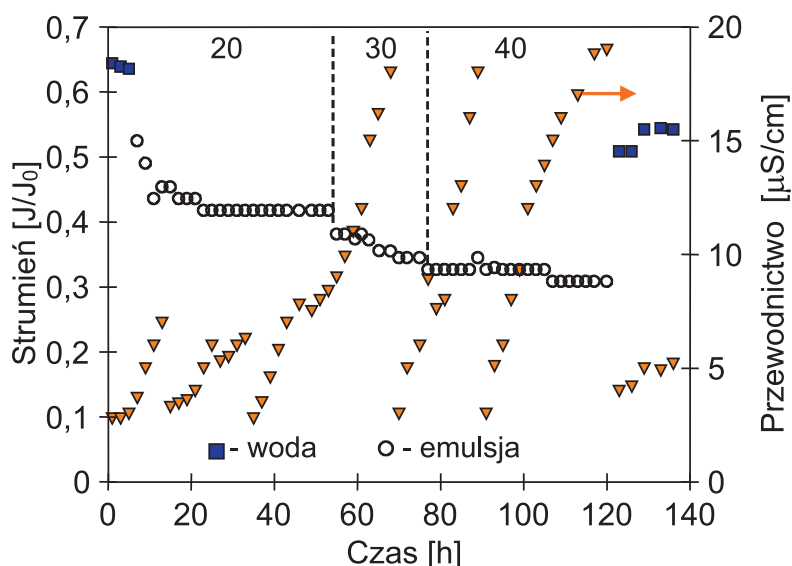
Jednak biorąc pod uwagę, że przewodnictwo nadawy przekraczało $20\,000 \mu\text{S/cm}$, należy stwierdzić, że membrany zachowały swoją niezwilżalność i tylko niewielka liczba porów została zwilżona.

Uzyskane wyniki (ryc. 5) wskazują, że zanieczyszczenie powierzchni membran przez olej było głównym powodem spadku wydajności procesu. Grubość warstwy zanieczyszczeń powinna narastać wraz ze wzrostem zawartości oleju w nadawie. Dla potwierdzenia tego założenia w nadawie zasilającej moduł MD skokowo zwiększono zawartość oleju do 20 mg/L, 30 mg/L i 40 mg/L. W każdym przypadku wzrost zawartości oleju spowodował dalsze zmniejszenie strumienia permeatu, którego wartość następnie stabilizowała się na poziomie charakterystycznym dla danego stężenia oleju, w przypadku nadawy zawierającej 40 mg/L oleju na poziomie 0,31 J_0 (ryc. 6). Takie wyniki potwierdziły, że grubość warstwy foulingowej zależała od zawartości oleju w nadawie. Zależność zmniejszenia strumienia permeatu od stężenia oleju nie jest jednak liniowa, gdyż największy spadek wydajności obserwowano w początkowych 15 h procesu dla nadawy zawierającej 20 mg/L oleju. Najprawdopodobniej wynikało to ze zjawiska adsorpcji oleju na powierzchni hydrofobowej, co blokowało dostęp nadawy do porów.

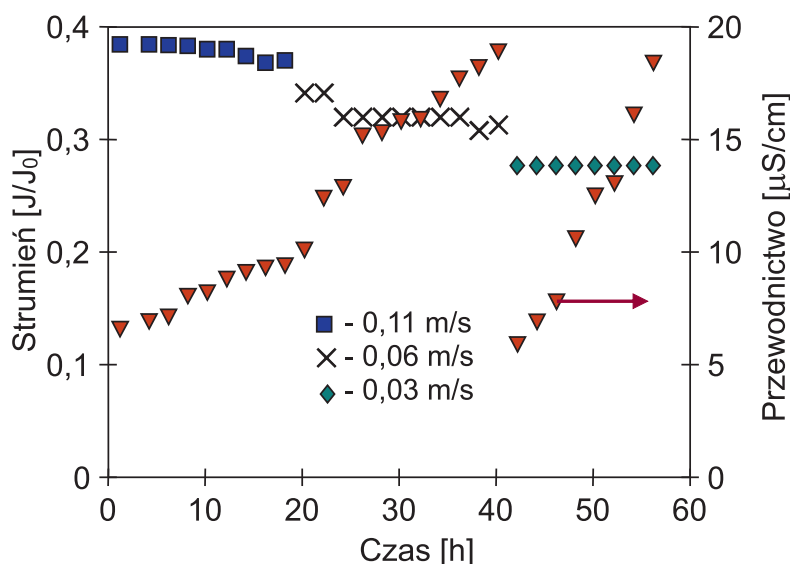
Po zakończeniu danej serii obieg destylatu płukano i napełniano wodą destylowaną ($2 \mu\text{S/cm}$). Pozwoliło to stwierdzić, że w każdej serii wartość przewodnictwa destylatu narastała w podobny sposób do wartości $20 \mu\text{S/cm}$, przy przewodnictwie nadawy ponad 100 mS/cm . Taki wynik wskazywał, że wzrost zawartości oleju w nadawie nie intensyfikował zwilżania porów i membrany zachowały swoją niezwilżalność. Po 120 h procesu strumień maksymalny zmniejszył się z 65 do 51% wartości J_0 , a w efekcie prawie 20 h płukania modułu ciepłą wodą (nadawa 343 K) wzrósł do 55% (ryc. 6). Taki wynik wskazywał, że wraz z czasem procesu narastał udział foulingu nieodwracalnego i utrzymanie działania procesu MD wymagać będzie mycia chemicznego membran.

Grubość osadów na powierzchni membran zależy od prędkości przepływu nadawy (siły ścinania). Zwiększając burzliwość przepływu, można w istotny sposób ograniczyć fouling. Przeprowadzone badania potwierdziły, że efekt ten wystąpił także w badanym przypadku. Zmniejszenie prędkości przepływu nadawy z 0,11 do 0,03 m/s spowodowało redukcję wydajności z 0,39 do 0,27 J/J_0 (ryc. 7).

Badania separacji roztworów NaCl zanieczyszczonych olejem prowadzono przez ok. 400 h. W tym okresie wskutek foulingu membran wydajność procesu MD zmniejszyła się o ponad 50%. Po 5 h mycia modułu gorącą wodą ($T_N = 358 \text{ K}$) jego wydajność wzrosła do 76% wartości początkowej. Podczas separacji zaolejonej nadawy przewodnictwo destylatu narastało w podobny sposób do poziomu



Ryc. 6. Zmiany strumienia permeatu oraz przewodnictwa właściwego destylatu podczas procesu MD roztworu NaCl (50 g/L) zanieczyszczony olej (20, 30 i 40 $\pm$ 5 mg/L). $T_N = 343$ K, $V_N = 0,11$ m/s



Ryc. 7. Wpływ prędkości przepływu nadawy na wydajność procesu. Nadawa roztwór NaCl (50 g/L) zanieczyszczony olejem (40 $\pm$ 5 mg/L). $T_N = 343$ K

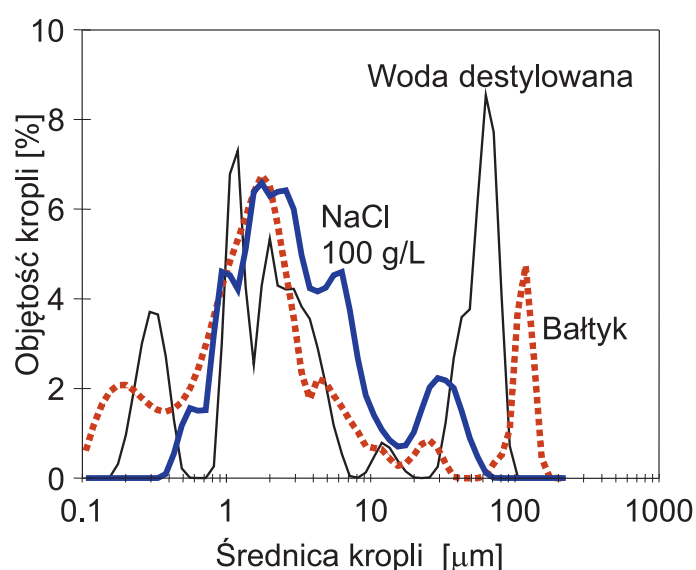
20–25 μ S/cm, co jest bardzo małą wartością przy separacji solanek. Wskazuje to, że gromadzenie zanieczyszczeń olejowych na powierzchni membran nie spowodowało ich zwilżenia. W rezultacie w prowadzonych badaniach uzyskano zbliżony do 100% współczynnik zatrzymania soli, co potwierdza, że proces MD można z powodzeniem stosować do odsalania wody zanieczyszczonej niewielkimi ilościami związków ropopochodnych.

Odsalanie wody z Bałtyku zawierającej olej i SDS

Wody naturalne oprócz składników mineralnych zawierają także różne składniki organiczne, jak kwasy humusowe. Takie dodatkowe składniki wody mogą wpływać na rozwój foulingu membran [24]. Z tego względu jest ważne, aby prowadzić badania także dla roztworów rzeczywistych. W tej pracy zastoso-

wano wodę z Morza Bałtyckiego (6,6 g/L), która jest głównym składnikiem wód zęzowych odprowadzanych ze statków zawijających do naszych portów [13].

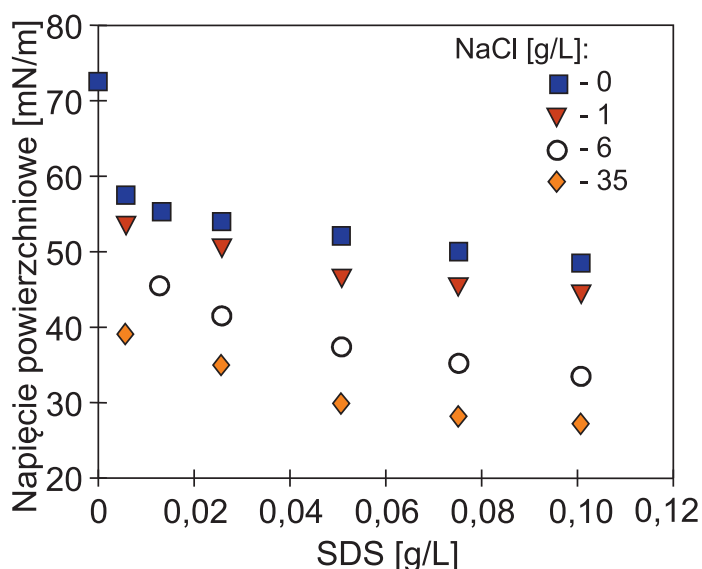
Badania rozkładu wielkości kropeł emulsji sporządzonych z tego samego koncentratu wykazały, że nawet niewielkie różnice składu cieczy mają wpływ na dyspersję oleju (ryc. 8). Uzyskane wyniki wykazały, że w badanych roztworach oprócz niewielkich kropeł o rozmiarach poniżej 10 μm występują także krople oleju o średnicy ok. 100 μm . Pomiary rozkładu wielkości kropeł wykonano po 30 min od chwili wymieszania danej cieczy z koncentratem emulsji (ok. 1 L w cylindrze). Kolejne pomiary wykazały, że po 5 h stabilizacji zmniejszyła się ilość dużych kropeł przy jednoczesnym spadku stężenia, np. do 45 mg/L dla wody z Bałtyku. Świadczyło to, że duże krople wypływały na powierzchnię, tworząc dobrze widoczny film olejowy. Efekt ten narastał wraz ze wzrostem stężenia soli, stąd prawdopodobnie 30 min wystarczyło, aby wydzielić duże krople z roztworu NaCl o stężeniu 100 g/L i dlatego nie było ich w przedstawionym rozkładzie na ryc. 8.



Ryc. 8. Wpływ rodzaju cieczy dyspergującej (woda destylowana, roztwór NaCl i woda z Bałtyku) na rozkład wielkości kropeł w emulsji. Zawartość oleju 50 ± 3 mg/L

Oczyszczane ścieki, w tym wody zęzowe, oprócz oleju mogą zawierać także związki powierzchniowo czynne. Związki te powodują znaczne zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego roztworu, co może spowodować zwilżenie membran hydrofobowych. Badania wpływu zawartości SDS (ryc. 9) wykazały, że już przy stężeniu 50 mg/L napięcie powierzchniowe dla zasolenia 35 g/L zmniejszyło się do krytycznej dla badanych membran PP wartości 30 mN/m. Stwarza to zagrożenie wystąpienia zwilżania membran podczas MD, co potwierdzono w innej pracy [19]. Zwiększenie zasolenia do 100 g/L spowodowało już nieznaczne dalsze zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego do 28 mN/m. W przypadku wody z Bałtyku wartość ta wynosiła ok. 35 mN/m dla stężenia SDS 0,1 g/L i zawartości oleju 50 mg/L. Wzrost stężenia oleju do 100 mg/L nie spowodował istotnej zmiany i dla takiej nadawy uzyskano wartość 34,3 mN/m. Są więc to wartości zbliżone do uzyskanych dla roztworu NaCl (ryc. 9) zawierającego 6 g/L soli, czyli podobnie jak stężenie soli w wodzie zęzowej statków pływających po Bałtyku [13].

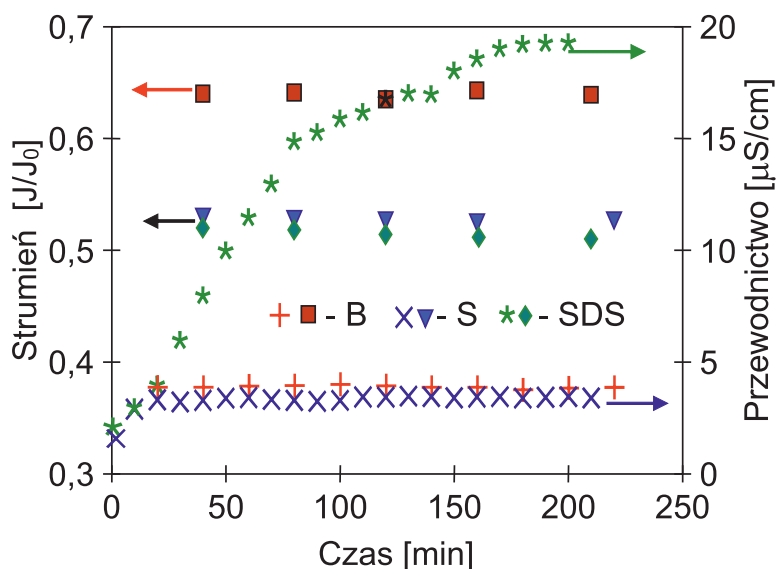
Woda zęzowa odprowadzana ze statków ulega znacznemu rozcieńczeniu w morzu, co zmniejsza stężenie dobrze rozpuszczalnych surfaktantów. Z tego względu w badaniach odsalania do wody z Bałtyku dodano SDS w ilości 5 mg/L. Początkowa zawartość oleju w odsalanej wodzie wynosiła 56 mg/L. Pomiędzy obecności SDS uzyskano stabilny strumień permeatu na poziomie 0,65 J_0 (ryc. 10). Stabilna była



Ryc. 9. Wpływ stężenia SDS na wartość napięcia powierzchniowego roztworów NaCl

również wartość przewodnictwa właściwego destylatu, która wynosiła $4,3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Takie wyniki świadczą o ograniczonym foulingu i braku zwilżania membran. Prawdopodobnie wynikało to z korzystnej interakcji SDS z kroplami oleju. Częsteczka surfaktantu składa się z części hydrofilowej i hydrofobowej, która wnika do wnętrza kropli oleju. W efekcie znaczna część SDS została usunięta z roztworu, a powierzchnie kropli oleju zyskały hydrofilowe właściwości, co utrudniło ich adsorpcję na hydrofobowej membranie.

Negatywny wpływ obecności SDS wzrasta wraz ze wzrostem stężenia soli w nadawie. Z tego względu w drugiej serii moduł zasilono roztworem NaCl (100 g/L), do którego dodano 65 mg/L oleju oraz 10 mg/L SDS. W przypadku gdy roztwór ten zawierał tylko olej, strumień permeatu był stabilny, a uzyskiwana wartość przewodnictwa destylatu była zbliżona do wartości zmierzonych podczas separacji wody z Bałtyku (ryc. 10). Dodanie SDS zmieniło tę sytuację, przewodnictwo destylatu systematycznie



Ryc. 10. Wpływ składu nadawy na zmiany strumienia permeatu i przewodnictwa destylatu podczas MD. Nadawa: B – woda z Bałtyku + olej (56 mg/L) + SDS (5 mg/L); S – roztwór NaCl (100 g/L) + olej (67 mg/L); SDS – roztwór NaCl (100 g/L) + olej (65 mg/L) + SDS (10 mg/L)

wzrastało przez ponad 150 min procesu, stabilizując się na wartości ok. 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. W tym czasie nieznacznie zmniejszył się strumień permeatu. Takie wyniki wskazują, że dodanie SDS do nadawy spowodowało zwilżenie części porów. Jednak biorąc pod uwagę, że dla tak stężonej nadawy (100 g soli/L) wzrost przewodnictwa destylatu było relatywnie bardzo mały, można przyjąć, że także liczba zwilżonych porów była niewielka.

W innych badaniach MD woda destylowana zawierająca 10 mg/L SDS nie zwilżyła membran z PTFE [11], które nie były zwilżane także przez roztwory NaCl (35 g/L) przy znacznie wyższych stężeniach SDS [22]. Jednak kiedy do takiej nadawy dodano także oleju, membrany z PTFE uległy zwilżeniu, gdy stężenie SDS wzrosło do 145 mg/L [25]. Z tego względu do odsalania wody zanieczyszczonej olejami i związkami powierzchniowo czynnymi zaleca się stosowanie w procesie MD membran, które w efekcie odpowiedniej modyfikacji powierzchni uzyskały odporność na zwilżanie przez takie substancje [2].

WNIOSKI

Prowadzone przez kilkaset godzin badania potwierdziły, że membrany polipropylenowe można z powodzeniem wykorzystywać w procesie MD do odsalania wody, uzyskując zbliżony do 100% stopień zatrzymania soli, także dla solanek.

Obecne w roztworach soli zanieczyszczenia olejowe nie wywołały zwilżania membran, ale spowodowały intensywny fouling. W powodu zanieczyszczeń gromadzących się na powierzchni membran po 400 h procesu MD wydajność modułu membranowego zmniejszyła się o 50%. Płukanie modułu gorącą wodą pozwoliło odzyskać tylko część początkowej wydajności. Fouling membran można istotnie zmniejszyć, zwiększając prędkość przepływu nadawy.

Znajdujące się w nadawie surfaktanty spowodowały częściowe zwilżenie zastosowanych membran polipropylenowych, co utrudnia zateżnianie takich roztworów metodą MD. Z tego względu zawartość surfaktantów w nadawie powinna być jak najniższa. Dobrą odporność na zwilżanie uzyskano podczas odsalania wody z Bałtyku zanieczyszczonej olejem, w której początkowe stężenie SDS wynosiło 5 mg/L.

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

LITERATURA

- [1] Schwantes R., Bauer L., Chavan K., Dücker D., Felsmann C. i in. Air gap membrane distillation for hypersaline brine concentration: Operational analysis of a full-scale module – New strategies for wetting mitigation. *Desalination*. 2018, 444, 13–25.
- [2] Duong H.C., Chivas A.R., Nelemans B., Duke M., Gray S. i in. Treatment of RO brine from CSG produced water by spiral-wound air gap membrane distillation – A pilot study. *Desalination*. 2015, 366, 121–129.
- [3] 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.
- [4] Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N. Membrane distillation: a comprehensive review. *Desalination*. 2012, 287, 2–18.
- [5] Guillén-Burrieza E., Blanco J., Zaragoza G., Alarcón D.-C., Palenzuela P. i in. Experimental analysis of an air gap membrane distillation solar desalination pilot system. *J. Membr. Sci.* 2011, 379, 386–396.
- [6] He Q., Li P., Geng H., Zhang Ch, Wang J. i in. Modeling and optimization of air gap membrane distillation system for desalination. *Desalination*. 2014, 354, 68–75.

- [7] Choudhury M.R., Anwar N., Jassby D., Rahaman S. Fouling and wetting in the membrane distillation driven wastewater reclamation process – A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019, 269, 370–399.
- [8] Gu J., Gu H., Zhang Q., Zhao Y., Li N. i in. Sandwich-structured composite fibrous membranes with tunable porous structure for waterproof, breathable, and oil-water separation applications. *J. Colloid Interface Sci.* 2018, 514, 386–395.
- [9] Scanlon B.R., Reedy R.C., Male F., Walsh M. Water issues related to transitioning from conventional to unconventional oil production in the Permian Basin. *Environ. Sci. Technol.* 2017, 51, 10903–10912.
- [10] 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.
- [11] Lin P.J., Yang M.Ch., Li Y.L., Chen J.H. Wetting resistance of commercial with agarose hydrogel layer for direct contact membrane distillation used in dyeing wastewater treatment. *J. Membr. Sci.* 2015, 475, 511–520.
- [12] Lokare O.R., Tavakkoli S., Wadekar S., Khanna V., Vidic R.D. Fouling in direct contact membrane distillation of produced water from unconventional gas extraction. *J. Memb. Sci.* 2017, 524, 493–501.
- [13] Gryta M. Bilge water separation by membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 237, 116332.
- [14] Gryta M., Karakulski K. The application of membrane distillation for the concentration of oil–water emulsions. *Desalination.* 1999, 121, 23–29.
- [15] Gryta M. Surface modification of polypropylene membrane by helium plasma treatment for membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2021, 628, 119265.
- [16] Magnusson K., Jalkanen J.P., Johansson L., Smailys V., Telemo P. i in. Risk assessment of bilge water discharges in two Baltic shipping lanes. *Mar. Pollut. Bull.* 2017, 126, 575–584.
- [17] Gryta M. Long-term performance of membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2005, 265, 153–159.
- [18] Tang Y.P., Chan J.X., Chung T.S., Weber M., Staudt C. i in. Simultaneously covalent and ionic bridging towards antifouling of GO-imbedded nanocomposite hollow fiber membranes. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3, 10573–10584.
- [19] Han L., Tan Y.Z., Netke T., Fane A.G., Chew J.W. Understanding oily wastewater treatment via membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2017, 539, 284–294.
- [20] Chamani H., Matsuura T., Rana D., Lan Ch.Q. Modeling of pore wetting in vacuum membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2019, 572, 332–342.
- [21] Chibowski E., Terpilowski K. Surface free energy of polypropylene and polycarbonate solidifying at different solid surfaces. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 256, 1573–1581.
- [22] Eykens L., De Sitter K., Dotremont Ch., De Schepper W., Pinoy L., van der Bruggen B. Wetting resistance of commercial membrane distillation membranes in waste streams containing surfactants and oil. *Appl. Sci.* 2017, 7118.
- [23] Khaing T-H., Li J., Li Y., Wai N., Wong F. Feasibility study on petrochemical wastewater treatment and re-use using a novel submerged membrane distillation bioreactor. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 74, 138–143.
- [24] Curcio E., Ji X., Di Profio G., Sulaiman A.O., Fontananova E., Drioli E. Membrane distillation operated at high seawater concentration factors: Role of the membrane on CaCO₃ scaling in presence of humic acid. *J. Membr. Sci.* 2010, 346, 263–269.
- [25] Velioğlu S., Han L., Chew J.W. Understanding membrane pore-wetting in the membrane distillation of oil emulsions via molecular dynamics simulations. *J. Membr. Sci.* 2018, 551, 76–84.

GRANULACJA DOLOMITU Z DODATKAMI DO CELÓW NAWOZOWYCH

Marcelina JÓŹWIAK^{1,2}, Ewa PANKALLA², Marta HUCULAK-MĄCZKA¹, Józef HOFFMANN¹

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych

² Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA, Departament Badań i Innowacji

WSTĘP

Wzrost populacji na świecie skutkuje stale powiększającym się zapotrzebowaniem na żywność. Elementarną potrzebą stało się zwiększenie efektywności i jakości uzyskiwanych plonów. Jednym z czynników ograniczających wzrost upraw oraz wielkość plonów jest zakwaszenie gleb. Kwaśny odczyn gleb wpływa negatywnie na jej właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczną [1]. Dlatego ważnym aspektem są działania mające na celu zapewnienie stabilnego i optymalnego pH. Jednym ze sposobów na odkwaszanie gleb jest stosowanie nawozów wapnujących, wśród których wyróżnia się kamień dolomitowy, który od lat używany jest do poprawiania jakości gleby [2]. Dolomit jest minerałem stanowiącym sól podwójną węglanu wapnia oraz magnezu, który ze względu na swoje właściwości z powodzeniem wykorzystywany jest jako surowiec do produkcji nawozów mineralnych, mineralno-organicznych oraz środków wapnujących. Dodatek dolomitu znacząco poprawia i stabilizuje pH gleby [3], niwelując tym samym zakwaszające działanie nawozów mineralnych. Mączka dolomitowa jest również nośnikiem składników niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin, w szczególności wapnia i magnezu [3, 4]. Nawozy o wysokiej zawartości dolomitu mogą zostać wzbogacone o inne składniki odżywcze, w tym m.in. w dodatki organiczne pełniące funkcję biostymulatorów wzrostu roślin. Ze względu na naturalne pochodzenie stosowanie zmielonego dolomitu jest bezpieczne dla środowiska. W czasie procesu produkcji kruszyw dolomitowych powstają duże ilości frakcji drobnoziarnistych, które po spełnieniu odpowiednich wymagań mogą być wykorzystywane jako nawozy do poprawy struktury i jakości gleby [5]. Obecnie mączka dolomitowa wykorzystywana jest w Grupie Azoty ZAK SA jako wypełniacz mineralny do produkcji granulowanych nawozów saletrzanych takich jak ZAKsan® (zawierający ok. 8,2% dolomitu), Salmag® (zawierający ok. 22,5% dolomitu) oraz Salmag® z borem (zawierający ok. 21% dolomitu). Dolomit wykazuje pozytywny wpływ na bezpieczeństwo wytwarzania i magazynowania nawozów saletrzanych, a także ułatwia przebieg procesu granulacji [4].

W ramach pracy została określona metodyka badawcza granulacji dolomitu z dodatkiem komponentów nawozowych stanowiących źródło azotu, dodatków usprawniających przebieg procesu granulacji i poprawiających właściwości użytkowe otrzymywanych produktów, a także potencjalnych lepiszczy dostępnych w Grupie Azoty ZAK SA oraz ogólnodostępnych na rynku. Do badań granulacji dolomitu z dodatkami został skompletowany zestaw niezbędnej aparatury umożliwiający przeprowadzenie badań procesu w warunkach laboratoryjnych. Oceny przebiegu procesu granulacji oraz jakości otrzymywanych granulatów dokonywano na podstawie analizy sitowej i pomiaru wytrzymałości na zgniatanie.

METODYKA BADAŃ

Testy granulacji dolomitu prowadzone były w laboratoryjnym granulatorze talerzowym o wysokości 100 mm, średnicy talerza granulującego 400 mm, stałej szybkości obrotów 16–17 rpm oraz stałym kącie nachylenia 45°. Do badań granulacji stosowano zmielony na mączkę kamień dolomitowy oraz następujące dodatki:

- azotan(V) amonu (AN),
- mocznik (U),
- siedmiowodny siarczan magnezu (MS)
- półwodny siarczan wapnia (G).

Jako ciecz aglomerującą każdorazowo stosowano wodę. Wykonano wstępne badania procesu granulacji mające na celu określenie optymalnej ilości cieczy aglomerującej oraz stosowanego dodatku umożliwiającego sprawne i wydajne prowadzenie procesu granulacji. Parametrami, które również zostały określone na podstawie wstępnych testów, był czas granulacji oraz ilość cieczy aglomerującej. Układ składający się z mączki dolomitowej wymieszanej z odpowiednią ilością stosowanego dodatku umieszczano na obracającym się talerzu granulatora. Mieszanek stopniowo zwilżano cieczą aglomerującą, natryskując surowiec w jednakowych odstępach czasu. Po zakończeniu procesu granulacji aparat opróżniano, a otrzymane granulaty suszono w temperaturze 80°C (z wyjątkiem granulatów z dodatkiem mocznika, które suszono w temperaturze 60°C). Wydajność procesu określano na podstawie analizy uziarnienia produktów, a jakość otrzymanych granulatów stwierdzano, badając ich wytrzymałość mechaniczną.

Badanie uziarnienia metodą sitową wykonano zgodnie z normą PN-EN 1235:1999 [6]. Po ostygnięciu wysuszonego materiału otrzymane produkty przesiewano przez sita: 0,5 mm; 1,0 mm; 2,0 mm; 2,5 mm; 3,15 mm; 4,0 mm oraz 5,0 mm. Uzyskane frakcje ważono, a na podstawie ich masy obliczano procentowy udział każdej z nich w całkowitej masie otrzymanego produktu (% f_{ri}), zgodnie z poniższym wzorem:

$$\%f_{ri} = \frac{m_i}{m_{i1} + m_{i2} + m_{i3} \dots} \cdot 100 [\%],$$

gdzie: m_i – masa frakcji i [g], i – frakcje uzyskiwane z poszczególnych sit.

W ramach oceny jakości otrzymanych granulatów dolomitu lub jego mieszanek określono wytrzymałość mechaniczną na zgniatanie otrzymanych produktów. Z frakcji większych od 3,15 mm, a mniejszych od 4,0 mm pobierano losowo 20 granul, a następnie mierzono ich wytrzymałość na ściskanie za pomocą aparatu ERWEKA TBH 20. Na podstawie przeprowadzonych badań granulacji i uzyskanych wyników dla każdego układu dolomit–dodatek–woda zostały wybrane po 3 procesy, dla których dwukrotnie powtórzono granulację przy danych parametrach fizykochemicznych i składzie mieszanek.

WYNIKI BADAŃ

Badanie granulacji dolomitu z dodatkiem azotanu(V) amonu

Przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania dodatku azotanu(V) amonu jako potencjalnego lepiszcza podczas granulacji mączki dolomitowej. Przygotowano układy zawierające dolomit i azotan amonu o różnej zawartości procentowej, następnie mieszanki poddano granulacji przy użyciu wody jako cieczy aglomerującej. Dla wybranych prób charakteryzujących się najlepszymi parametrami wytrzymałościowymi wykonano powtórzenie procesu granulacji. Testy granulacji dolomitu z dodatkiem azotanu amonu prowadzono według poniższych założeń:

- ilość dodatku nawozowego: 5% wag., 10% wag., 25% wag. NH_4NO_3 w mieszance,
- czas granulacji: 5 min, 10 min, 15 min,
- ilość cieczy aglomerującej: 10, 20, 30 natrysków.

Granulacja dolomitu z azotanem(V) amonu w formie stałej w obecności wody jako cieczy zwilżającej nie przyniosła zadowalającego efektu. Mieszanka surowców ulegała szybkiemu przemoczeniu na talerzu granulatora, co prowadziło do powstawania mokrej pulpy. W wyniku procesu powstawały głównie

frakcje podziarna (poniżej 0,5 mm) oraz frakcje o dużych średnicach (powyżej 5,0 mm), z pominięciem frakcji pośrednich. Zaobserwowano wzrost wytrzymałości mechanicznej granul wraz ze wzrostem zawartości procentowej azotanu amonu w mieszankach. Granule uzyskane z formulacji zawierających 25% wag. dodatku cechowały się większą odpornością na zgniatanie (rzędu 11–18 N) w porównaniu z formulacją o niższych zawartościach procentowych dodatku. Masa dolomitu z azotanem amonu, która nie uległa zgranulowaniu podczas suszenia, ulegała spieczeniu w trudno odchodzący spiek na powierzchni szalki suszącej. Zastosowanie azotanu(V) amonu w ilości 5% wag. w mieszankach z mączką dolomitową nie pozwoliło na uzyskanie satysfakcjonujących efektów bez względu na czas prowadzenia procesu, ilość oraz częstotliwość podawania wody. Na podstawie przeprowadzonych testów wybrano trzy granulaty cechujące się najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi o następującym składzie i parametrach granulacji:

- 15% wag. azotanu amonu, 20 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 10 min (próbka 15AN/20/10),
- 25% wag. azotanu amonu, 20 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 10 min (próbka 25AN/20/10),
- 25% wag. azotanu amonu, 30 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 5 min (próbka 25AN/30/5).

Wybrane procesy granulacji powtórzono trzykrotnie, a następnie wykonano analizę sitową otrzymanych granulatów oraz zmierzono wytrzymałość mechaniczną na zgniatanie. Wyniki przedstawiono w tabeli 1 i 2.

Głównymi frakcjami otrzymanymi w wyniku granulowania dolomitu z 15-procentowym dodatkiem azotanu amonu przy użyciu wody jako cieczy wiążącej w ilości 20 natrysków w czasie 10 min była frakcja podziarna (poniżej 0,5 mm), frakcja z przedziału 0,5–1,0 mm oraz frakcja o średnicy granul powyżej 5,0 mm. Zastosowanie powyższych parametrów granulacji dla mieszanki zawierającej 25% wag. dolomitu przyczyniło się do wzrostu ilości frakcji o dużych średnicach (powyżej 5,0 mm). Zwiększenie częstotliwości natrysków cieczy aglomerującej w krótszym czasie prowadzenia procesu granulacji dla mieszaniny o powyższym składzie spowodowało zwiększenie udziału frakcji powyżej 5,0 mm do ponad 70% i zmniejszenie udziału podziarna poniżej 10% wag. granulatu.

Tabela 1. Zestawienie uśrednionych udziałów poszczególnych frakcji uziarnienia w produkcie granulacji dolomitu i azotanu amonu o różnej zawartości procentowej dodatku i parametrach granulacji dla trzech wybranych próbek: 15AN/20/10, 25AN/20/10 oraz 25AN/30/5.

Frakcja	Udział poszczególnych frakcji [% wag.]		
	nazwa próbki		
	15AN/20/10	25AN/20/10	25AN/30/5
Frakcja < 0,5 mm	33,91	11,35	6,27
Sito 0,5 mm	24,42	13,85	8,88
Sito 1,0 mm	11,22	9,52	8,04
Sito 2,0 mm	2,47	2,17	1,52
Sito 2,5 mm	2,55	1,74	0,82
Sito 3,15 mm	3,29	2,53	1,67
Sito 4,0 mm	3,57	3,17	2,06
Sito 5,0 mm	18,60	55,66	70,73

Tabela 2. Zestawienie uśrednionych wyników badań wytrzymałości mechanicznej granulatów próbek zawierających dolomit i azotan amonu dla trzech wybranych próbek: 15AN/20/10, 25AN/20/10 oraz 25AN/30/5

Parametr	Nazwa próbki		
	15AN/20/10	25AN/20/10	25AN/30/5
Siła [N]	11,55	11,71	15,12
Średnica granul [mm]	4,17	4,32	4,23

Wzrost ilości azotanu amonu w próbce pozytywnie wpływa na przebieg procesu granulacji, ułatwia tworzenie się granul o większej wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie. Skrócenie czasu prowadzenia procesu oraz zwiększenie częstotliwości podawania cieczy aglomerującej również korzystnie wpływa na granulację mieszanek i jakość otrzymywanych produktów.

Badanie granulacji dolomitu z mocznikiem

Przeprowadzono granulację dolomitu z dodatkiem mocznika w warunkach laboratoryjnych w celu sprawdzenia wpływu dodatku na przebieg procesu granulacji oraz właściwości powstającego produktu. Przygotowano układy zawierające różną zawartość procentową mocznika, a następnie wykonano granulację mieszanek w granulatorze talerzowym, stosując wodę jako ciecz aglomerującą. Testy granulacji prowadzono według poniższych założeń:

- ilość dodatku: 5% wag., 15% wag., 25% wag. mocznika w układach z dolomitem,
- czas granulacji: 5 min, 10 min, 15 min,
- ilość cieczy aglomerującej: 10, 20, 30 natrysków.

Granulacja dolomitu w obecności mocznika i przy użyciu wody nie przyniosła zadowalających efektów. Dodatek mocznika powodował szybsze zawilgocenie masy na talerzu granulatora. Podczas granulacji nie uzyskiwano granulek, często powstawały pojedyncze sztuki o rozmiarach powyżej 5 mm. Wybrano trzy granulaty, które cechowały się dostatecznymi właściwościami mechanicznymi o poniższym składzie i parametrach granulacji:

- 25% wag. mocznika, 20 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 5 min (próbka 25U/20/5),
- 15% wag. mocznika, 30 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 5 min (próbka 15U/30/5),
- 25% wag. mocznika, 30 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 10 min (próbka 25U/30/10).

Wybrane procesy granulacji powtórzono 3-krotnie, a następnie wykonano analizę sitową otrzymanych granulatów oraz zmierzono ich wytrzymałość mechaniczną na zgniatanie. Wyniki przedstawiono w tabeli 3 i 4.

Tabela 3. Zestawienie uśrednionych udziałów poszczególnych frakcji uziarnienia w produkcie granulacji dolomitu i mocznika o różnej zawartości procentowej dodatku i parametrach granulacji dla dwóch wybranych próbek 25U/20/5 oraz 15U/30/5.

Frakcja	Udział poszczególnych frakcji [% wag.]	
	nazwa próbki	
	25U/20/5	15U/30/5
Frakcja <0,5 mm	85,83	83,87
Sito 0,5 mm	7,91	8,06
Sito 1,0 mm	1,68	1,58
Sito 2,0 mm	0,76	0,91
Sito 2,5 mm	0,62	0,56
Sito 3,15 mm	0,93	1,10
Sito 4,0 mm	0,63	0,88
Sito 5,0 mm	1,64	3,04

Tabela 4. Zestawienie uśrednionych wyników badań wytrzymałości mechanicznej granulatów próbek zawierających dolomit i mocznik dla dwóch wybranych próbek 25U/20/5 oraz 15U/30/5

Parametr	Nazwa próbki	
	25U/20/5	15U/30/5
Siła [N]	8,3	–
Średnica granul [mm]	3,92	–

Głównymi frakcjami uzyskanymi podczas granulacji mieszanin dolomitu z mocznikiem była frakcja podziarna, która stanowiła ponad 80% całkowitej masy otrzymanego granulatu.

Granulat otrzymany w procesie granulacji dolomitu z 25% wag. dodatkiem mocznika przy użyciu wody jako cieczy aglomerującej podawanej w ilości 30 natrysków w czasie 10 min (próbka 25U/30/10) nie uzyskał potwierdzenia powtarzalności rozkładu frakcji.

Badanie granulacji dolomitu z dodatkiem siedmiowodnego siarczanu magnezu

Kolejnym testowanym dodatkiem w badaniach granulacji dolomitu w warunkach laboratoryjnych był siedmiowodny siarczan magnezu, który stosowany był jako komponent mogący usprawniać przebieg procesu granulacji oraz poprawiać właściwości fizykochemiczne otrzymywanych granulatów. Przygotowano układy o różnym udziale procentowym dodatku i zmielonego dolomitu, a następnie surowce zgranulowano, stosując wodę jako ciecz aglomerującą. Granulacje układów dolomitu z siedmiowodnym siarczanem magnezu prowadzono zgodnie z poniższymi założeniami:

- ilość dodatku: 2% wag., 6% wag., 10% wag. siedmiowodnego siarczanu magnezu w przeliczeniu na sól bezwodną w mieszaninie,
- czas granulacji: 5 min, 10 min, 15 min,
- ilość cieczy aglomerującej: 20, 40, 60 natrysków.

Granulacja mączki dolomitowej z siarczanem magnezu przebiegała szybko. Surowiec ulegał aglomeracji od początku natryskiwania cieczą aglomerującą. Wraz ze wzrostem ilości dodawanej cieczy zwiększała się twardość uzyskiwanych granul, ale jednocześnie potęgował się problem związany z przeciążeniem masy będącej na talerzu granulatora. Na jakość otrzymanego produktu wpływało także stężenie siedmiowodnego siarczanu magnezu w granulowanych układach z dolomitem. Mieszaniny zawierające 10% wag. MS charakteryzowały się większą wytrzymałością mechaniczną w porównaniu z układami zawierającymi 2% wag. MS. Wzrost stężenia soli magnezu w mieszaninach powodował

Tabela 5. Zestawienie uśrednionych udziałów poszczególnych frakcji uziarnienia w produkcie granulacji dolomitu i siedmiowodnego siarczanu magnezu o różnej zawartości procentowej dodatku i parametrach granulacji dla trzech wybranych próbek: 10MS/40/5, 6MS/60/10 oraz 10MS/60/15

Frakcja	Udział poszczególnych frakcji [% wag.]		
	nazwa próbki		
	10MS/40/5	6MS/60/10	10MS/60/15
Frakcja <0,5 mm	29,12	20,85	9,02
Sito 0,5 mm	19,86	19,72	18,63
Sito 1,0 mm	11,73	11,78	18,42
Sito 2,0 mm	3,53	3,27	6,52
Sito 2,5 mm	4,51	3,82	4,76
Sito 3,15 mm	5,17	3,69	6,38
Sito 4,0 mm	5,18	3,62	5,44
Sito 5,0 mm	20,91	33,31	30,89

Tabela 6. Zestawienie uśrednionych wyników badań wytrzymałości mechanicznej granulatów próbek zawierających dolomit i siedmiowodny siarczan magnezu o różnej zawartości procentowej dla trzech wybranych próbek: 10MS/40/5, 6MS/60/10 oraz 10MS/60/15

Parametr	Nazwa próbki		
	10MS/40/5	6MS/60/10	10MS/60/15
Siła [N]	12,6	18,1	24,3
Średnica granul [mm]	4,54	4,96	4,29

powstawanie bardziej nieregularnych granulatów. Pozostałość mieszaniny, która nie uległa aglomeracji podczas suszenia, tworzyła zwarty spiek, który silnie przywierał do podłoża szklanej szalki.

Na podstawie przeprowadzonych testów granulacji dolomitu z dodatkiem soli magnezu wybrano trzy granulaty charakteryzujące się dostatecznymi parametrami fizykochemicznymi o poniższym składzie i parametrach granulacji:

- 10% wag. siedmiowodnego siarczanu magnezu, 40 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 5 min (próbka 10MS/40/5),
- 6% wag. siedmiowodnego siarczanu magnezu, 60 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 10 min (próbka 6MS/60/10),
- 10% wag. siedmiowodnego siarczanu magnezu, 60 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 15 min (próbka 10MS/60/15).

Wybrane procesy wykonano trzykrotnie, a następnie przeprowadzono analizę sitową dla uzyskanych granulatów oraz zbadano ich wytrzymałość mechaniczną na ściskanie. Wyniki zestawiono w tabeli 5 i 6.

Badanie granulacji dolomitu z dodatkiem półwodnego siarczanu wapnia

Kolejnym testowanym dodatkiem w badaniach granulacji dolomitu w skali laboratoryjnej był półwodny siarczan wapnia. W celu sprawdzenia wpływu gipsu na granulowanie dolomitu przygotowano układy o różnej zawartości procentowej dodatku. Mieszaniny granulowano, stosując jako ciecz aglomerującą wodę. Testy granulacji dolomitu z półwodnym siarczanem wapnia przeprowadzono zgodnie z poniższymi założeniami:

- ilość dodatku: 2% wag., 6% wag., 10% wag. półwodnego siarczanu wapnia,
- czas granulacji: 5 min, 10 min, 15 min,
- ilość cieczy aglomerującej: 20, 40, 60 natrysków.

Dodatek gipsu do dolomitu pozwalał na uzyskanie bardzo ładnych wizualnie granulatów, które miały jednolite średnice. Charakteryzowały się one niestety niewielką wytrzymałością mechaniczną.

Tabela 7. Zestawienie uśrednionych udziałów poszczególnych frakcji uziarnienia w produkcie granulacji dolomitu i półwodnego siarczanu wapnia o różnej zawartości procentowej dodatku i parametrach granulacji dla trzech wybranych próbek: 6G/40/10, 10G/40/5 oraz 10G/40/10

Frakcja	Udział poszczególnych frakcji [% wag.]		
	nazwa próbki		
	6G/40/10	10G/40/5	10G/40/10
Frakcja <0,5 mm	67,93	58,37	18,26
Sito 0,5 mm	2,61	5,49	3,62
Sito 1,0 mm	1,81	5,22	5,19
Sito 2,0 mm	2,11	4,23	1,01
Sito 2,5 mm	0,34	3,62	9,13
Sito 3,15 mm	6,08	8,19	17,11
Sito 4,0 mm	7,14	4,92	23,64
Sito 5,0 mm	11,97	9,96	12,03

Tabela 8. Zestawienie uśrednionych wyników badań wytrzymałości mechanicznej granulatów próbek zawierających dolomit i półwodny siarczan wapnia dla trzech wybranych próbek: 6G/40/10, 10G/40/5 oraz 10G/40/10.

Parametr	Nazwa próbki		
	6G/40/10	10G/40/5	10G/40/10
Siła [N]	–	–	11,0
Średnica granul [mm]	–	–	4,23

W większości przypadków na tyle niską, że niemożliwe było przeprowadzenie analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej na zgniatanie.

Na podstawie przeprowadzonych testów granulacji dolomitu z dodatkiem półwodnego siarczanu wapnia wybrano trzy granulaty charakteryzujące się dostatecznymi parametrami fizykochemicznymi o poniższym składzie i parametrach granulacji:

- 6% wag. półwodnego siarczanu wapnia, 40 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 10 min (próbka 6G/40/10),
- 10% wag. półwodnego siarczanu wapnia, 40 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 5 min (próbka 10G/40/5),
- 10% wag. półwodnego siarczanu wapnia, 40 natrysków cieczy aglomerującej w czasie 10 min (próbka 10G/40/10).

Wpływ na średnicę granul końcowego produktu miała zawartość procentowa gipsu w mieszankach z dolomitem oraz czas granulacji. Układy o większej zawartości dodatku charakteryzowały się większymi średnicami uzyskiwanych granul. Próbkę, które granulowano krócej, cechowały się mniejszymi średnicami. Zestawienie wyników analizy sitowej oraz badania wytrzymałości mechanicznej granul na zgniatanie przedstawiono w tabelach 7 i 8.

WNIOSKI

Celem badań było przeprowadzenie wstępnych testów granulacji mączki dolomitowej z dodatkami. Sprawdzone różne warianty składów przy zastosowaniu różnych konfiguracji parametrów procesu granulacji, tak aby proces przebiegał sprawnie, a otrzymany produkt charakteryzował się odpowiednimi właściwościami fizykochemicznymi (odpowiednią wytrzymałością i uziarnieniem).

Granulaty zawierające dolomit i azotan amonu cechowały się powstawaniem dużych, nieregularnych aglomeratów o niskiej wytrzymałości. Proces granulacji z użyciem wody zachodzi szybko, a mieszanina ulega przemoczeniu w bardzo krótkim czasie. Zastosowanie dodatku do granulacji wymaga wprowadzenia do układu dodatku, który pozwoli na „osuszenie” mieszaniny.

Granulacja mieszanek na bazie dolomitu z dodatkiem mocznika i wody jako cieczy aglomerującej skutkowała wytwarzaniem nieregularnych granulatów o dużym rozmiarze, cechujących się bardzo niską wytrzymałością mechaniczną na ściskanie. Mimo pozytywnego przeprowadzenia analizy sitowej wyselekcjonowane granule do badań wytrzymałości na zgniatanie w większości nie charakteryzowały się jakąkolwiek wytrzymałością mechaniczną. Granule pękały i ulegały zniszczeniu podczas prób umieszczenia ich w szczękach twardościomierza. Zastosowanie mocznika podobnie jak w przypadku dodatku azotanu amonu powodowało szybkie zawilgocenie masy na talerzu granulatora. W trakcie suszenia niezgranulowana masa dolomitu i mocznika ulegała delikatnemu spieczoniu na szklanej szalce, na tyle słabemu, że możliwe było rozkruszenie masy w rękach.

Zastosowanie siedmiowodnego siarczanu magnezu jako dodatku usprawniającego przebieg procesu granulacji i poprawiającego właściwości fizykochemiczne otrzymanych granulatów zwiększało znacząco ich wytrzymałość mechaniczną. Granulat charakteryzował się stosunkowo wysoką wytrzymałością na ściskanie, najwyższą ze wszystkich badanych układów. Wytrzymałość mechaniczna pojedynczych granul osiągała nawet 60 N. Mączka dolomitowa z siedmiowodnym siarczanem magnezu granulowała się szybko, a aglomerację surowców obserwowano od razu po rozpoczęciu natryskiwania mieszaniny cieczą zwilżającą. Powstawały nieregularne granulaty z niewielkim udziałem procentowym bardzo drobnej frakcji podziarna. Zastosowanie tego typu dodatku podczas granulacji dolomitu wspomaga proces granulacji i zwiększa ogólną wytrzymałość mechaniczną granul.

Mieszanki zawierające dodatek półwodnego siarczanu wapnia cechowały się największą regularnością wielkości i kształtu otrzymanych granulek z małym udziałem frakcji podziarna. Pomimo wysokich walorów wizualnych produktu wykazywał on bardzo niską wytrzymałość na ściskanie. Wzrost zawartości procentowej gipsu w mieszankach z dolomitem powodował powstawanie granulatów o zwiększonym udziale frakcji o większych średnicach. Dodatek gipsu powodował wysuszenie masy dolomitowej, co skutkowało koniecznością stosowania większej ilości cieczy aglomerującej.

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

LITERATURA

- [1] Shaaban M., Penq Q., Hu R., Wu Y., Lin S. i in. Dolomite application to acidic soils: a promising option for mitigating N₂O emissions. *Environ Sci. Pollut. Res.* 2015, 22, 1–10.
- [2] Ondrasek G., Kranjčec F., Filipović L., Filipović V., Bubalo Kovačić M. i in. Biomass bottom ash & dolomite similarly ameliorate an acidic low-nutrient soil, improve phytonutrition and growth, but increase Cd accumulation in radish. *Sci. Total Environ.* 2021, 753.
- [3] Lasota J., Kempf M., Kempf P., Błońska E. Effect of dolomite fertilization on nutritional status of seedlings and soil properties in forest nursery. *Soil Sci. Ann.* 2021, 72(1).
- [4] Kozioł K., Żak K., Sterkowicz H., Biskupski A. Wpływ rodzaju i składu chemicznego mineralnych wypełniaczy węglanowych na jakość nawozów saletranych. X Ogólnopolskie Sympozjum GRANULACJA 2015 Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatów do granulacji, 2015.
- [5] Feliks J. Badanie procesu granulowania dolomitów i wapieni w granulatorze wibracyjnym. X Ogólnopolskie Sympozjum GRANULACJA 2015 Stan techniki oraz nowe zastosowania procesów i aparatów do granulacji, 2015.
- [6] PN-EN 1235:1999. Nawozy stałe – Badanie uziarnienia metodą sitową.

BADANIA STOPNIA SKOMPLEKSOWANIA JONÓW MANGANU(II) PRZEZ ZWIĄZKI FOSFOROORGANICZNE

Ewelina KLEM-MARCINIAK¹, Marta HUCULAK-MĄCZKA, Józef HOFFMANN

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

WSTĘP

Rodzaj mikroskładników i ich stężenie w glebie jest zróżnicowane i związane z rodzajem skał macierzystych będących ich pierwotnym źródłem. Zawartość składników odżywczych odzwierciedla skład skał występujących na danym terenie [1, 2].

Konieczność dostarczania roślinom mikroelementów spowodowała rozwój przemysłu nawozowego. Mikroskładniki aplikowane są w postaci soli nieorganicznych jako dodatek do stałych nawozów makroskładnikowych oraz do nawozów płynnych w postaci szkliw i w formie skompleksowanej lub schelatowanej. Zastosowanie soli nieorganicznych powoduje, że mikroskładniki są przyswajane przez rośliny jedynie w wąskim zakresie pH oraz należy je stosować w dużym nadmiarze. Stopień wykorzystania przez roślinę składników odżywczych pochodzących z nawozów jest różny i zależy od wielu czynników, jak: gatunek rośliny, jej wiek, właściwości roztworu glebowego, czyli zawartości próchnicy, części ilastych oraz składników odżywczych, od wilgotności oraz innych czynników zewnętrznych. Dawki, sposób aplikacji oraz rodzaj mikronawozu muszą być dostosowane do zapotrzebowania roślin. Nawozy zawierające mikroelementy mogą być stosowane donasiennie, dolistnie oraz doglebowo [1–5].

Słowo chelat pochodzi od greckiego *chela*, co oznacza kleszcze. Chelat to związek „kleszczowy”, który w swojej strukturze zawiera jon centralny – jon metalu, połączony z ligandem polidentnym (wielofunkcyjnym, wielokleszczowym). Ligand wielokleszczowy zawiera dwa lub więcej atomów, które mają wolną parę elektronową. Pomiędzy chelatorem a jonem centralnym powstają wiązania koordynacyjne, w wyniku czego powstaje chelat. W przypadku wiązań pomiędzy chelatorem a kilkoma jonami tworzą się mostki ligandowe. Powstawanie produktów jest przykładem kwasowo-zasadowych reakcji Lewisa. Szczególną trwałością cechują się chelaty zawierające w swej strukturze pierścienie pięcio- i sześciocłonowe [6–8].

Substancje o charakterze kompleksującym produkowane są na dużą skalę. Do najbardziej znanych należą aminopolikarboksylany, hydroksykarboksylany i fosfoniany itp. W wielu gałęziach przemysłu stosuje się związki z grupy pochodnych kwasów aminopolikarboksylowych (APCA). Kleszczowa struktura chelatów powoduje, że stabilizują one jony mikroelementowe w szerokim zakresie pH oraz w efektywny sposób uzupełniają niedobory [8, 9].

Zarówno chelaty, jak i kompleksy mikroelementowe mogą być produkowane na bazie syntetycznych oraz naturalnych ligandów. Do chelatorów naturalnych zaliczane są kwasy ligninosulfonowe (chelaty typu LS), które są produktem ubocznym w produkcji celulozy, lub garbniki sulfonowe pochodzące z kory drzew (chelaty typu GS). Kompleksy z jonami metali tworzą także inne substancje pochodzenia naturalnego, takie jak: aminokwasy, kwasy humusowe, cytryniany czy glukoniany. Naturalne kompleksy są mniej stabilne niż chelaty syntetyczne i często ulegają reakcjom wymiany metalu bądź liganda oraz adsorpcji w fazie stałej gleby. Są mniej efektywne niż związki syntetyczne, dlatego zaleca się ich stosowanie dolistnie oraz w uprawach bezglebowych. Najczęściej stosowane nawozowe chelaty syntetyczne należą do grupy związków aminopolikarboksylowych. Na glebach zasadowych obecność węglanów i wodorowęglanów powoduje, że aniony te wypierają z chelatu ligand, tworząc nierozpuszczalne, nieprzyswajalne przez rośliny związki. Na glebach wapiennych kation mikroelementu może

zostać wyparty przez jon wapnia. Uwolnione jony mogą utworzyć nierozpuszczalne wodorotlenki. Chelatory o dużych wartościach stałych trwałości nie ulegają takim reakcjom. Rozporządzenie (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. [9] w sprawie nawozów zalegalizowało nawozowe chelatory pochodzenia syntetycznego oraz substancje kompleksujące pochodzenia naturalnego [9] (tabela 1).

Tabela 1. Chelatory stosowane w przemyśle nawozowym

Kwasy lub ich sole sodowe, potasowe bądź amonowe	Skrót	Wzór sumaryczny
Kwas etylenodiaminotetraoctowy	EDTA	$C_{10}H_{16}O_8N_2$
Kwas 2- hydroksyetyloetylenodiaminotrioctowy	HEEDTA	$C_{10}H_{18}O_7N_2$
Kwas dietylenotriaminopentaoctowy	DTPA	$C_{14}H_{25}O_{10}N_5$
Kwas etylenodiamino- <i>N,N'</i> -di[(<i>orto</i> -hydroksyfenylo)octowy]	[<i>o,o</i>] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
Kwas etylenodiamino- <i>N</i> -[(<i>orto</i> -hydroksyfenylo)octowy]- <i>N'</i> -[(<i>para</i> -hydroksyfenylo)octowy]	[<i>o,p</i>] EDDHA	$C_{18}H_{20}O_6N_2$
Kwas etylenodiamino- <i>N,N'</i> -di[(<i>orto</i> -hydroksy-metylofenylo)octowy]	[<i>o,o</i>] EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
Kwas etylenodiamino- <i>N</i> -[(<i>orto</i> -hydroksy-metylofenylo)octowy]- <i>N'</i> -[(<i>para</i> -hydroksy-metylofenylo)octowy]	[<i>o,p</i>] EDDHMA	$C_{20}H_{24}O_6N_2$
Kwas etylenodiamino- <i>N,N'</i> -di[(5-karboksy-2-hydroksyfenylo)octowy]	EDDCHA	$C_{20}H_{20}O_{10}N_2$
Kwas etylenodiamino- <i>N,N'</i> -di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] oraz produkty jego kondensacji	EDDHSA	$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2 + n \cdot (C_{12}H_{14}O_8N_2S)$
Kwas iminodibursztynowy	IDHA	$C_8H_{11}O_8N$
Kwas <i>N,N'</i> -di(2-hydroksybenzylo)-etylenodiamino- <i>N,N'</i> -dioctowy	HBED	$C_{20}H_{24}N_2O_6$

Substancje syntetyczne o właściwościach chelatujących należą do grupy związków aminopolikarboksylowych. Związki te tworzą stabilne chelaty z jonami mikroelementów w stosunku molowym równym 1 : 1, są dobrze rozpuszczalne w wodzie, mają wysokie stałe trwałości (logK od 22 do 41), jednak po uwolnieniu jonu centralnego nadal są aktywne w roztworze glebowym [10–13].

Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) tworzy stabilne rozpuszczalne w wodzie kompleksy z metalami. Synteza EDTA została opatentowana w Niemczech w 1935 r. przez Münza. W 1939 r. EDTA został po raz pierwszy wyprodukowany na skalę przemysłową. Najczęściej oferowanym produktem handlowym jest sól sodowa kwasu etylenodiaminotetraoctowego. Na świecie sprzedawany jest w ramach 30 różnych znaków towarowych. Zapotrzebowanie na ten chelator ciągle wzrasta. Znajduje zastosowanie w wyrobach wykorzystywanych w gospodarstwie domowym oraz wielu gałęziach przemysłu. 33% światowej produkcji EDTA wiąże się z jego wykorzystaniem w produkcji detergentów i środków czyszczących, 18% z oczyszczaniem wody, 13% z przemysłem celulozowo-papierniczym, gdzie chelatory stosowane są do wiązania jonów żelaza(III), miedzi(II) oraz manganu(II) w procesie bielenia papieru. EDTA wykorzystuje się również w przemyśle fotograficznym (5%), oczyszczaniu metali (5%), w przemyśle kosmetycznym, spożywczym oraz farmaceutycznym (5%), w produkcji nawozów mikroelementowych (4%), tekstyliów (4%) i barwników (3%) [14–16].

Najczęściej EDTA stosuje się jako roztwór. Łatwo przenika do ścieków i przedostaje się do środowiska. Komplekson ten cechuje się bardzo niską biodegradacją w warunkach naturalnych. Sól sodowa EDTA praktycznie nie zostaje usunięta w procesie oczyszczania wody. Wysoki stopień rozkładu uzyskiwano tylko w oczyszczalniach ścieków, w których stosowano chemiczne wytrącanie fosforanów. Nawet po latach wysokie stężenie tego związku obserwuje się w wodach gruntowych, jeziorach, rzekach i wodzie pitnej. Toksyczny wpływ na środowisko występuje ze względu na zdolność EDTA do zwiększenia biodostępności i fitotoksyczności metali ciężkich oraz pierwiastków radioaktywnych. Gdy w ściekach znajdują się jony metali ciężkich oraz chelatory, takie jak EDTA, NTA, cytryniany czy winiany, typowo-

we metody wytrącania chemicznego mogą okazać się nieskuteczne. Większość jonów metali tworzy kompleksy stabilne w szerokim zakresie pH. Zwiększone wykorzystanie EDTA w rolnictwie nastąpiło ze względu na wzrost przyswajalności schelatowanych mikroelementów przez rośliny. Występuje tutaj także niekorzystne zjawisko wiązania przez chelator jonów metali ciężkich, które w sprzyjających warunkach mogą przemieszczać się w łańcuchu pokarmowym roślina–człowiek. Około 10% cząsteczki EDTA stanowi biodostępny azot. Przyczynia się to do rozpuszczania fosforanów wapnia i żelaza, stwarzając korzystne warunki do rozwoju i wzrostu mikroglonów, a w konsekwencji powoduje eutrofizację wód. Wysokie stężenie EDTA w środowisku zaburza najważniejszą funkcję gleby, jaką jest stworzenie bariery dla ksenobiotyków oraz metali ciężkich. Po ukazaniu się badań świadczących o niekorzystnym wpływie EDTA na środowisko zastąpiono ten chelator w kosmetykach i innych produktach konsumentskich biodegradowalnymi ligandami, takimi jak NTA, EDDS oraz IDHA [17–20].

Przy produkcji nawozów na bazie chelatów najważniejszym parametrem jest stopień skompleksowania mikroskładników, który powinien wynosić co najmniej 80% deklarowanej rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroelementu [9, 20–22].

Aktualnym problemem badawczym jest poszukiwanie nowych związków, które będą miały właściwości chelatujące, będą rozpuszczalne w wodzie oraz pozwolą w efektywny sposób dostarczyć roślinie mikroskładniki na glebach o różnym odczynie. Istotne jest, by związki te były biodegradowalne, a stopień skompleksowania jonów mikroelementowych wynosił minimum 80% całkowitej rozpuszczalnej w wodzie ilości jonów metalu. Chelatory APCA charakteryzują się niewielką ekotoksycznością, ale ich nadmierna ilość w środowisku może mieć negatywne skutki. Istotny jest stopień rozkładu związków chelatujących oraz chelatów w warunkach naturalnych. Właściwości kompleksotwórcze tych substancji skutkują utworzeniem chelatów z jonami metali ciężkich. Dobra rozpuszczalność w wodzie oraz niski stopień biodegradacji wpłynęły na obecność kompleksonów pochodzenia antropogenicznego w wodach powierzchniowych i ściekach. Rosną obawy związane z pośrednimi lub bezpośrednimi skutkami obecności chelatorów w środowisku naturalnym, takimi jak:

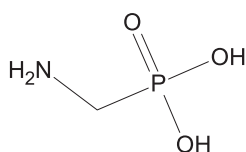
- remobilizacja jonów metali ciężkich zaabsorbowanych w osadach,
- solubilizacja radioaktywnych jonów metali i zwiększenie ich oddziaływania na środowisko,
- eutrofizacja wód,
- kompleksy metal–ligand mogą zwiększyć biodostępność metali ciężkich (kompleks Cd-EDTA jest bardziej toksyczny niż wolny jon tego metalu) [23–26].

Alternatywą dla stosowania związków aminopolikarboksylowych mogą stać się komponenty należące do grupy związków fosfonowych. Konieczne jest jednak przeprowadzenie serii badań związanych ze stopniem skompleksowania jonów mikroelementowych oraz badań rolniczych dotyczących ewentualnej efektywności takich chelatów.

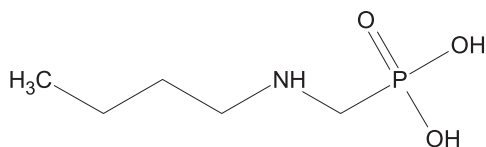
Celem badań było określenie stopnia skompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne: kwas aminometylofosfonowy (AMPA) i kwas 2-aminoetylofosfonowy (ciliatyna) oraz ich *N*-podstawionych pochodnych w środowisku wodnym metodą woltamperometrii pulsowej różnicowej (ang. *differential pulse polarography*, DPP). Określenie stopnia skompleksowania pozwoli określić możliwość zastosowania takich związków w przemyśle nawozowym jako chelatory.

METODYKA BADAŃ

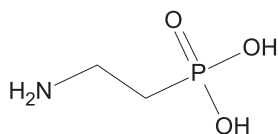
Wyznaczono stopień skompleksowania jonów Mn^{2+} przez związki fosforoorganiczne oraz aminopolikarboksylowe, które są wykorzystywane w produkcji nawozów mikroelementowych. Analizę wykonano dla związków zsyntezowanych w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału



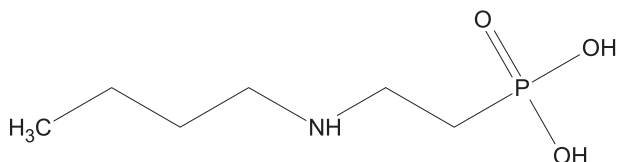
Ryc. 1. Wzór strukturalny kwasu aminometylofosfonowego (AMPA)



Ryc. 2. Wzór strukturalny *N*-podstawionych pochodnych kwasu aminometylofosfonowego – kwas butyloaminometylofosfonowy



Ryc. 3. Wzór strukturalny kwasu 2-aminoetylofosfonowego (ciliatyna)



Ryc. 4. Wzór strukturalny *N*-podstawionych pochodnych kwasu 2-aminoetylofosfonowego – kwas 2-butyloaminoetylofosfonowy

Chemicznego Politechniki Wrocławskiej: kwasu aminometylofosfonowego (AMPA) oraz jego analogu kwasu butyloaminometylofosfonowego, a także dla kwasu 2-aminoetylofosfonowego (ciliatyna) oraz jego analogu kwasu 2-butyloaminoetylofosfonowego (ryc. 1–4).

W celach porównawczych stopień skompleksowania wyznaczono również dla związków aminopoli-karboksylowych stosowanych w przemyśle nawozowym. Badania wykonano dla związków zsytezo-wanych w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej: soli sodowej kwasu etylenodiamino-*N,N'*-di[(2-hydroksyfenylo)octowego] oraz soli so-dowej kwasu etylenodiamino-*N,N'*-di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowego], a także dla produktów handlowych: 35% wag. wodnego roztworu EDTA, HBED·HCl oraz 33% wag. wodnego roztworu soli sodowej IDHA. Wybór tych komponentów związany był z ich właściwościami. EDTA jest powszechnie stosowaną substancją w wielu gałęziach przemysłu, IDHA i HBED znajdują się w wykazie zatwierdzo-nych czynników chelatujących rozporządzenia dotyczącego nawozów. Nadal prowadzone są badania związane z ich właściwościami. IDHA jest substancją biodegradowalną, a HBED tworzy stabilne chelaty. Związki należące do APCA reagują z jonami metali w stosunku molowym 1 : 1 i taki stosunek zastoso-wano przy wykonywaniu badań.

Zdolności kompleksotwórcze ligandów zależą od odczynu środowiska. Analizy wykonano przy pH równym 6,5, które ustalono z wykorzystaniem 0,1-molowych roztworów HCl i NaOH. Oznaczenia wykonano w środowisku elektrolitu podstawowego, którym był 0,1-molowy KCl stosowany do ozna-czenia jonów Mn^{2+} .

Stopień skompleksowania wyznaczono, wykorzystując voltamperometrię pulsową różnicową (DPV). Jest to technika elektroanalityczna polegająca na pomiarze zależności między natężeniem płynącego

prądu przez elektrodę stacjonarną wskaźnikową a potencjałem tej elektrody. Metoda woltamperometryczna jest jedną z najczulszych metod analitycznych pozwalających określić stężenie jonów metali w ilościach śladowych. Umożliwia pomiar jednocześnie kilku jonów oraz pozwala rozróżnić stopień utlenienia metalu.

Badania wykonano, wykorzystując aparat AUTOLAB PGSTAT 12 z oprogramowaniem GPES. Zastosowano elektrodę rtęciową (663 VA Stand) pracującą w trybie SMDE (*ang. static mercury drop electrode*). Elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrowa, a pomocniczą elektroda z włókna szklanego. Powierzchnia kropli rtęci w przybliżeniu wynosiła 0,25 mm². Potencjał skokowy był równy 0,00495 V, a amplituda modulacji 0,00255 V przy czasie 0,05 s. Czas ustalania równowagi wynosił 5 s. Potencjał depozycji był równy –1,3 V przy czasie 60 s. Każdy pomiar powtarzano dwukrotnie. Stężenie metalu jest wprost proporcjonalne do wysokości sygnału natężenia prądu. Stopień skompleksowania został wyznaczony na podstawie różnicy stężenia jonu metalu i jonu metalu z dodatkiem czynnika chelatującego według wzoru:

$$\alpha = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \cdot 100\%$$

gdzie: α – stopień skompleksowania jonów [%], c_i – stężenie jonów po dodaniu chelatora [mol/dm³], c_0 – stężenie jonów metalu przed dodaniem chelatora [mol/dm³].

Każda analizowana próbka zawierała roztwory kationów mikroelementu (MnSO₄·H₂O), związku chelatującego, żelatyny, elektrolitu podstawowego lub roztwór nawozowy. Ustalono pH i tak przygotowany roztwór o objętości 25 cm³ umieszczono w naczynku elektrolitycznym. Zastosowano inertny gaz, czysty azot (prod. Messner) w celu usunięcia tlenu z układu. Tlen usuwano poprzez przepuszczenie czystego azotu za pomocą cienkiej kapilary przez analizowany roztwór. Odtlenowanie prowadzono przez 5 min. Następnie wykonano pomiar. Stężenie elektrolitu podstawowego w analizowanym roztworze wynosiło 0,1 mol/dm³, a stężenie jonów mikroelementów w analizowanym roztworze wynosiło 0,001 mol/dm³.

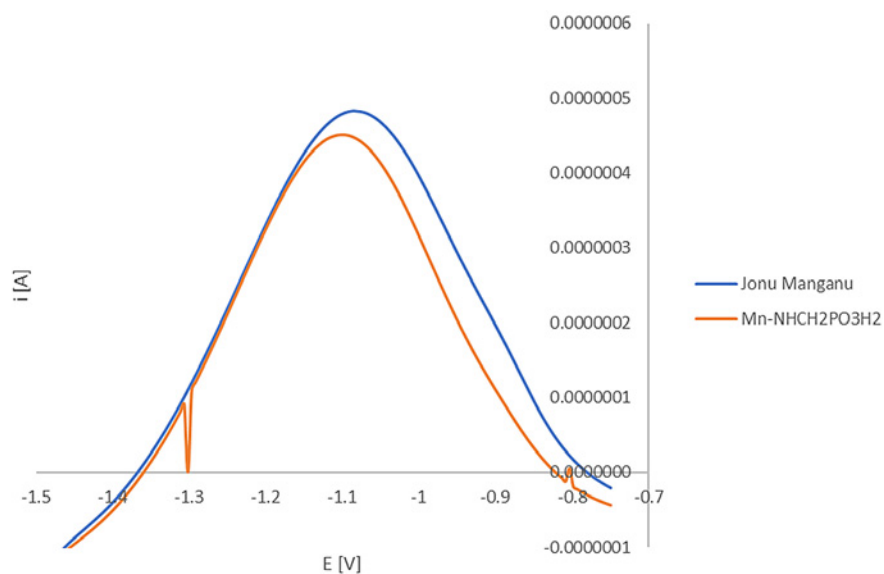
WYNIKI BADAŃ

Przy produkcji nawozów na bazie chelatów najważniejszy jest stopień skompleksowania mikroskładników, który powinien wynosić co najmniej 80% deklarowanej rozpuszczalnej w wodzie zawartości mikroelementu. Określenie właściwości kompleksujących chelatorów w środowisku wodnym jest konieczne ze względu na zastosowanie chelatu jako komponentu nawozów wieloskładnikowych. Stopień skompleksowania jonów mikroelementów przez chelatory wyznaczono, wykorzystując woltamperometrię pulsową różnicową (DPP).

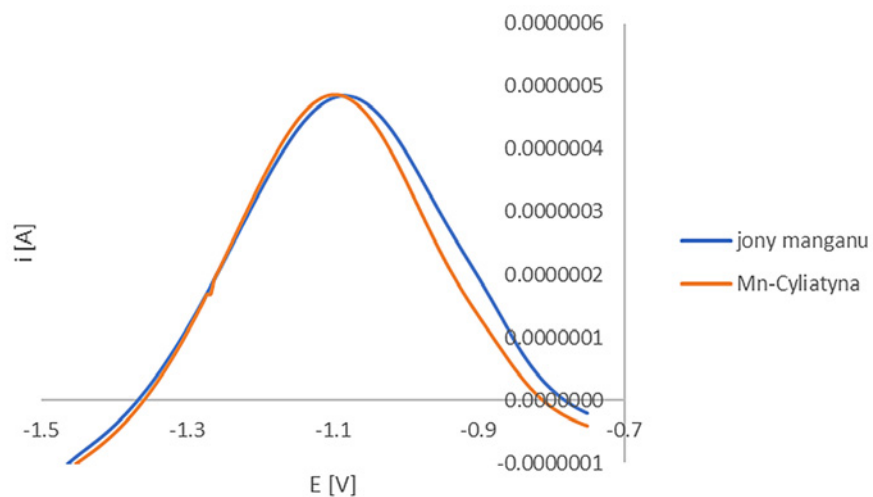
Na ryc. 5–8 przedstawiono woltamperogramy jonów manganu(II) oraz niezwiązanych jonów tego mikroelementu przed reakcją i po reakcji chelatacji ze związkami fosforoorganicznymi w środowisku elektrolitu podstawowego przy pH 6,5.

Wysokość pików jest wprost proporcjonalna do stężenia jonów tego mikroelementu. Różnice wysokości obu pików są niewielkie, co świadczy o tym, że reakcja chelatacji zaszła w niewielkim stopniu. Chelator wykorzystywany w przemyśle nawozowym powinien kompleksować jony mikroelementu w stopniu powyżej 80%.

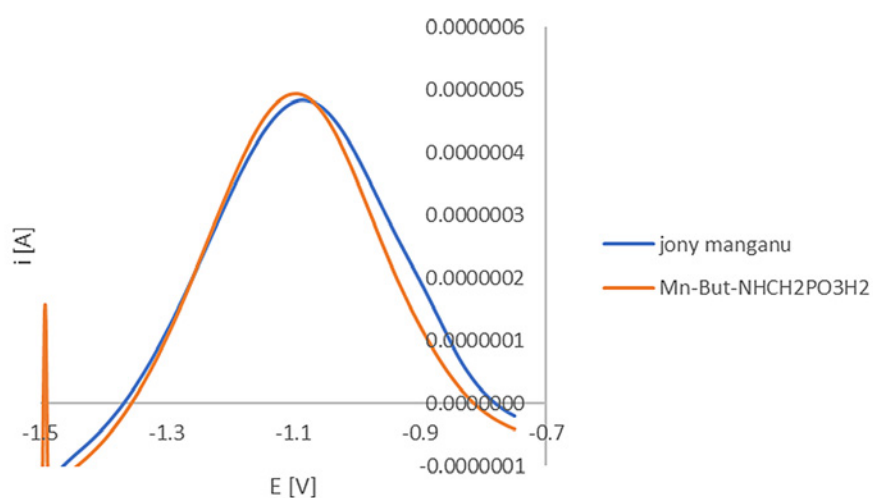
Obliczone wyniki stopnia skompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne oraz aminopolikarboksylowe w środowiskach wodnym przy pH równym 6,5 przedstawiono w tabeli 2 i 3.



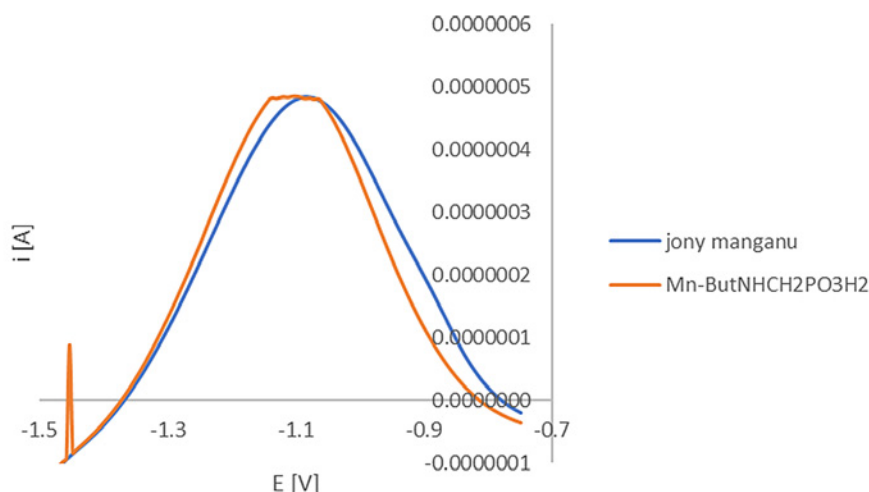
Ryc. 5. Woltamperogram niezwiązanych jonów manganu(II) i po reakcji chelatacji z kwasem aminometylofosfonowym



Ryc. 6. Woltamperogram niezwiązanych jonów manganu(II) i po reakcji chelatacji z kwasem butyloaminometylofosfonowy



Ryc. 7. Woltamperogram niezwiązanych jonów manganu(II) i po reakcji chelatacji z kwasem 2-aminoetylofosfonowym



Ryc. 8. Woltamperogram niezwiązanych jonów manganu(II) i po reakcji chelatacji z kwas 2-butyloaminoetylofosfonowy

Tabela 2. Stopień kompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne w środowisku wodnym przy pH 6,5

Chelator	Stopień kompleksowania jonów manganu(II)
Kwas aminometylofosfonowy (AMPA)	6,69%
Kwas butyloaminometylofosfonowy	≈0%
Kwas 2-aminoetylofosfonowy (ciliatyna)	≈0%
Kwas 2-butyloaminoetylofosfonowy	≈0%

Tabela 3. Stopień kompleksowania jonów manganu(II) przez związki aminopolikarboksylowe w środowisku wodnym przy pH 6,5

Chelator	Stopień kompleksowania jonów manganu(II)
Kwas etylenodiamino- <i>N,N'</i> -di[(2-hydroksyfenylo)octowy] (EDDHA)	94,99%
Kwas etylenodiamino- <i>N,N'</i> -di[(2-hydroksy-5-sulfofenylo)octowy] (EDDHSA)	85,89%
Kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA)	93,88%
Kwas <i>N,N'</i> -di(2-hydroksybenzylo)etylenodiamino- <i>N,N'</i> -dioctowy (HBED)	93,10%
Kwas iminodibursztynowy (IDHA)	86,86%

Stopień kompleksowania jonów manganu(II) przez związki fosforoorganiczne był bliski 0 we wszystkich analizowanych przypadkach. Przebadane związki nie mogą zostać wykorzystane jako chelatory w zastosowanych warunkach w przemyśle nawozowym.

Z dostępnych danych literaturowych wynika, że nie prowadzono wcześniej podobnych badań związanych z określeniem stopnia kompleksowania jonów mikroelementowych przez AMPA, kwas butyloaminometylofosfonowy, ciliatynę, kwas 2-butyloaminoetylofosfonowy. Dostępne są źródła literaturowe, które przedstawiają wartości stałych trwałości chelatów z tymi ligandami i jonami metali ciężkich. Takie związki cechują się niższymi wartościami stałych trwałości niż chelatory należące do grupy związków aminopolikarboksylowych. Wartości $\log K$ dla chelatu Al-AMPA wahają się w granicach 4,3–10,1 [27]. Wartości te są dużo niższe niż wartości stałych trwałości chelatów, które tworzą związki aminopolikarboksylowe. Dla chelatu Al-EDTA wartość $\log K$ wynosi 17,6 [28].

Związki należące do grupy związków aminopolikarboksylowych skompleksowały jony mikrośladnika w stopniu powyżej 80%. Stałe trwałości chelatów, w których ligandy należą do grupy związków aminopolikarboksylowych, są dużo wyższe niż w przypadku związków fosforoorganicznych. Na tej podstawie można stwierdzić, że chelaty te cechują się większą trwałością i stopień skompleksowania jonów mikroelementowych jest dużo wyższy niż w przypadku kompleksów powstałych z ligandami należącymi do związków fosforoorganicznych. Na uzyskane wyniki mają wpływ ilość oraz rodzaj grup funkcyjnych. Przebadane związki fosforoorganiczne mają jedną grupę aminową oraz jedną grupę fosfonową. Analizy woltamperometryczne wykonano dla związków aminopolikarboksylowych, które mają kilka grup karboksylowych, aminowych, a w przypadku EDDHSA – grupy sulfonowe, EDDHA oraz HBED – grupy hydroksylowe. Taka liczba grup, które posiadają zdolności kompleksotwórcze, wpływa na powstanie oraz trwałość chelatów.

WNIOSKI

Jony manganu(II) nie zostały schelatowane przez kwas aminometylofosfonowy (AMPA) i kwas 2-aminoetylofosfonowy (CILIATYNA) oraz ich *N*-podstawione pochodne w wymaganym stopniu równym 80% całkowitej rozpuszczalnej w wodzie zawartości kationów, dlatego substancje te nie mogą zostać zastosowane jako chelatory tego mikroelementu w przemyśle nawozowym. Związki należące do grupy związków aminopolikarboksylowych skompleksowały jony manganu(II) w stopniu powyżej 80% w analizowanych układach. Takie warunki są odpowiednie do przeprowadzenia reakcji chelatacji jonów tego mikrośladnika.

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

LITERATURA

- [1] Gorlach E., Mazur T. Chemia rolna. Podstawy żywienia i zasady nawożenia roślin. Warszawa, Wydaw. PWN, 2001.
- [2] Grzebisz W. Nawożenie roślin uprawnych. Nawozy i systemy nawożenia. Poznań, Państwowe Wydaw. Rolnicze i Leśne, 2008.
- [3] Knepper T.P. Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. Anal. Chem. 2003, 22(10), 708–724.
- [4] Hoffmann J., Hoffmann K. Nawozy mikroelementowe. Przem. Chem. 2006, 85, 8-9, 827–830.
- [5] Finck A. Fertilizers and fertilization. Introduction and practical guide to crop fertilization. Weinheim, Verlag Chemie, 1982.
- [6] Cieślak-Golonka M., Starosta J., Wasielewski M. Wstęp do chemii koordynacyjnej. Warszawa, Wydaw. PWN, 2010.
- [7] Gylie O., Vengris T., Stončius A., Nivinskiene O. Decontamination of solutions containing EDTA using metallic iron. J. Hazard. Mater. 2008, 159, 446–451.
- [8] Juang R.S., Lin S.H., Wang T.Y. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong-acid ion exchange resin. Chemosphere. 2003, 53, 1221–1228.
- [9] Rozporządzenie (WE) nr 2019/1009 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, DzU UE 170/1.
- [10] Schmidt C.K., Brauch H. Impact of aminopolycarboxylates on aquatic organisms and eutrophication: Overview of available data. Environ. Toxic. 2004, 19(6), 620–637.

- [11] Oviedo C., Rodriguez J. EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. *Quim. Nova.* 2003, 26, 901–905.
- [12] Klem-Marciniak E., Hoffmann K., Hoffmann J. The aerobic biodegradation of EDDHA and EDDHSA in water under the static test conditions. *Desal Water Treat.* 2018, 134, 1–6.
- [13] Klem-Marciniak E., Hoffmann K., Hoffmann J., Porwoł M. Badania biodegradacji chelatorów nawozowych w środowisku wodnym w warunkach testu kinetycznego. *Przem. Chem.* 2017, 96(11), 2253–2255.
- [14] Kołodzyńska D. Chelating agents of a new generation as an alternative to conventional chelators for heavy metal ions removal from different waste water. *Desalination.* 2011, 17, 339–317.
- [15] Oviedo C., Rodriguez J. EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. *Quim. Nova.* 2003, 26, 901–905.
- [16] Mayfield L., Soderholm G., Norderyd O., Attström R. Root conditioning using EDTA gel as an adjunct to surgical therapy for the treatment of intraosseous periodontal defects. *J. Clin. Periodontol.* 1998, 25, 707–714.
- [17] Zhang H., Herman J.P., Bolon H., Zhang Z., Clark S. i in. Evidence the bacterial ABC-type transporter imports free EDTA for metabolism. *J. Bacteriol.* 2007, 189, 7991–7997.
- [18] Nortemann B. Total degradation of EDTA by mixed cultures and a bacterial isolate. *Appl. Environ. Microbiol.* 1992, 58, 671–676.
- [19] Nortemann B. Biodegradation of EDTA. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1991, 51, 751–759.
- [20] Lauff J.J., Steele D.B., Coogan L.A., Breitfeller L.A. Degradation of the ferric chelate of EDTA by a pure culture of an *Agrobacterium* sp. *Appl. Environ. Microbiol.* 1990, 56(11), 3346–3353.
- [21] Klem-Marciniak E. *Technologia mikroelementowych chelatów EDDHA i EDDHSA do celów nawozowych [rozprawa doktorska].* Wrocław, Politechnika Wrocławska, 2020.
- [22] Klem-Marciniak E., Huculak-Mączka M., Hoffmann J., Hoffmann K. Badania stopnia skompleksowania jonów cynku przez wybrane czynniki chelatujące. *Przem. Chem.* 2020, 99(8), 1218–1221.
- [23] Schmidt C.K., Brauch H. Impact of aminopolycarboxylates on aquatic organisms and eutrophication: overview of available data. *Environ. Toxicol.* 2004, 19(6), 620–637.
- [24] Bucheli-Witschel M., Egli T. Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids. *FEMS Microbiol. Rev.* 2001, 25, 69–106.
- [25] Knepper T.P., Werner A., Bogenschultz G. Degradation of synthetic chelating agents in surface and waste water by ion chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.* 2005, 1085, 240–246.
- [26] Evangelou M.W., Ebel M., Scheaffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere.* 2007, 68, 989–1003.
- [27] Hamada Y.Z., Harris W.R. Stability constants and multinuclear NMR measurements of phosphonic acid derivatives with aluminum in aqueous solutions. *Inorganica Chim. Acta.* 2006, 359, 1135–1146.
- [28] Tsang D.C., Lo I.M., Chan K.L. Modeling the transport of metals with rate-limited EDTA-promoted extraction and dissolution during EDTA-flushing of copper-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3660–3666.

ŚRODKI PRZECIWZBRYLAJĄCE DO NAWOZÓW AZOTOWYCH: WŁAŚCIWOŚCI, ZASTOSOWANIE ORAZ METODYKA BADAŃ

Szymon PENKALA, Aleksandra TYC, Jakub ZIELIŃSKI, Krystyna HOFFMANN

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

WSTĘP

Azot jest jednym z najważniejszych makroelementów, odgrywających kluczową rolę we wzroście roślin. Światowa konsumpcja tego składnika odżywczego wykazuje niemalże ciągły wzrost od 1979 r. Według prognoz The International Fertilizer Association (IFA) z 2017 r. na lata 2017–2021 konsumpcja azotu wzrastać będzie z szybkością 1,1%, osiągając wynik ok. 115 mln mg. Prognozowany przyrost jest mniejszy w porównaniu z latami 2006–2016, kiedy wynosił on 1,4% [1]. Światowy rynek nawozów zawierających azot zdominowany jest przez mocznik. Według statystyk IFA z 2015 r. mocznik ma 50% udziałów rynkowych. Nawozy na bazie azotanu(V) amonu zajmują trzecie miejsce w udziałach w rynku (9%), zaraz po nawozach NPK, których udział wynosił 15% [1].

Prawie wszystkie produkty nawozowe przed 1950 r. produkowane były w formie proszków lub kryształów niewielkich rozmiarów. Nawozy w postaci proszków sprawiały liczne trudności oraz niedogodności podczas stosowania i magazynowania. Głównymi problemami były pylenie podczas użytkowania oraz wysoka skłonność do silnego zbrylania podczas magazynowania. Przywrócenie nawozu do użytecznej formy wymagało znacznej pracy, generując jednocześnie straty finansowe. W latach pięćdziesiątych nastąpił rozwój technik granulacji, czego efektem było stopniowe przejście na produkcję nawozów w postaci granulowanej. Umożliwiło to niemalże całkowite wyeliminowanie zjawiska pylenia i zmniejszenie problemów związanych ze zbrylaniem się nawozów oraz korzystnie wpłynęło na rozwój urządzeń do ich aplikacji [2].

Nawozy azotowe w formie granulowanej poza swoją funkcją cechują się licznymi zaletami, dzięki którym są szeroko stosowane w rolnictwie. Istotny z punktu widzenia konsumenta jest długi czas zachowania sypkości nawozu oraz własności mechanicznych, umożliwiające przechowywanie nawozu i gwarantujące jego użyteczność po okresie przechowywania. Ze względu na właściwości fizykochemiczne azotanu(V) amonu oraz warunki i docelowy okres przechowywania utrzymanie wymienionych cech nawozu jest problematyczne. Kluczową rolę w pogorszeniu jakości przechowywanych nawozów odgrywają zjawiska zbrylania i higroskopijności, których oddziaływanie znacznie obniża jakość nawozów, a czasem uniemożliwia ich zastosowanie bez przeprowadzenia dodatkowych operacji [3, 4].

Zjawisko zbrylania nawozów saletrzanych wynika w dużej mierze z higroskopijności azotanu(V) amonu, który podczas kontaktu z otoczeniem absorbuje zawartą w powietrzu wilgoć. Zaabsorbowana woda przyczynia się do uwodnienia soli wchodzących w skład nawozu oraz utworzenia cienkiej warstwy roztworu na powierzchni granuli. Powstały nasycony roztwór azotanu(V) amonu poddany działaniu wahań temperatury zmienia swoją rozpuszczalność, czego następstwem są rozpuszczanie lub krystalizacja soli z roztworu. Dodatkowo występujące oddziaływanie sił napięcia powierzchniowego skutkuje przemieszczaniem roztworu w okolice miejsc styku granul, gdzie następuje krystalizacja z utworzeniem tzw. mostków krystalicznych [5, 6].

Trwałe zbrylenie nawozu poza ograniczeniem sypkości niesie ze sobą dalsze negatywne skutki. Granule nawozowe trwale złączone mostkami krystalicznymi stają się bardziej podatne na rozdrabnianie spowodowane przemianami fazowymi. Podczas przejścia fazowego następująca zmiana objętości powoduje powstanie naprężeń w utworzonej przez mostki krystaliczne strukturze, czego efektem jest pękanie granul [5, 7].

Zbrylanie nawozów granulowanych zawierających azotan(V) amonu zależne jest także od powierzchni styku granul. Ze względu na kulisty kształt granul nawozowych zamiast pojęcia powierzchni stosuje się również pojęcie liczby kontaktów. Parametry te są szczególnie istotne ze względu na fakt, iż zbrylanie nawozów zachodzi właśnie w punktach styku granul. Zwiększenie liczby kontaktów równoznaczne jest ze zwiększeniem ilości potencjalnych miejsc wystąpienia połączeń, powodujących zbrylanie nawozu w momencie wystąpienia sprzyjających warunków. Powierzchnia kontaktu granul oraz liczba kontaktów zależne są bezpośrednio od rozmiaru, kształtu oraz rozrzutu wielkości granul. W celu minimalizacji liczby kontaktów korzystne jest stosowanie większego rozmiaru granul o kształcie jak najbardziej zbliżonym do kuli oraz zapewnienie minimalnego rozrzutu wielkości granul [8, 9].

Innymi czynnikami wpływającymi na powierzchnię kontaktu są plastyczność granul oraz twardość. Granule nawozowe przechowywane w workach i składowane na hałdach narażone są na stały nacisk, co więcej postępujące przemiany fazowe mogą wpływać na jego zwiększenie. Konsekwencją tych oddziaływań jest odkształcanie się granul, skutkujące zwiększeniem powierzchni styku. Twardość granul jest istotna ze względu na możliwość ich ścierania się podczas manipulacji i zmian objętości. Intensywne narażenie na te czynniki powoduje zwiększenie powierzchni kontaktu poprzez zmianę kształtu oraz generowany pył [8].

Przyczyną zbrylania się nawozów jest powstawanie stałych połączeń między granulami nawozowymi w punktach ich styku. Czynniki decydującymi o sile zbrylenia są rodzaj powstających połączeń, ich powierzchnia oraz ilość miejsc styku. Połączenia między granulami zostały następująco sklasyfikowane: połączenia fazowe, połączenia adhezyjne oraz dyfuzja powierzchniowa [6].

Połączeniami fazowymi nazywane są powstające pomiędzy granulami tzw. mostki krystaliczne. Ich powstawanie jest skutkiem oddziaływania zmian temperatur oraz reakcji zachodzących wewnątrz granul. Skutkują one naprzemiennym rozpuszczaniem i krystalizacją, czego efektem jest krystalizowanie „mostka” łączącego powierzchnie sąsiadujących granul. Mostki krystaliczne sprawiają największe trudności podczas rozbrylania nawozów oraz są przyczyną znacznego pogorszenia jakości nawozu, objawiającego się rozdrabnianiem granul i zmniejszoną wytrzymałością mechaniczną [4, 6].

Połączenia adhezyjne są skutkiem oddziaływań sił van der Waalsa, występujących pomiędzy stykającymi się powierzchniami granul nawozu. Czynniki sprzyjającymi zachodzeniu tego zjawiska są przede wszystkim: ciśnienie wywierane na materiał oraz plastyczność materiału. Oba te czynniki występują podczas przechowywania nawozów zarówno na hałdach, jak i w workach. Występowanie połączeń adhezyjnych przyczynia się do nietrwałego zbrylenia nawozów. Przywrócenie swobody granul zbrylonych siłami adhezji jest łatwe w realizacji i nie doprowadza do pogorszenia jakości nawozu [4, 6].

Połączenia spowodowane dyfuzją powierzchniową tworzą się, gdy w obrębie miejsc styku uwodnione pary jonów transportowane są do porów sąsiednich granul, skutkując utworzeniem trwałego połączenia. Zjawisko to jest w dużej mierze zależne od stopnia porowatości granul nawozu [3, 4].

Poza przytoczonymi typami połączeń w literaturze opisane zostały również połączenia ciekłe. Spowodowane są one dużą ilością pochłoniętej wody, czego skutkiem jest sklejanie się granul nawozowych. Sklejające się granule nie wymagają znacznej siły do rozdzielenia, jednakże samo zjawisko powoduje problemy operacyjne [3].

Pokrywanie powierzchni granul nawozów środkami przeciwbrylającymi jest obecnie powszechnie stosowaną praktyką. Stosowane środki mają na celu zmniejszenie lub wyeliminowanie wpływu czynników będących przyczyną zbrylania nawozów. Środki te cechują się zwykle następującym działaniem: tworzeniem bariery hydrofobowej na powierzchni granul, inhibitowaniem zarodkowania i krystalizacji, modyfikowaniem krystalizacji, obniżeniem napięcia powierzchniowego, zmniejszeniem wytrzymałości mostków krystalicznych. Środki przeciwbrylające składają się zwykle z kilku komponentów. Podstawę antyzbrylacza stanowi baza pochodzenia naftowego – głównie oleje i gacze. Kolejnym składnikiem

jest amina tłuszczowa lub mieszanina amin tłuszczowych różnej rzędowości. Aminy pełnią funkcje modyfikatora krystalizacji. W skład antyzbrylacza mogą wchodzić także środki powierzchniowo czynne, mające działanie przeciwbrylające oraz ułatwiające nanoszenie preparatu [7, 10].

W literaturze opisywanych jest kilka metod pomiaru zjawiska zbrylania. Metody te podzielić można na dwie główne kategorie: przyspieszone testy – możliwe do wykonania najczęściej w czasie do kilku dni oraz testy długotrwałe, których przeprowadzanie trwa zwykle od miesiąca do jednego roku.

Testy długotrwałe polegają zwykle na przechowywaniu określonej ilości nawozu w opakowaniach w określonych warunkach. Należą do nich test przechowywania w dużych workach oraz test przechowywania w małych workach. Test przechowywania w dużych workach polega na przechowywaniu próbki nawozu w kilku warstwach worków ułożonych jeden na drugim. Okres przechowywania zależny jest od zakładanego okresu przechowywania nawozu przez odbiorcę, lecz zwykle mieści się w granicach 12 miesięcy. Zwykle ocenę nawozu przeprowadza się w określonych odstępach czasu lub sekwencji. Warunki prowadzenia testu zależą także od zakładanych warunków występujących podczas przechowywania przez odbiorców. Ocena stopnia zbrylenia nawozu polega na zrzuceniu worka z próbką z określonej wysokości i obserwacji przebiegu zrzutu i ewentualnego rozpadu, a następnie ocenie procentowej ilości zbrylonych granul oraz pomiarze ich twardości. Przykładowo przechowuje się stosy worków 50 kg wysokości 10 sztuk, następnie po określonym czasie worki zrzucane są z wysokości 1 m i kolejno przesiewane na sicie o wymiarze oczek 5 mm. Analizowana jest sypkość – procentowa ilość masy przesiewu do masy próbki [4, 10].

Testy przechowywania w małych workach polegają na umieszczeniu próbki nawozu w szczelnych workach o pojemności 1800 cm³ i przykładaniu określonego ciśnienia przez okres przechowywania wynoszący 1–2 miesiące. Ocenę stopnia zbrylenia przeprowadza się poprzez zbadanie procentowej ilości zbrylonego nawozu oraz twardości granul. Test przechowywania w małych workach nie zawsze daje wiarygodne wyniki [4].

Przyspieszone testy badania zjawiska zbrylania cechują się wieloma zaletami w porównaniu z metodami długo trwającymi. Najistotniejszymi zaletami są: możliwość uzyskania relatywnie wiarygodnej oceny w krótkim czasie oraz mała wielkość próbki nawozu konieczna do przeprowadzenia badania.

Testy przyspieszonej oceny zjawiska zbrylania opisane w literaturze przeprowadzane są przy użyciu różnej aparatury, jednakże w większości przypadków istotą przeprowadzanego badania jest poddanie próbek cyklicznym zmianom temperatur w określonym zakresie oraz obciążenie ich, mające na celu symulowanie nacisku wywieranego przez wyżej położone warstwy materiału podczas przechowywania nawozu.

Metoda przyspieszonego badania opracowana przez Politechnikę Wrocławską przeprowadzana jest w specjalnym aparacie. Aparat ma 12 termostatowanych komór, które umożliwiają przyłożenie żądanego nacisku na każdą z próbek. Warunki przeprowadzania doświadczenia (liczba cykli, temperatury graniczne, obciążenia) dostosowywane są każdorazowo do badanego nawozu. Badanie przebiega poprzez poddanie próbek cyklicznym zmianom temperatur. Po przeprowadzeniu określonej liczby cykli zmian temperatury zbrylona próbka kierowana jest do pomiaru siły rozbrylenia, gdzie zostaje rozkruszona i gdzie odczytywana jest wartość siły potrzebnej do jej rozkruszenia.

METODYKA I WYNIKI BADAŃ

Do badań użyto próbek nawozów zawierających azotan(V) amonu. Charakterystykę próbek przedstawiono w tabeli 1. Badania przeprowadzone zostały dla różnych typów nawozów saletrzanych (saletra amonowa, saletrzak, saletrosiarczan), oznaczonych dużymi literami alfabetu, pokrytych antyzbrylacami, którym przyporządkowano cyfry z wyłączeniem cyfry „0”, która oznacza brak dodatku anty-

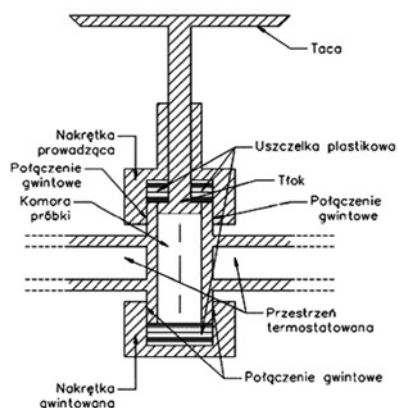
zbrylacza. Dla kilku próbek obecność antyzbrylacza oznaczona została symbolem „+”, a jego brak symbolem „-”. Badania przeprowadzono seriami. Serie, w których próbki brały udział, oznaczone zostały w ostatniej kolumnie.

Tabela 1. Charakterystyka badanych próbek

Nazwa	Typ	Dodatek	Antyzbrylacz	Seria
Saletrzak A0	saletrzak	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	nie	seria 1 higroskopijność
Saletrzak A1		$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletrzak A2		$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletra B0	saletra	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	nie	
Saletra B2		$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletra z wyp. C2.a	azotan(V) amonu z wypełniaczem	anhydryt	tak	
Saletra z wyp. C2.b		magnezyt	tak	
Saletra z wyp. C2.c		dolomit	tak	
Saletrzak D3	saletrzak	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	seria 2 higroskopijność, seria 2 zbrylanie
Saletrzak E3	saletrzak	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletra F0	saletra	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletra z wypełniaczem G0+S	AN z wypełniaczem	anhydryt	nie	
Saletrosiarczan H3S	saletrosiarczan	dolomit	tak	
Saletrosiarczan I3S	saletrosiarczan	dolomit	tak	seria 1 zbrylanie
Saletrzak J+	saletrzak	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletrzak J-		$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	nie	
Saletrzak K+	saletrzak	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletrzak K-		$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	nie	
Saletrzak L3	saletrzak	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	
Saletra M3	saletra	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	tak	

Badanie tendencji do zbrylania

Badanie tendencji do zbrylania prowadzone jest w specjalnym aparacie przedstawionym na ryc. 1. Aparat ma 12 termostatowanych komór wyposażonych w tłoki zakończone tacami. Umieszczona na końcu każdego z tłoków taca służy przykładaniu odpowiedniego obciążenia na próbkę. Obciążenie próbek ma na celu symulowanie wywierania nacisku na próbkę o wartościach zbliżonych do występujących podczas przechowywania nawozu. Termostatowanie komory odbywa się za pomocą wody przepływającej przez płaszcz wodny, w którym usytuowane są komory, oraz łaźnię wodną wyposażoną w termostat, której celem jest zadawanie i kontrola pożądanej temperatury wewnątrz komór aparatu. Badanie przeprowadzono w następujący sposób. Do komór aparatu wprowadzono badane próbki nawozu w określonej objętości. Komory zamknięto i obciążono odważnikiem o masie 5,35 kg, umieszczanym na tacy tłoka. Po wypełnieniu wszystkich komór rozpoczęto termostatowanie próbek według cyklu, w którym utrzymywano zadaną temperaturę 50°C przez 2 h, a następnie zmieniano ją na temperaturę 20°C, utrzymując ją przez 2 h, wykonując tym samym jeden cykl zmiany temperatur. Podczas jednego dnia wykonywano 4 cykle zmian temperatur według planu: 20°C → 50°C (2 h) → 20°C (2 h) → 50°C (2 h) → 20°C (18 h przerwy). Podczas badania nie manipulowano obciążeniem próbki. W aparacie umieszczano po dwie te same próbki w celu porównania siły zbrylenia po 3. i 4. dniu. Podczas tych okresów próbki poddane zostały odpowiednio 12 i 16 cyklom zmian temperatury. Po zakończeniu termostatowania próbki ostrożnie wyjęto do foliowych woreczków i po wstępnych oględzinach niezwłocznie przystąpiono do badania zbrylenia próbek.



Ryc. 1. Aparat do badania tendencji do zbrylania wraz z przedstawionym schematem komory do termostatowania próbek nawozów



Ryc. 2. Twardościomierz firmy ERWEKA

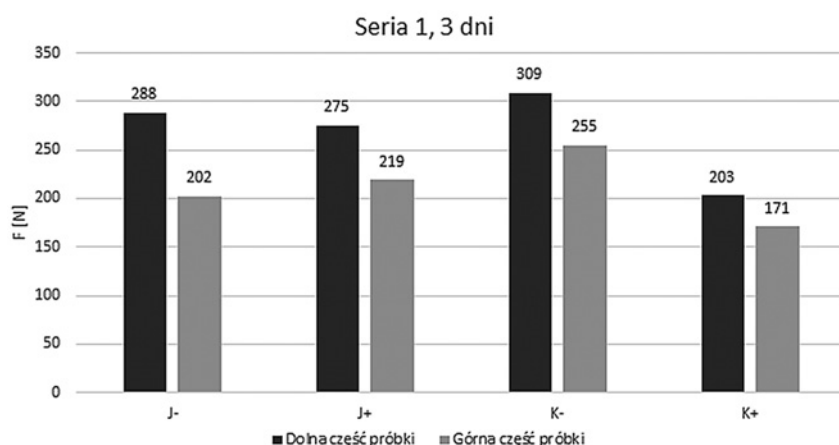
Badanie zbrylenia próbki przeprowadzono na twardościomierzu ERWEKA TBH 20 (ryc. 2). Próbkę poddaną odpowiedniej liczbie cykli zmian temperatur umieszczono w szczęcie twardościomierza i zainicjowano pomiar. Odbywa się on poprzez ściskanie próbki w szczęcie do momentu rozkruszenia, podczas którego mierzona jest maksymalna wartość siły przyłożona do próbki. Wyniki uzyskanych sił przedstawiono w tabelach oraz graficznie w formie wykresów. Przedstawione w tabelach średnice próbek pochodzą z pomiaru twardościomierza i mają charakter informacyjny, obrazujący średnicę i pełność próbki. Podczas pierwszej serii badań tendencji do zbrylania przeprowadzono badania dla próbek po długim nienormalizowanym okresie przechowywania. Badania wykonano dla dwóch nawozów typu saletrzak pokrytych antyzbrylaczem i niepokrytych oraz dla nawozów typu saletra i saletrzak pokrytych antyzbrylaczami.

W tabeli 2 zebrano wyniki pomiaru tendencji do zbrylania z 3. dnia 1. serii pomiarów. Wyniki z tabeli 2 przedstawiono także na ryc. 3. Przy porównaniu wyników próbek bez antyzbrylacza (z minusem) z próbkami z dodatkiem antyzbrylacza widoczne jest zmniejszenie siły koniecznej do rozbrylenia w przypadku próbek, na których zastosowany jest antyzbrylacz. W próbkach L i M nie nastąpiło zbrylenie, co świadczy o skuteczności antyzbrylacza. Dla próbek K zmniejszenie siły zbrylenia wyniosło 106 N dla dolnej części próbki oraz 84 N dla części górnej. W przypadku próbek J zmniejszenie siły zbrylenia jest niewielkie lub nie występuje.

Tabela 2. Badanie wartości sił rozbrylenia

Nr próbki	Seria 1., 3. dzień			
	dolna część próbki	górna część próbki	dolna część próbki	górna część próbki
	siła rozbrylenia F [N]		średnica d [mm]	
J-	288	202	28,24	26,98
J+	275	219	27,18	28,00
K-	309	255	28,95	27,93
K+	203	171	28,03	26,94
L+	NZ		NZ	
M+	NZ		NZ	

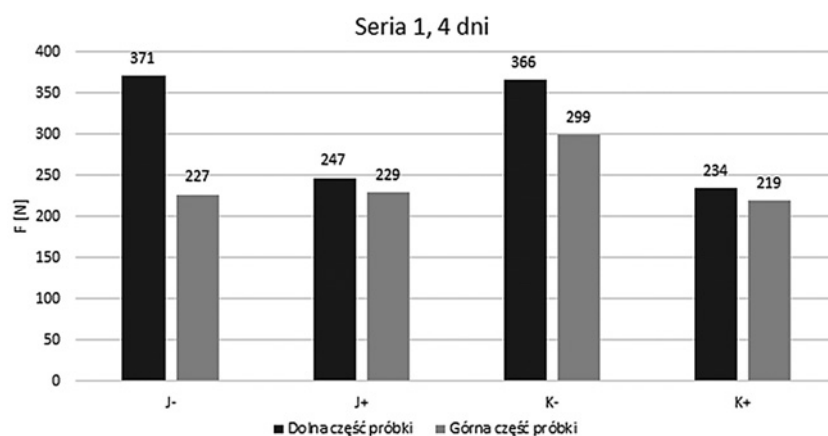
NZ – oznaczenie próbki, dla której nie zaobserwowano zbrylenia.



Ryc. 3. Badanie zbrylania 1. seria, 3. dzień

Tabela 3. Badanie wartości sił rozbrylenia

Nr próbki	Seria 1., 4. dzień			
	dolna część próbki	górna część próbki	dolna część próbki	górna część próbki
	siła rozbrylenia F [N]		średnica d [mm]	
J-	371	227	27,91	27,01
J+	247	229	27,07	28,06
K-	366	299	26,96	28,08
K+	234	219	27,90	27,02
L+	NZ		NZ	
M+	NZ		NZ	



Ryc. 4. Badanie zbrylania 1. seria, 4. dzień

W tabeli 3 zebrano wyniki pomiaru tendencji do zbrylania z 4. dnia 1. serii pomiarów. Wyniki z tabeli przedstawiono w formie graficznej na ryc. 4. Porównując dane z poprzedniej tabeli (tabela 2), zauważyć można tendencję podwyższenia wartości sił koniecznych do rozbrylenia po 4 dniach termostatowania. Wynika to z przeprowadzenia 4 cykli zmian temperatur więcej niż w dniu 3. Porównując wartości uzyskane dla próbek tych samych nawozów J– z J+ oraz K– z K+, stwierdzić można, że dodatek antyzbrylacza zmniejszył siłę konieczną do rozbrylenia próbki. Dodatek antyzbrylacza spowodował zatem mniejszy wzrost siły koniecznej do rozbrylenia w porównaniu z próbkami niezawierającymi antyzbrylacza. W próbkach L i M również 4. dnia nie odnotowano zbrylenia. Powodem braku zbrylenia próbek L i M mogą być: niska zawartość wody w próbkach, dobre warunki przechowywania w połączeniu z prawidłowym zastosowaniem skutecznego antyzbrylacza.

W celu łatwiejszego porównania i określenia wielkości zmniejszenia siły koniecznej do rozbrylenia próbek J i K obliczono skuteczność antyzbrylającą. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 4. Skuteczność antyzbrylającą obliczono na podstawie wzoru:

$$S_a = \frac{(F_0 - F)}{F_0} * 100\%$$

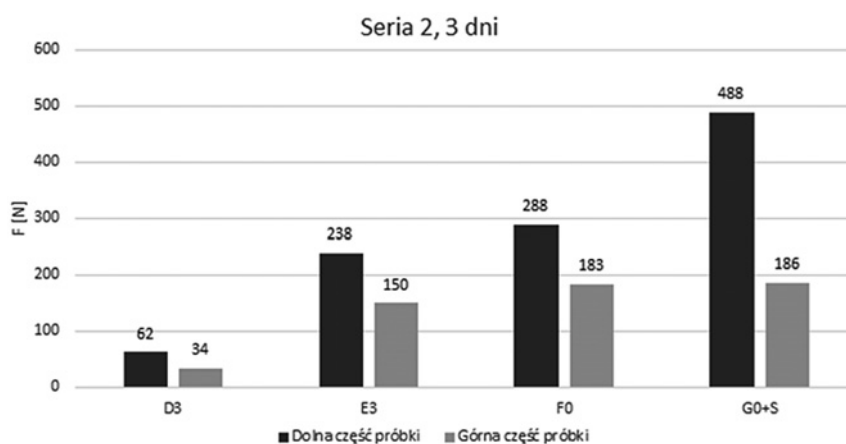
gdzie: S_a – skuteczność antyzbrylająca, F_0 – siła konieczna do rozbrylenia próbki bez antyzbrylacza, F – siła konieczna do rozbrylenia próbki z antyzbrylaczem.

Tabela 4. Wyniki obliczeń skuteczności antyzbrylającej

nazwa próbki	Seria 1., 3. dzień		Seria 1., 4. dzień	
	dolna część próbki	górna część próbki	dolna część próbki	górna część próbki
J	4,51	–8,42	33,42	–0,88
K	34,30	32,94	36,07	26,76

Dla próbek J skuteczność antyzbrylająca była niewielka lub ujemna. Wynikać to może z nieznanego czasu przechowywania próbki, jakości oraz stopnia pokrycia antyzbrylaczem. Dla próbek K skuteczność antyzbrylająca wyniosła ok. 34%.

W tabeli 5 zebrano wyniki pomiaru tendencji do zbrylania z 3. dnia 2. serii pomiarów. Wyniki z tabeli przedstawiono także na ryc. 5. Porównując wyniki próbek D3, E3 do próbki F0, zauważyć można, że uzyskane wartości sił są niższe dla próbek z antyzbrylaczem (3 – nieznany antyzbrylacz) w porównaniu z próbką bez antyzbrylacza (oznaczona 0). Próbki G, H i I są saletrosiarczanami, których podatność



Ryc. 5. Badanie zbrylania 2. seria, 3. dzień

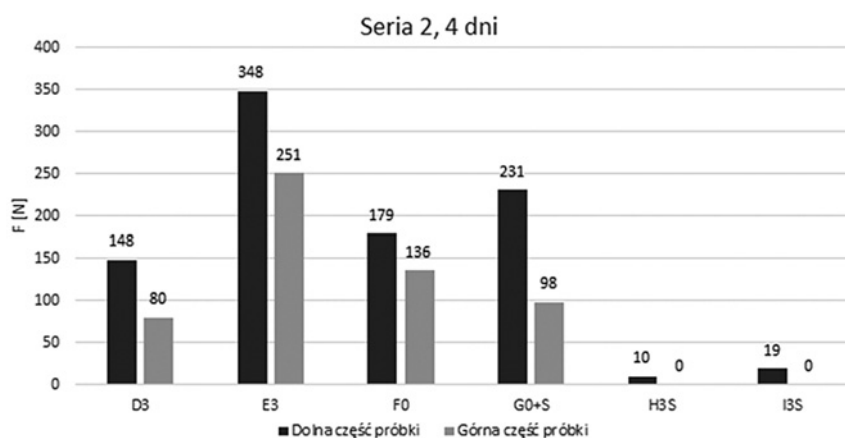
Tabela 5. Badanie wartości sił rozbrylenia

Nr próbki	Seria 2., 3. dzień			
	dolna część próbki	górna część próbki	dolna część próbki	górna część próbki
	siła rozbrylenia F [N]		średnica d [mm]	
D3	62	34	28,04	26,95
E3	238	150	26,90	27,85
F0	288*	183	27,12	27,23
G0+S	488*	186	27,05	28,25
H3S	NZ		NZ	
I3S	NZ		NZ	

* Wskutek awarii do komór z próbkami F i G dostała się woda. Wysokie wartości uzyskanych sił spowodowane są zbryleniem wywołanym znaczną ilością wody.

na zbrylanie jest mniejsza niż nawozów typu saletra i saletrzak. Dla próbek z dodatkiem antyzbrylacza H3 oraz I3 nie zaobserwowano zbrylenia. Zbrylenie wystąpiło dla próbki G niezawierającej antyzbrylacza. Duża wartość siły dla próbki G0+S może być spowodowana długim czasem oraz warunkami, w których była przechowywana.

W tabeli 6 zebrano wyniki pomiaru tendencji do zbrylania z 4. dnia serii 2. pomiarów. Wyniki z tabeli przedstawiono także na ryc. 6. Porównując wyniki uzyskane dla próbek D3 oraz F0, zauważyć można ponad 2-krotne zmniejszenie wartości siły koniecznej do rozbrylenia dla próbki D3. Próbkę saletrosiarczanów z antyzbrylaczem wykazały niewielkie zbrylenie. Próbkę saletrosiarczanu G0 niezawierająca antyzbrylacza zbryliła się. Znacznie mniejsze zbrylenie próbek H3S i I3S w stosunku do próbki G0+S



Ryc. 6. Badanie zbrylania 2. seria, 4. dzień

Tabela 6. Badanie wartości sił rozbrylenia

Nr próbki	Seria 2., 4. dzień			
	dolna część próbki	górna część próbki	dolna część próbki	górna część próbki
	siła rozbrylenia F [N]		średnica d [mm]	
D3	148	80*	28,09	27,06
E3	348**	251**	26,92	28,07
F0	179	136	28,01	26,89
G0+S	231	98*	27,86	27,14
H3S	10	0	26,79	0,00
I3S	19	0	13,08	0,00

* Próbkę niepełną

** Wysokie wartości sił uzyskanych dla próbki E3 spowodowane są dostaniem się wody do komory.

może być spowodowane zastosowaniem antyzbrylacza oraz dobrymi warunkami podczas ich przechowywania. Wartości sił koniecznych do rozbrylenia uzyskane w dniu 4. są wyższe niż uzyskane w dniu 3.

Badanie higroskopijności

Pomiar higroskopijności rozpoczęto od przygotowania roztworów kwasu siarkowego(VI), służących kontroli wilgotności względnej wewnątrz eksykatorów. Następnie przygotowano, oznaczono, wysuszone i zważono naczynka wagowe, do których odważono po ok. 5 g nawozów (w serii 2. po ok. 1 g nawozów). Naczynka z próbkami umieszczono w eksykatorach i rozpoczęto pomiar czasu. Przez 5 dni dokonywano pomiaru masy naczynek w odstępach 24-godzinnych. Z uzyskanych pomiarów obliczono przyrost masy dla każdej z próbek i utworzono wykresy przyrostu masy w czasie w zależności od wilgotności względnej. Warunki panujące w eksykatorach przedstawiono w tabeli 7. Na ryc. 7 przedstawiono zestaw eksykatorów, w których przeprowadzono badanie, oraz przedstawiono próbki wewnątrz eksykatora podczas trwania badania.



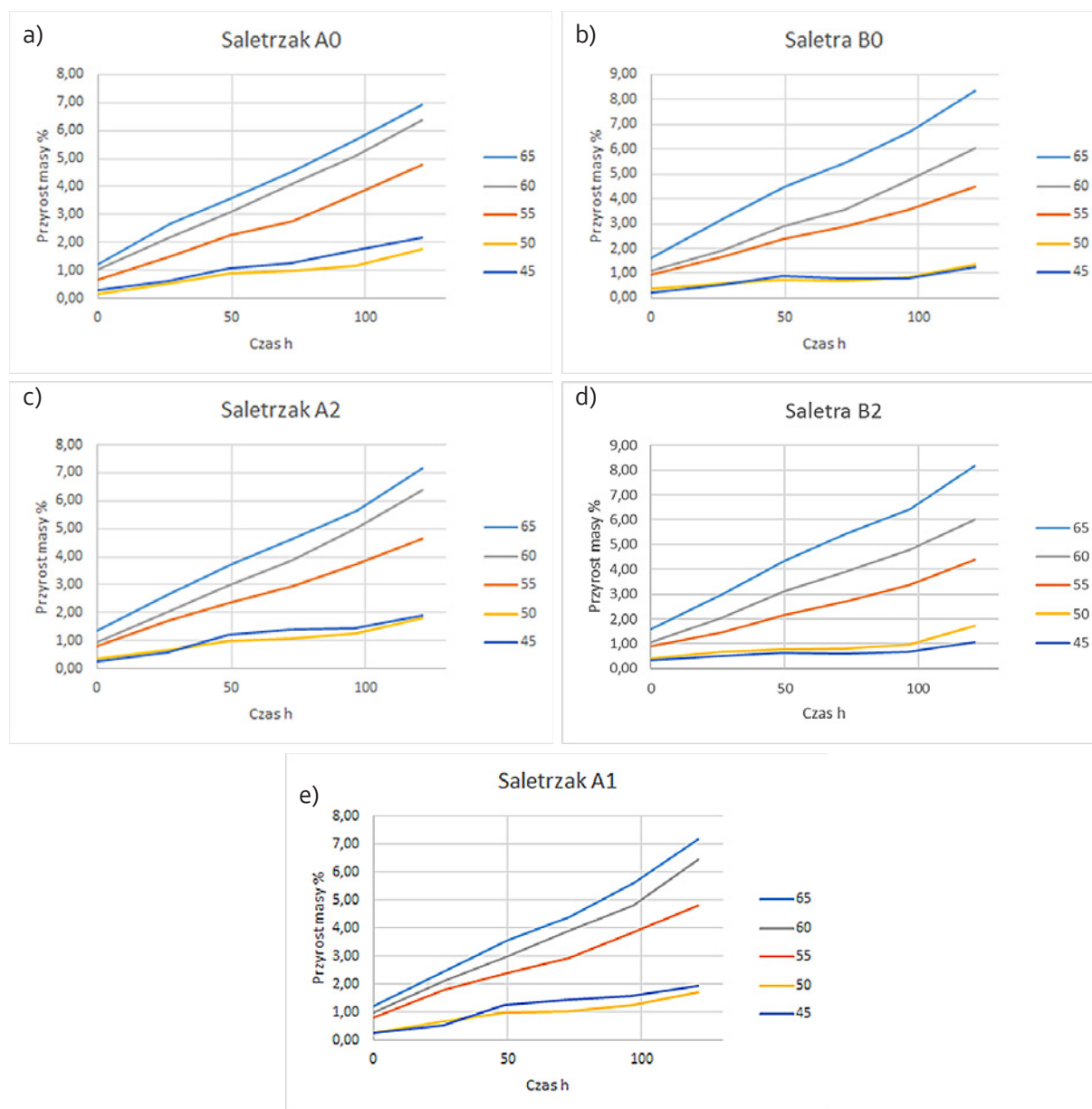
Ryc. 7. Eksykatory podczas badania higroskopijności próbek nawozów

Tabela 7. Warunki prowadzenia badania higroskopijności

Temperatura	Wilgotność założona	Wilgotność rzeczywista wzgl.	Stężenie kwasu siarkowego(VI)	Prężność H ₂ O
[°C]	[%]	[%]	[%]	[mmHg]
25	65	63,18	34,74	16,09
25	60	58,26	37,33	14,85
25	55	53,21	39,82	13,62
25	50	48,28	42,26	12,38
25	45	43,36	44,68	11,14

Tabela 7 zawiera warunki prowadzenia badania higroskopijności. Podczas badania utrzymywano w pomieszczeniu stałą temperaturę 25°C. Wilgotność względna była większa w każdym kolejnym eksykatorze. Wilgotności względne wynosiły w eksykatorach kolejno 45%, 50%, 55%, 60% i 65%. W tabeli 7 przedstawiono założone wilgotności względne oraz rzeczywiste obliczone na podstawie stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze oraz odpowiadającą im prężność parcyjną. Zależność stężenia kwasu siarkowego(VI) od wilgotności względnej panującej nad jego roztworem uzyskano z literatury [11].

Dla każdej z próbek wykazano zwiększającą się szybkość absorpcji wilgoci wraz z rosnącą wilgotnością względną. Dla przedstawionych powyżej próbek absorpcja wilgoci przy wilgotnościach względną

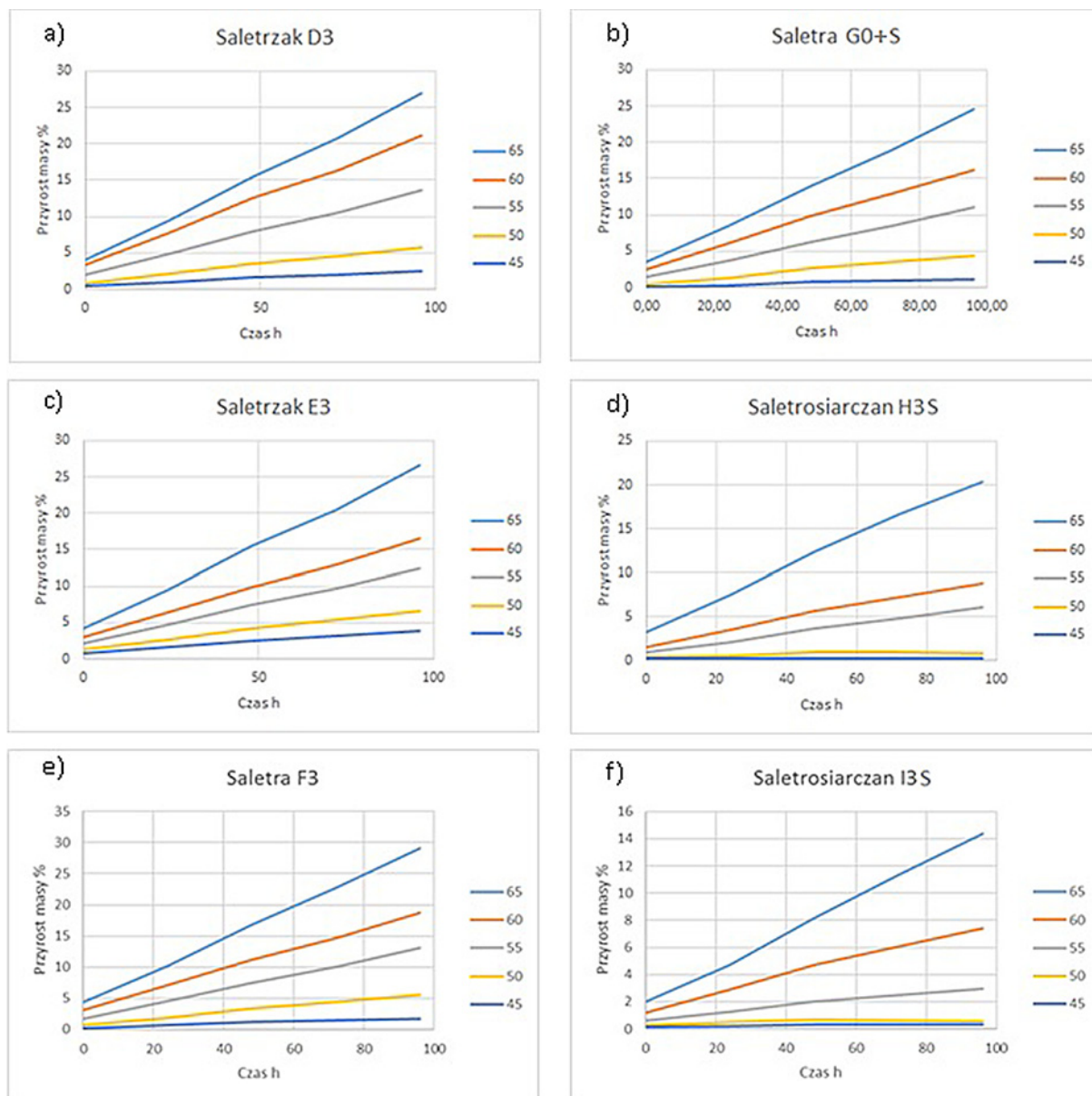


Ryc. 8. Wyniki higroskopijności próbek: a) próbki A0; b) próbki B0; c) próbki A2; d) próbki B2; e) próbki A1

nych 45% i 50% jest wolniejsza niż przy wilgotnościach 55%, 60% i 65%. Znacząca różnica pomiędzy szybkościami absorpcji przy wilgotności 50% i 55% oznacza, że pomiędzy tymi wartościami zawarta jest wilgotność krytyczna próbki – powyżej której następuje intensywna absorpcja wilgoci z otoczenia.

Dla próbek A ostateczne osiągnięte wartości przyrostu masy są niemalże identyczne. Próbki pokryte antyzbrylaczem (A1 i A2) przy wilgotnościach względnych 45% i 50% cechują się minimalnie niższą wartością przyrostu masy niż próbka A0 bez antyzbrylacza. Niewielka różnica może wynikać z działania antyzbrylacza lub niepewności pomiaru. W przypadku próbek B różnica ta nie została odnotowana. Zaburzenia przebiegu krzywych wynikają prawdopodobnie z niewielkich zmian temperatury, ciśnienia oraz możliwych zachodzących reakcji wewnątrz nawozów podczas prowadzenia eksperymentu.

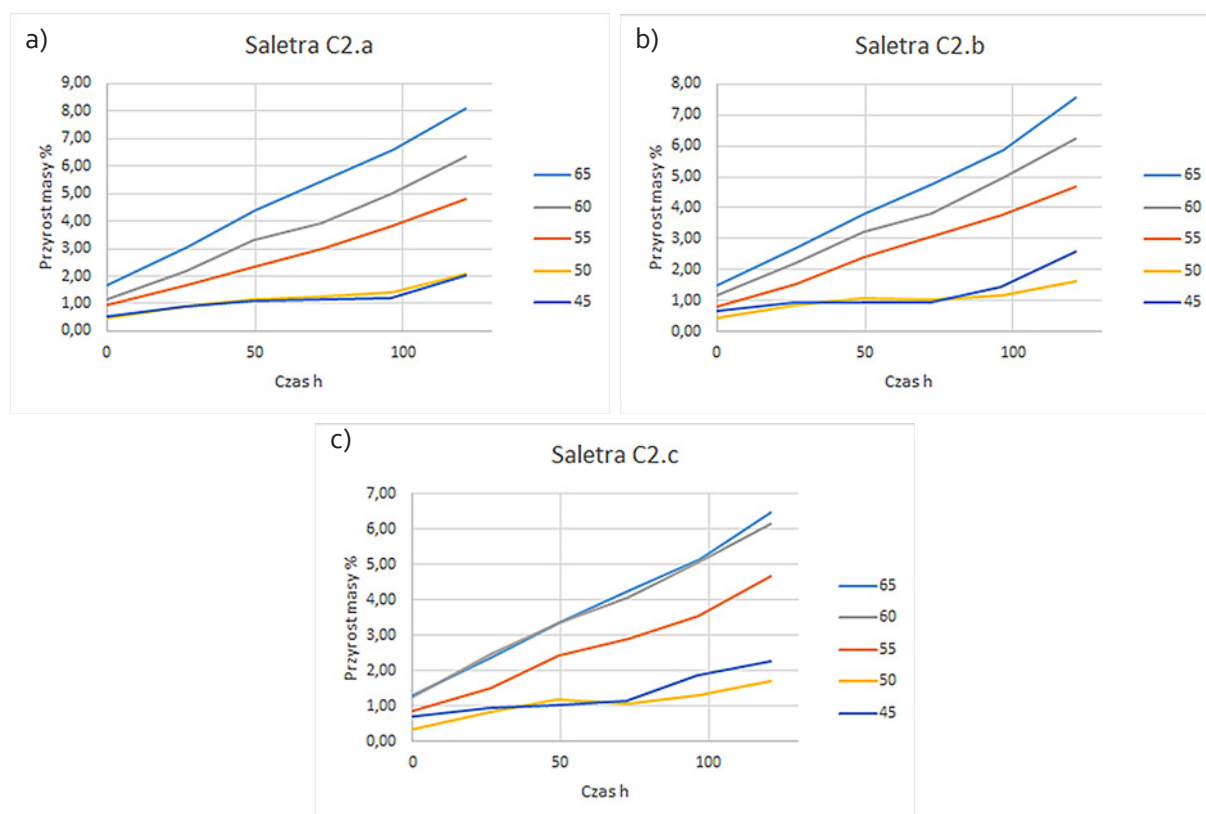
Na ryc. 9 przedstawiono wyniki pomiarów dla próbek saletrzaków, saletry oraz saletrosiarczanów po długim okresie przechowywania. Porównując wyniki próbek świeżych (ryc. 8) oraz po długim okresie przechowywania, zauważyć można zwiększoną higroskopijność próbek po długim okresie przechowania.



Ryc. 9. Wyniki higroskopijności próbek: a) próbki D3; b) próbki G0+S; c) próbki E3; d) próbki H3S; e) próbki F3; f) próbki I3S

wywania. Saletrosiarczan w porównaniu z nawozami typu saletrzak i saletra cechują się zmniejszoną higroskopijnością. Próbkę nawozów typu saletrosiarczan pokryte antyzbrylaczami (H3 oraz I3) wykazały niewielki przyrost masy, który wystąpił dla próbki G0 niepokrytej antyzbrylaczem. Nie wykazano obniżenia ani podwyższenia higroskopijności nawozów spowodowanego dodatkiem środków przeciwbrylających.

Na ryc. 10 przedstawiono wyniki pomiarów higroskopijności próbek z dodatkiem kolejno: anhydrytu, magnezytu i dolomitu. Najniższy przyrost masy osiągnięty został dla próbki z dolomitem (C2.c). Próbkę charakteryzuje się także końcowym przyrostem masy dla wilgotności 45% i 50%, zbliżonym do próbki C2.a. i wynoszącym ok. 2%. Ponadto z nieznanых przyczyn przebiegi krzywych próbki C2.c dla wilgotności 60% i 65% są mocno zbliżone. Wartość wilgotności krytycznej podobnie jak dla próbek A i B znajduje się pomiędzy wartościami 50% i 55%.



Ryc. 10. Wyniki higroskopijności próbek: a) próbki C2.a; b) próbki C2.b; c) próbki C2.c

WNIOSKI

Zastosowanie metody przyspieszonego badania tendencji do zbrylania pozwala w stosunkowo szybki i prosty sposób określić skuteczność badanych antyzbrylaczy, podatność wybranych nawozów na zbrylanie oraz zbadać wpływ obciążenia, zmian temperatur i innych czynników takich jak uziarnienie na zbrylanie się nawozów. Badania tendencji do zbrylania wykazały, że dodatek antyzbrylacza zmniejsza siłę konieczną do rozbrylenia nawozu oraz w pewnych przypadkach może całkowicie zapobiec trwałemu zbryleniu. Wykazano, że nawozy typu saletrosiarczan są mniej podatne na zbrylanie niż nawozy typu saletra i saletrzak.

Badania higroskopijności pozwalają na ocenę dynamiki absorpcji wody przez próbki oraz wyznaczenie wilgotności krytycznej badanych próbek. Badania higroskopijności nie wykazały znacznego wpływu dodatku antyzbrylacza na higroskopijność nawozów. Odnotowane zmniejszenie higroskopijności przy niskich wartościach wilgotności względnej jest nieznaczne i może mieścić się w granicach błędów. Nawozy po długim okresie przechowywania cechują się znacząco większą higroskopijnością, która może przyczyniać się do ich zbrylania.

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

LITERATURA

- [1] *Yara Fertilizer Industry Handbook*, 2018. <https://www.yara.com/siteassets/investors/057-reports-and-presentations/other/2018/fertilizer-industry-handbook-2018-with-notes.pdf/>.
- [2] *Fertilizer Manual*. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [3] Rutland D.W. Fertilizer caking: mechanisms, influential factors, and methods of Prevention. *Fertil. Res.* 1991, 30, 99–114.
- [4] Gowariker V., Krishnamurthy V.N., Gowariker S., Dhanorkar M., Paranjape K. i in. *The fertilizer encyclopedia*. New York, Wiley & Sons, 2009.
- [5] Kiiski H. Properties of ammonium nitrate based fertilisers [rozprawa doktorska]. Helsinki, University of Helsinki, 2009.
- [6] Malasha G.F., Hashemb Hany M. Improving the properties of ammonium nitrate fertilizer using additives, *Alexandria Eng. Journ.* 2005, 44, 685–693.
- [7] Tyc A., Hoffmann J., Biskupski A. Antyzbrylacze do nawozów saletranych. Cz. 1. Zjawisko zbrylania. *Przem. Chem.* 2019, 98, 771–776.
- [8] Kołaczkowski A. Samorzutne zbrylanie się saletry amonowej. *Wiad. Chem.* 1978, 32, 115–140.
- [9] Silverberg J., Lehr J.R., Hoffmeister G. Fertilizer caking, microscopic study of the mechanism of caking and its prevention in some granular fertilizers. *J. Agric. Food Chem.* 1958, 6, 442–448.
- [10] Tyc A., Hoffmann J., Biskupski A. Antyzbrylacze do nawozów saletranych. Cz. 2. Produkty handlowe. Zjawisko zbrylania. *Przem. Chem.* 2019, 98, 948–952.
- [11] Malin K.M. (red.). *Kwas siarkowy: poradnik inżyniera i technika*. Warszawa, WNT, 1975.

OTRZYMYWANIE PIGMENTÓW ŻELAZOWYCH NA BAZIE ODPADOWEGO SIARCZANU(VI) ŻELAZA(II)

Kamila SPLINTER, Zofia LENDZION-BIELUŃ

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

Katedra Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska

WSTĘP

Pierwsze użycie pigmentów nieorganicznych datuje się na ok. 40 tys. lat temu – używano wtedy naturalnie występujących pigmentów takich jak ochra czy lazuryt do ozdabiania ciał i tworzenia skalnych malowideł. Od czasu pierwszej syntezy pigmentu nieorganicznego w XVII wieku opracowano metody otrzymywania wielu pigmentów barwnych takich jak np. żółcień kadmowa czy pigmentów opartych na tlenkach chromu i tlenkach żelaza. W przemysłowej produkcji pigmentów żelazowych zastosowanie mają procesy wytrącania, proces Penniman-Zoph oraz proces Laux, choć ten ostatni stosowany jest tylko w jednym zakładzie w Europie i obecnie nie ma większego znaczenia [1].

Zarówno w procesie wytrącania, jak i w procesie Penniman-Zoph głównym surowcem jest siarczan(VI) żelaza(II). Proces Penniman-Zoph uwzględnia również użycie siarczanu odpadowego z produkcji TiO_2 lub z procesów trawienia stali. Warunkiem jest jednak, aby surowiec był relatywnie świeży, nieutleniony, a także nie zawierał domieszek barwnych metali takich jak np. związki chromu czy manganu, ponieważ wpływają one negatywnie na barwę pigmentu [1, 2].

Odpadowy siarczan żelaza

Odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) to produkt powstający w trakcie produkcji dwutlenku tytanu metodą siarczanową. Wydzielany jest w etapie krystalizacji w postaci tzw. soli zielonej. Jednocześnie w tym samym etapie ze środowiska reakcji usuwane są inne jony, które mogą wpłynąć na barwę końcową pigmentu. Klasyfikacja soli zielonej jest usystematyzowana – jest to odpad podlegający składowaniu lub neutralizacji [3, 4]. Ze względów ekonomicznych wiele firm wybiera składowanie zamiast utylizacji. W procesie składowania jony żelaza(II) łatwo ulegają utlenieniu pod wpływem powietrza atmosferycznego do jonów żelaza(III). Dlatego sól po latach składowania ma inne właściwości niż sól zielona bezpośrednio po operacji krystalizacji w procesie produkcji bieli tytanowej.

Należy podkreślić problem, jakim jest składowanie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II). Przykładowo składowisko odpadowej soli w Grupie Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” SA zajmuje powierzchnię 43 ha, a masa zgromadzonego tam odpadu wynosi ponad 2 mln ton. Ponadto na części składowiska poza odpadowym siarczanem(VI) żelaza(II) znajdują się tzw. szlamy poreakcyjne – szlamy z procesu produkcji ditlenku tytanu zawierające resztki nierozłożonej rudy tytanonośnej. Taka ilość odpadu składowana od lat siedemdziesiątych (powstanie instalacji produkcji bieli tytanowej w 1977 roku) stanowi ogromne obciążenie dla środowiska naturalnego. Opracowanie i realizacja metod oczyszczania odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II), a także wykorzystania go w konkretnych procesach przemysłowych może przyczynić się nie tylko do uzyskania wymiernych korzyści dla przedsiębiorstwa z tytułu produkcji i sprzedaży pigmentów żelazowych, ale również do zmiany wizerunku firmy (działania proekologiczne, rozwój nowych technologii) oraz rzeczywistej poprawy jakości środowiska naturalnego w obrębie miasta Police.

Celem badań było opracowanie metody syntezy tlenków i wodorotlenków tlenków żelaza(III) na bazie odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II), powstającego w procesie wytwarzania bieli tytanowej, zdeponowanego na składowisku grupy Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” SA. Odpadowa sól użyta

w badaniach na składowisku znajdowała się co najmniej 20 lat. W przeprowadzonych doświadczeniach zastosowano metodę strącaniową w połączeniu z reaktorem mikrofalowym.

Otrzymane materiały scharakteryzowano pod względem składu chemicznego, fazowego, wielkości kryształitów, powierzchni właściwej i wielkości porów, barwy, a także olejochłonności, czyli liczby olejowej.

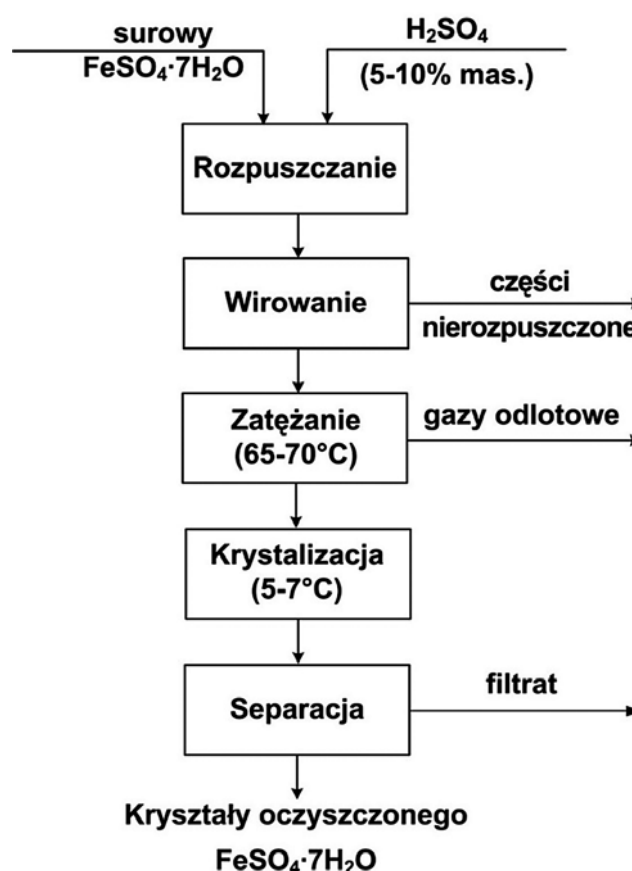
METODYKA BADAŃ

Oczyszczanie odpadowej soli żelaza

Przeprowadzenie syntezy pigmentów żelazowych na bazie odpadowej soli żelaza wymagało wcześniejszego jej oczyszczenia z części nierozpuszczalnych oraz części jonów pierwiastków domieszkowanych. W przeciwnym razie mogłyby one zaburzać przebieg reakcji oraz wpływać na barwę końcową otrzymanego związku.

W pierwszym etapie przygotowano nasycony roztwór soli w 10-procentowym kwasie siarkowym. W tym celu odważono 130 g odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) i rozpuszczono w 400 ml 10-procentowego kwasu siarkowego(VI). Roztwór odwirowano na wirówce, oddzielając części stałe od filtratu, a następnie podgrzewano w temperaturze 70°C do momentu zmniejszenia się do niemal połowy wyjściowej objętości. Tak zatężony roztwór poddano krystalizacji poprzez ochłodzenie. Wydzielone kryształy oddzielono od filtratu i osuszono na bibule filtracyjnej.

Na ryc. 1 przedstawiono schemat ideowy procesu rekrytalizacji, który zastosowano podczas oczyszczania.

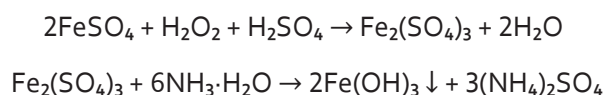


Ryc. 1. Schemat ideowy ilustrujący proces oczyszczania odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) poprzez rekrytalizację

Synteza pigmentów metodą strącania z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego

Do otrzymania tlenków i wodorotlenków tlenków żelaza(III) wykorzystano oczyszczony w procesie rekrytalizacji siarczan(VI) żelaza(II). Stosowano również substancje czda: 8,4% wag. kwas siarkowy(VI), 25% wag. wodę amoniakalną oraz 30% wag. perhydrol. Syntezy prowadzono w reaktorze mikrofalowym firmy Ertec, model Magnum II w określonych warunkach ciśnienia i temperatury.

W pierwszym etapie roztwór oczyszczonego siarczanu(VI) żelaza(II) utleniano perhydrolem. Następnie przeprowadzono proces strącania wodorotlenku żelaza(III), wykorzystując jako czynnik strącający wodę amoniakalną o stężeniu 25%. Przeprowadzone reakcje można zapisać równaniami:



W celu przeprowadzenia syntezy odważono 30,7 g soli po rekrytalizacji, którą rozpuszczono w 100 g wody. Do roztworu dodano stechiometryczną ilość kwasu siarkowego o stężeniu 8,4% wag. Roztwór podgrzano i dodano stechiometryczną ilość perhydrolu. Roztwór podzielono na trzy części po 50 cm³. Do każdej z części dodawano 18 cm³ 25-procentowego roztworu wody amoniakalnej w celu wytrącenia wodorotlenku żelaza(III). Stosowane w badaniach roztwory wyjściowe soli żelaza miały odczyn silnie kwaśny, wahający się w granicach 0,65–1,0. Po dodaniu wody amoniakalnej pH środowiska reakcji zmieniało się w granicach 9,90–10,10. Zawiesina była mieszana mieszadłem magnetycznym przez 15 minut. Po tym czasie mieszanina była przenoszona do pojemnika teflonowego i umieszczana w reaktorze mikrofalowym. Po przeprowadzonej reakcji, która trwała 1 h, mieszanina była filtrowana i przemylwana, a następnie suszona w temperaturze 60°C.

W zależności od przeprowadzanej syntezy zmieniano parametry ciśnienia, a tym samym zmieniana była temperatura układu, co przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zakresy ciśnień i temperatur pracy reaktora mikrofalowego podczas syntez

Nazwa próbki	KS1	KS2	KS3
Ciśnienie [bar]	7–10	17–20	27–30
Temperatura [°C]	150–160	170–180	190–200

Wykorzystane metody analityczne

Skład chemiczny surowca, przed procesem i po procesie oczyszczenia, określono techniką ICP-OES z wykorzystaniem spektrometru firmy Perkin Elmer model Avio500.

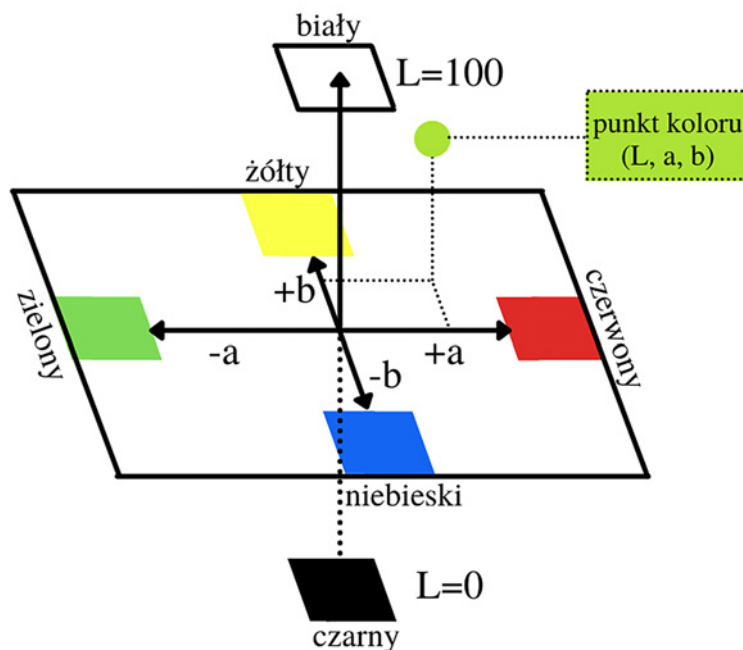
Zawartość jonów Fe²⁺ i Fe³⁺ w surowcu oznaczono metodą miareczkowania manganometrycznego.

Do określenia składu fazowego surowca (odpadowego siarczanu przed oczyszczeniem i po oczyszczeniu) oraz otrzymanych próbek pigmentów użyto metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego XRD. Badania wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean firmy PANalytical. Źródłem promieniowania była lampa rentgenowska z anodą miedziową emitująca promieniowanie CuK α . Do identyfikacji faz krystalograficznych wykorzystano program X'PertHighScore z bazą danych PDF-4+(2020). Średnią wielkość krystalitów tlenku żelaza wyznaczono, stosując równanie Scherrera. Do analizy ilościowej zastosowano metodę Rietvela.

Analizę FT-IR przeprowadzono w celu potwierdzenia obecności grup funkcyjnych charakterystycznych dla hematytu, wodorotlenku tlenku żelaza(III) oraz grup funkcyjnych obecnych na ich powierzchni. Badanie wykonano na spektrofotometrze Thermo Scientific Nicolet 380 w zakresie podczerwieni średniej (4000–400 cm⁻¹).

Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu wyznaczono przy użyciu analizatora firmy Quantachrome Instruments, Quadrasorb SI. Za jego pomocą wyznaczono powierzchnię właściwą próbek oraz sumaryczną objętość porów.

Do pomiaru koloru pigmentów stosuje się skalę CIELAB lub HunterLab. Obie te skale opierają się na teorii kolorów przeciwstawnych, zakładającej, że receptory w ludzkim oku odbierają barwy jako pary przeciwieństw. Tak opracowana skala pozwala na umieszczenie danego koloru w przestrzeni trójwymiarowej, używając do opisu każdej barwy trzech wartości – L , a i b (ryc. 2).



Ryc. 2. Graficzne przedstawienie skali barwy CIELAB w układzie trójwymiarowym [5]

Wartość L pozwala określić, jak jasna lub jak ciemna jest dana próbka, wartość a określa zaczerwienienie lub zazielenienie próbki, wartość b wskazuje na to, czy kolor jest bardziej ciepły, żółty, czy też zimny, niebieski [6, 7].

Aby zmierzyć barwę pigmentów, próbki ubito w prasie do pastylek tak, aby ich górna powierzchnia była gładka. Następnie do górnej powierzchni próbek przystawiono wcześniej skalibrowany ręczny spektrofotometr firmy Konica Minolta, model CM-700d, i wykonano po trzy pomiary dla każdej z próbek.

Liczba olejowa jest miarą ilości oleju linianego użytego do stworzenia gładkiej pasty pigmentowej. Liczbę olejową przelicza się jako ilość zużytego oleju/100 g pigmentu. Oznaczenie liczby olejowej przeprowadzono, korzystając z normy PN-EN ISO 787-5:1999.

WYNIKI BADAŃ

Charakterystyka odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) przed oczyszczeniem i po oczyszczeniu

W tabeli 2 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego soli przed procesem i po procesie rekryształizacji, wykonanej metodą ICP-OES. Zawartość jonów żelaza została oznaczona metodą miareczkowania manganometrycznego. Poza jonami żelaza(II) i (III) odpadowa sól zawiera domieszki innych metali w postaci jonów takich jak tytan, magnez, wapń, potas, sód, mangan i innych.

Tabela 2. Zawartość pierwiastków w odpadowym siarczanie(VI) żelaza(II) z Grupy Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” SA przed procesem i po procesie rekryształizacji

	Fe ²⁺	ΣFe	Mg	Ti	Ca	K	Mn	Zn	Ni	Cr
	% wag.			ppm						
Przed rekryształizacją	9,22*	17,87*	5,97	11544	1322	718	513	404	392	<ld
Po rekryształizacji	14,21*	16,16*	0,68	20	347	64	189	205	38	<ld

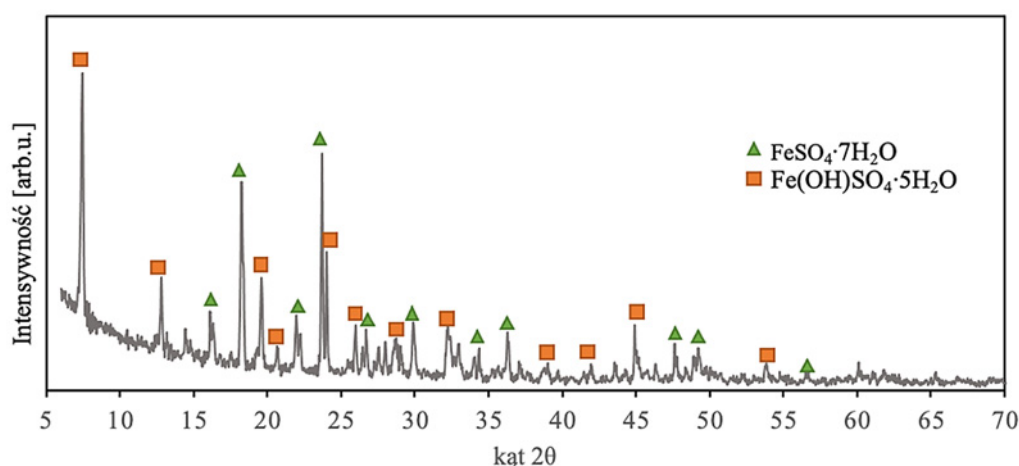
* Zawartość żelaza została oznaczona metodą miareczkowania manganometrycznego; ld – limit detekcji.

Zawartość znacznej części jonów Fe³⁺ (8,65%) w soli przed procesem oczyszczania świadczy o tym, że jony Fe²⁺ zawarte w soli zielonej w wyniku długoletniego składowania uległy utlenieniu powietrzem atmosferycznym. Ponadto duże zawartości magnezu i tytanu wskazują na pozostałości po nierozłożonej rudzie tytanonośnej.

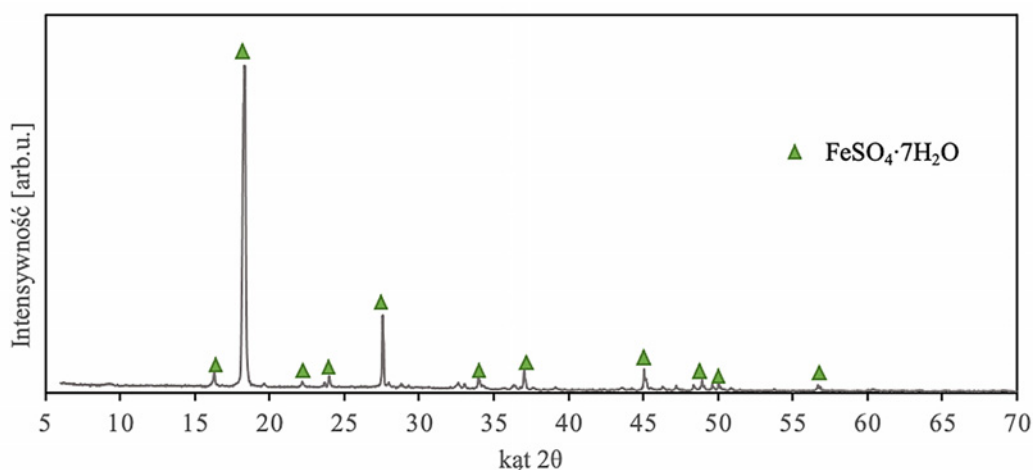
Proces oczyszczenia pozwolił na obniżenie zawartości pierwiastków takich jak Mg, Ca, Na, Zn czy Ti. Wzrost zawartości jonów Fe²⁺ również jest pozytywnym efektem procesu rekryształizacji.

Na ryc. 3 przedstawiono dyfraktogram odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II). Na dyfraktogramie można zauważyć linie charakterystyczne dla siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II) oraz pięciowodnego siarczanu(VI) wodorotlenku żelaza(III).

Na ryc. 4 przedstawiono dyfraktogram siarczanu(VI) żelaza(II) po procesie rekryształizacji. W wyniku procesu rekryształizacji otrzymano sól, w której zidentyfikowano jedną fazę krystaliczną, pochodzącą od siedmiowodnego siarczanu(VI) żelaza(II).



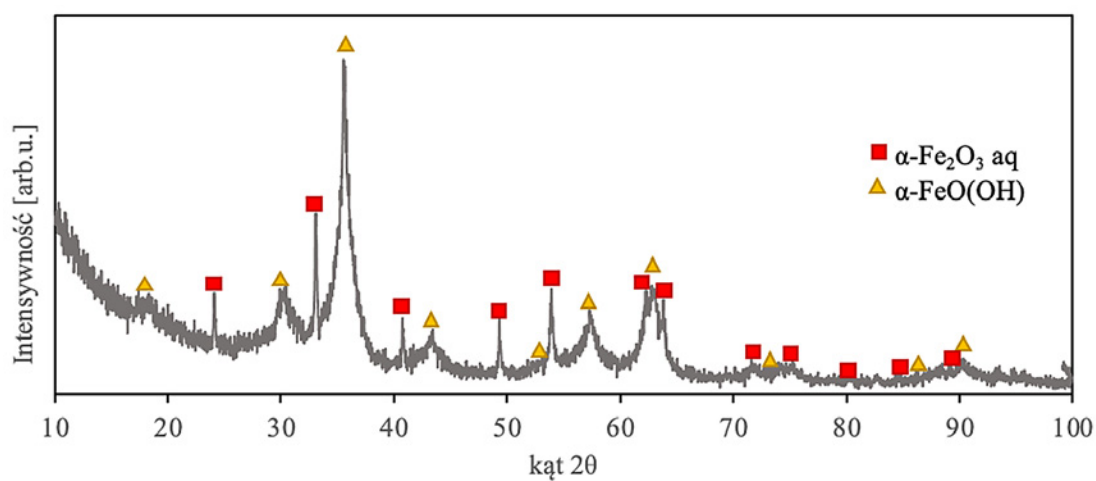
Ryc. 3. Dyfraktogram odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) przed rekryształizacją



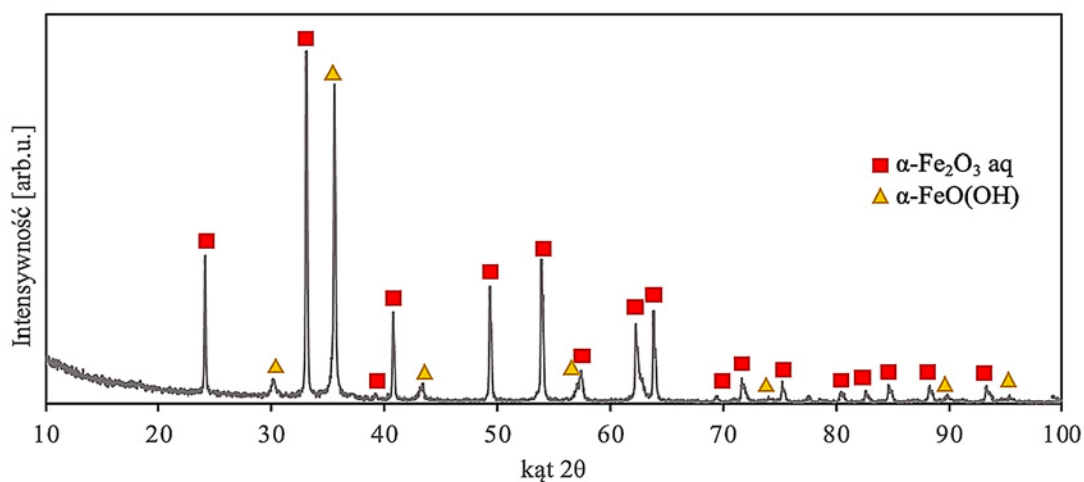
Ryc. 4. Dyfraktogram odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II) po rekryształizacji

Charakterystyka otrzymanych pigmentów

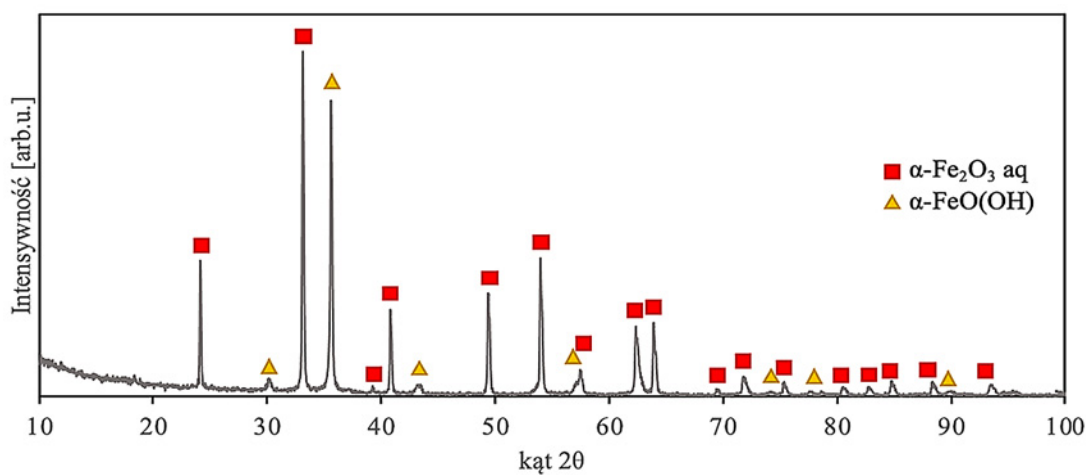
Otrzymane próbki pigmentów zostały poddane analizie XRD. Na ryc. 5–7 przedstawiono dyfraktogramy otrzymanych pigmentów.



Ryc. 5. Dyfraktogram próbki KS1



Ryc. 6. Dyfraktogram próbki KS2



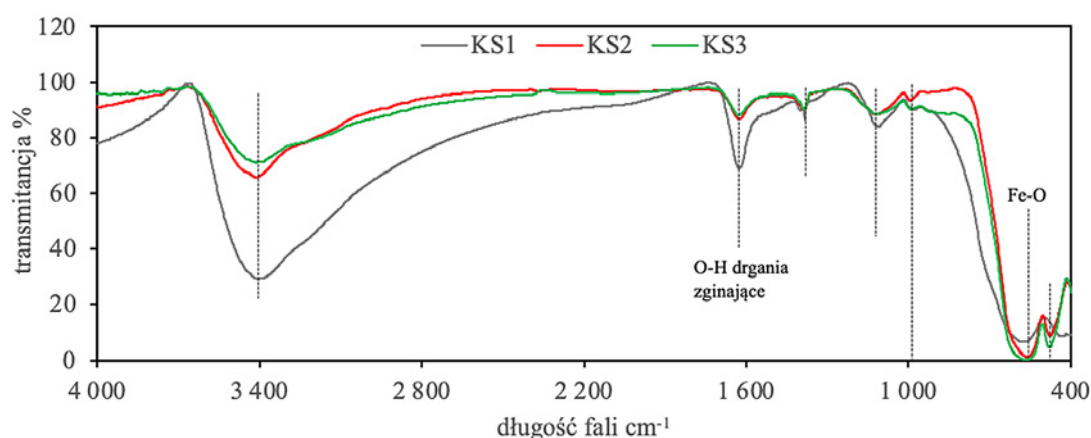
Ryc. 7. Dyfraktogram próbki KS3

W próbkach KS1, KS2 oraz KS3 zidentyfikowano głównie dwie fazy krystaliczne – uwodniony hematyt (nr karty: 01-073-8431) oraz wodorotlenek tlenek żelaza(III) (nr karty: 01-74-3080). Próbkę te różniły się zawartością poszczególnych faz. W próbce KS1 wodorotlenek tlenek żelaza(III) stanowił ok. 91%, a uwodniony hematyt tylko 9%. Uwodniony hematyt zgodnie z danymi literaturowymi [8] powstaje w wyniku procesu rozkładu α -FeO(OH).

Ponadto szerokie refleksy α -FeO(OH) na dyfraktogramie próbki KS1 świadczą, iż jest to faza drobnokrystaliczna. Średnia wielkość krystalitów, obliczona na podstawie szerokości połówkowej refleksów dla tej fazy, wynosi 4,7 nm. Faza uwodnionego hematytu jest grubokrystaliczna, co uwiadaczniają wąskie refleksy. Średnia wielkość krystalitów dla tej fazy wynosi ponad 100 nm.

W próbce KS2 zawartość uwodnionego hematytu wynosiła ok. 74%, a wodorotlenku tlenku żelaza(III) 26%. Z kolei próbka KS3 zawierała 20% wodorotlenku tlenku żelaza(III) oraz 80% fazy uwodnionego hematytu. W obu przypadkach uwodniony hematyt jest grubokrystaliczny.

Na ryc. 8 przedstawiono widma FT-IR badanych materiałów.



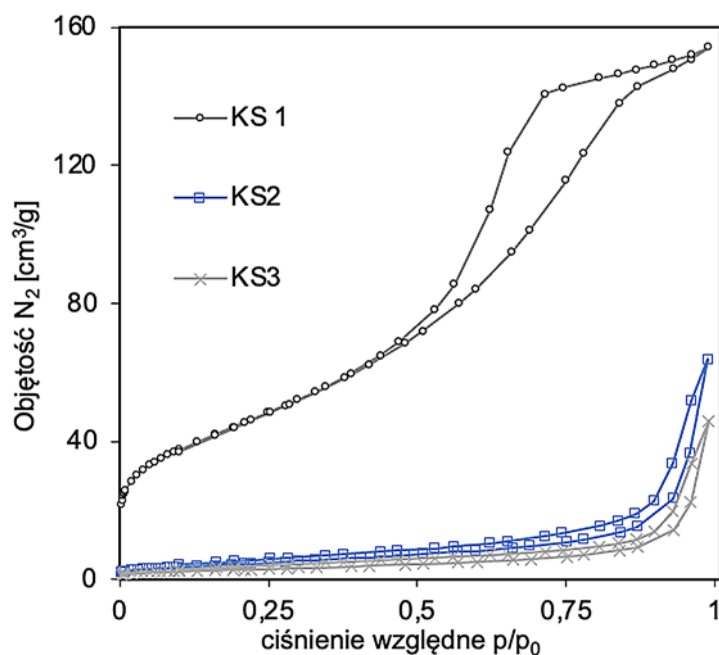
Ryc. 8. Porównanie widm FT-IR dla próbek KS1, KS2, KS3

Na uzyskanych widmach FT-IR można zaobserwować charakterystyczne dla γ -FeO(OH) pasmo drgań od wiązania Fe–O w pozycji 480 cm^{-1} . Ponadto delikatne załamanie wykresu przy pasmach o wartościach równych 800 cm^{-1} , 900–990 cm^{-1} jest właściwe drganiom wiązania O–H związków α -FeO(OH) i γ -FeO(OH). Pasma w pozycji 560 cm^{-1} świadczy o obecności wiązania Fe–O właściwego dla hematytu. Ostatnie, szerokie pasmo z maksimum w pozycji 3400 cm^{-1} jest charakterystyczne dla wody zaabsorbowanej na powierzchni próbki, a dokładniej dla drgań rozciągających grup O–H. Dla próbki KS1 intensywność tego pasma jest największa, co świadczy, że zawiera ona najwięcej wody w porównaniu z pozostałymi próbkami. Jest to zgodne z analizą XRD, według której próbka KS1 zawiera ok. 90% fazy α -FeO(OH). Próbkę KS3 i KS2 mają porównywalną intensywność pasma od zaabsorbowanej wody.

Na ryc. 9 przedstawiono izotermę adsorpcji azotu mierzone w temperaturze ciekłego azotu.

Kształt izoterm dla materiału KS1 zgodnie z klasyfikacją wg IUPAC odpowiada typowi V charakterystycznemu dla materiałów mezoporowatych. Biorąc pod uwagę kształt histerezy, możemy stwierdzić, iż jest typu E – charakterystyczny dla porów o kształcie sferycznym z otwartymi końcami. Kształt pozostałych izoterm jest również charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych o znacznie mniejszej pojemności adsorpcyjnej. Na podstawie analizy izoterm adsorpcji, uzyskanych metodą BET, określono powierzchnię właściwą otrzymanych pigmentów oraz wyznaczono objętość mikro- i mezopor. Otrzymane wyniki badań dla poszczególnych próbek przedstawiono w tabeli 3.

Największą powierzchnię właściwą 162 m^2/g miała próbka KS1 syntezowana w najniższej temperaturze 160°C.



Ryc. 9. Porównanie izoterm adsorpcji dla otrzymanych próbek

Tabela 3. Wyniki badań powierzchni właściwej i objętości porów dla próbek pigmentów

Nazwa próbki	Parametry powierzchniowe i strukturalne			
	S_{BET} m ² /g	V_{total} cm ³ /g	$V_{\text{mikro DR}}$ cm ³ /g	V_{mezo} cm ³ /g
KS1	162	0,392	0,071	0,321
KS2	17	0,099	0,007	0,092
KS3	10	0,071	0,020	0,051

Tabela 4. Zestawienie wyników oznaczenia liczby olejowej poszczególnych próbek pigmentu

Nazwa próbki	Liczba olejowa [g/100g]
KS1	32
KS2	23
KS3	20

Tabela 5. Zestawienie pomiarów wartości L , a i b otrzymanych próbek pigmentów

Nazwa próbki	Wartość mierzona		
	L	a	b
KS1	31,28	4,87	4,09
KS2	37,51	17,46	10,90
KS3	37,69	14,19	6,99

W tabeli 4 przedstawiono wyniki oznaczenia liczby olejowej zgodnie z normą [9].

Porównując otrzymane wartości liczby olejowej do wartości dla pigmentów komercyjnych, takich jak czerwień żelazowa B-140 i czerwień żelazowa B-160 [10, 11, 12], można stwierdzić, że otrzymane pigmenty czerwone osiągnęły zbliżony wynik. Ewentualne różnice mogą wynikać z faktu, iż oznaczenie liczby olejowej zależy od operatora, a także wynika z tego, iż pigmenty komercyjne są poddawa-



Ryc. 10. Pasta pigmentowa z próbki czerwonej KS3

ne dodatkowo obróbce powierzchniowej, która może zmniejszać zwilżalność pigmentów. Na ryc. 10 przedstawiono pastę pigmentową otrzymaną podczas badania liczby olejowej dla próbki KS3.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań barwy w systemie CIELAB otrzymanych pigmentów.

Przyjęto, że próbka KS1 będzie próbką wzorcową, do której reszta pigmentów będzie porównywana, dlatego została ona ustawiona jako target w analizie koloru. Aby określić różnicę barwy pomiędzy próbkami, korzystano ze wzoru:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Przyjmuje się, że standardowy obserwator zauważa różnicę barw następująco:

$0 < \Delta E < 1$ – nie zauważa różnicy,

$1 < \Delta E < 2$ – zauważa różnicę jedynie doświadczony obserwator,

$2 < \Delta E < 3,5$ – zauważa różnicę również niedoświadczony obserwator,

$3,5 < \Delta E < 5$ – zauważa wyraźną różnicę barw,

$5 < \Delta E$ – obserwator odnosi wrażenie dwóch różnych barw [7].

Obliczone wartości zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Zestawienie różnic wartości L , a i b pomiędzy próbką targetowaną (KS1) a próbką porównywaną

Nazwa próbki	wartość mierzona			
	ΔL	Δa	Δb	ΔE
KS2	6,24	12,59	6,81	15,61
KS3	6,41	9,32	2,90	11,68

Po analizie koloru ustalono, że każdy z porównywanych pigmentów jest jaśniejszy od pigmentu KS1, a także wszystkie mają barwę w przestrzeni między żółcią a czerwienią. Ponadto porównując wartości ΔE między sobą, można stwierdzić, że różnicę barwy między próbką KS2 i KS3 zauważy również niedoświadczony obserwator.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

1. Rekrytalizacja jest skuteczną metodą oczyszczenia odpadowego siarczanu(VI) żelaza(II), pozwalającą na zwiększenie zawartości żelaza(II) i obniżenie zawartości zanieczyszczeń – szczególnie związków barwiących, wpływających na barwę pigmentu (związki Mn).
2. Wzrost temperatury syntezy prowadzi do uzyskania pigmentów o większej zawartości uwodnionego hematytu powstającego z rozkładu $\alpha\text{-FeO(OH)}$.
3. Zwiększenie ciśnienia i temperatury podczas syntezy wpłynęło na zwiększenie krystalitów uzyskanych produktów.
4. Zwiększenie rozmiaru cząstek wpływa na zmianę barwy pigmentu.
5. Z obserwacji pigmentów podczas badań wynika, że pigmenty o barwie czerwonej mają większą gęstość nasypową.
6. Liczba olejowa otrzymanych pigmentów jest porównywalna z wartością liczby olejowej dla pigmentów komercyjnych.

Na podstawie otrzymanych wyników badań możemy stwierdzić, że odpadowy siarczan(VI) żelaza(II) zdeponowany na składowisku w grupie Azoty Zakłady Chemiczne „POLICE” SA jest perspektywnym surowcem do produkcji pigmentów żelazowych o właściwościach zbliżonych do istniejących pigmentów komercyjnych.

LITERATURA

- [1] Krześlak A., Hoffmann J., Zieliński S. Najlepsze dostępne techniki (BAT). Wytyczne dla branży chemicznej w Polsce. Warszawa, Ministerstwo Środowiska, 2009.
- [2] Buxbaum G. (red.). Industrial inorganic pigments. Weinheim, Wiley, 1998.
- [3] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2011 roku w sprawie katalogu odpadów (DzU z dnia 8 października 2001 r.).
- [5] CIELAB schemat. <https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/> (dostęp online 01.04.2021).
- [6] Mielicki J. Zarys wiadomości o barwie. Łódź, Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki, 1997.
- [7] Stockman H.M., Gevers T. Color measurement by imaging spectrometry. Comput. Vis. Image Underst. 2000, 79, 236–249.
- [8] Wolska E., Schwertmann U. Nonstoichiometric structures during dehydroxylation of goethite Z. Kristallogr. 1989, 189, 223–227.
- [9] Ogólne metody badań pigmentów i wypełniaczy – Oznaczanie liczby olejowej, PN-EN ISO 787-5:1999.
- [10] Gettens R.J., Stout G.L. Painting materials. New York, Dover Publications Inc., 1966.
- [11] Czerwień żelazowa B-140. <http://www.boruta-zachem.pl/> (dostęp online 01.04.2021).
- [12] Czerwień żelazowa B-160. <http://www.boruta-zachem.pl/> (dostęp online 01.04.2021).

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW Z FOTOKATALITYCZNEGO UKŁADU TLENKÓW Ta_2O_5 – V_2O_5

Patryk STAUS, Grażyna DĄBROWSKA

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

WSTĘP

Zarówno tlenek tantalumu(V), jak i tlenek wanadu(V) ze względu na ich szerokie zastosowanie są przedmiotem wszechstronnych badań [1–13]. Znana jest ich struktura, stabilność termiczna i właściwości fizykochemiczne. V_2O_5 jest substancją stałą o barwie pomarańczowej i gęstości $3,35 \text{ g/cm}^3$ [1]. Topi się w temperaturze 675°C [2]. Tlenek wanadu(V) ma trzy odmiany polimorficzne: rombową $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ [3], jednoskośną $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ [4] oraz metastabilną rombową $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ [5]. Najbardziej stabilna odmiana $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ krystalizuje w układzie rombowym, a parametry jej komórki elementarnej wynoszą: $a = 11,512 \text{ \AA}$, $b = 3,564 \text{ \AA}$, $c = 4,368 \text{ \AA}$, $Z = 2$ [3]. Tlenek tantalumu(V), drugi składnik badanego układu, jest ciałem stałym barwy białej, o gęstości $8,2 \text{ g/dm}^3$ [6]. Topi się w temperaturze 1870°C [7]. Z dostępnych danych literaturowych wiadomo, że tlenek ten występuje w dwóch odmianach krystalograficznych niskotemperaturowych rombowych: $\text{L-Ta}_2\text{O}_5$ ($a = 6,198(5) \text{ \AA}$, $b = 40,290(33) \text{ \AA}$, $c = 3,888(5) \text{ \AA}$, $Z = 11$) i $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ($a = 6,217 \text{ \AA}$, $b = 3,677 \text{ \AA}$, $c = 7,794 \text{ \AA}$, $Z = 2$) [8, 9] oraz dwóch odmianach wysokotemperaturowych: rombowej $\text{T-Ta}_2\text{O}_5$ ($a = 43,977(8) \text{ \AA}$, $b = 3,894(1) \text{ \AA}$, $c = 6,209(3) \text{ \AA}$, $Z = 12$) i tetragonalnej $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$ ($a = 3,86 \text{ \AA}$, $c = 36,18 \text{ \AA}$, $Z = 6$) [10, 11]. Z literatury znane są również wysokotemperaturowe metastabilne odmiany tlenku tantalumu(V), które otrzymano w wyniku powolnego chłodzenia odmiany $\text{H-Ta}_2\text{O}_5$. Odmiany te krystalizują w układzie jednoskośnym i trójskośnym [12, 13].

Oba tlenki, będące składnikami badanego układu Ta_2O_5 – V_2O_5 , są używane jako fotokatalizatory w heterogenicznej fotokatalizie półprzewodnikowej, która cieszy się w ostatnich latach dużym zainteresowaniem ze względu na znaczące zastosowanie w oczyszczaniu wody, powietrza, wytwarzaniu wodoru z wody oraz redukcji dwutlenku węgla do paliw [14–30]. Ta_2O_5 jest stosowany jako fotokatalizator do redukcji zanieczyszczeń i rozkładu wody na H_2 i O_2 [21]. Jego nanocząstki aktywowane światłem widzialnym spowalniają rozwój mikrobów [22]. W układzie fotokatalitycznym z grafitowym azotkiem węgla kilkukrotnie zwiększa wydajność rozkładu wody na gazowy tlen i wodór [23]. Ponadto ze względu na wysoki współczynnik załamania światła tlenek ten stosowany jest w optyce [24, 25].

Również tlenek wanadu(V) wykazuje właściwości fotokatalityczne zarówno w postaci czystej, jak i jako składnik układów podwójnych ($\text{NiO-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$) i potrójnych ($\text{Ag-TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$; $\text{GO-V}_2\text{O}_5\text{-Pt}$) [26–30]. Układy trójskładnikowe zawierające V_2O_5 cechuje wysoka wydajność w usuwaniu odpadów organicznych (barwników, rozpuszczalników) oraz właściwości bakterio- i grzybobójcze [29, 30].

Biorąc pod uwagę interesujące właściwości fotokatalityczne tlenków Ta_2O_5 i V_2O_5 , można przypuszczać, że fazy i związki tworzące się z ich udziałem mogą również wykazywać takie właściwości, a nawet stanowić wydajniejsze i bardziej selektywne fotokatalizatory wielu procesów przemysłowych.

Zarówno tlenek tantalumu(V), jak i tlenek wanadu(V) są dobrze poznane. Znacznie skromniejsza bibliografia dotyczy układu dwuskładnikowego Ta_2O_5 – V_2O_5 [31–37]. W dostępnej literaturze nie ma zgodności co do liczby i rodzaju faz tworzących się w tym układzie. Z jedyne diagramu fazowego, opracowanego przez Schadow i in. [31], wynika, że w układzie tworzą się dwa związki: TaVO_5 oraz $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$. Zuev [32] w pracy dotyczącej faz tworzących się w trójskładnikowym układzie tlenków V_2O_5 – Ta_2O_5 – MoO_3 , oprócz istnienia w układzie dwuskładnikowym Ta_2O_5 – V_2O_5 wymienionych związków, wspomina o tworzeniu

się fazy typu roztworu stałego o wzorze $\text{V}_{5-4x}\text{Ta}_{5+4x}\text{O}_{25}$, dla $x \in <0,25; 1>$. Natomiast Yamaguchi i in. [33] twierdzą, że w układzie tworzą się trzy związki: TaVO_5 , $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ i $\text{Ta}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$. W pracy rosyjskich badaczy, z 1963 roku [34] zasygnalizowano ponadto istnienie związków $\text{Ta}_7\text{V}_3\text{O}_{25}$, $\text{Ta}_{12}\text{V}_2\text{O}_{35}$ i $\text{Ta}_{34}\text{V}_6\text{O}_{100}$.

Dostępne w literaturze informacje dotyczące syntezy i właściwości związków tworzących się w układzie Ta_2O_5 – V_2O_5 są fragmentaryczne i często sprzeczne [31–37]. Znane są karty charakterystyk rentgenowskich tylko trzech związków, tj. TaVO_5 , $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ i $\text{Ta}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$ [31, 33, 35].

W kilku pracach [31, 36, 37] podana jest informacja, że faza TaVO_5 tworzy dwie odmiany polimorficzne, jednak temperatury przejścia polimorficznego w zależności od źródła publikacyjnego są różne. Podana jest informacja o przemianie odmiany rombowej α - TaVO_5 w odmianę tetragonalną β - TaVO_5 w 880°C [31], natomiast w innym artykule temperatura ta wynosi 600°C [36]. W artykule Wanga i in. [37] zasygnalizowana jest jedynie przemiana polimorficzna odmiany jednoskośnej w rombową, która zachodzi w temperaturze -14°C .

Kontrowersje budzą też informacje dotyczące stabilności termicznej tych związków. Wang i in. [37] twierdzą, że TaVO_5 topi się inkongruentnie i rozkłada powyżej 1027°C , natomiast Yamaguchi i in. [33], że TaVO_5 rozkłada się do $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ w temperaturze 1010°C , a $\text{Ta}_{18}\text{V}_4\text{O}_{55}$ rozkłada się do $9\text{Ta}_2\text{O}_5$ – V_2O_5 i V_2O_5 w zakresie temperatur 930 – 1020°C . O trwałości termicznej związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ nie znaleziono żadnych informacji. Na podstawie danych literaturowych stwierdzono także, że związki TaVO_5 i $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ nie były badane metodą spektroskopii w podczerwieni oraz UV-Vis.

Przegląd danych bibliometrycznych wykazał, że zasygnalizowane informacje dotyczące tworzenia się związków i faz typu roztworu stałego w badanym układzie tlenków Ta_2O_5 – V_2O_5 wymagają potwierdzenia doświadczalnego.

Głównym celem prezentowanej pracy było zatem zbadanie reaktywności tlenku tantalu(V) z tlenkiem wanadu(V) i wykazanie, jakie związki i fazy typu roztworu stałego tworzą się w atmosferze powietrza, w fazie stałej, w wyniku reakcji pomiędzy tymi tlenkami. Następnie ustalenie warunków syntezy i stabilności termicznej tworzących się faz oraz uzupełnienie danych dotyczących niektórych ich właściwości fizykochemicznych.

METODYKA BADAŃ

Do badań przygotowano z tlenków: V_2O_5 czda (Aldrich, USA) oraz Ta_2O_5 czda (POCh, Gliwice) 7 próbek o składach tak dobranych, aby odpowiadały związkowi, o których z literatury wiadomo, że mogą się tworzyć w wybranym do badań układzie tlenków. Skład mieszanin wyjściowych przedstawiono w tabeli.

Przygotowane mieszaniny substratów odpowiadające poszczególnym fazom poddawano homogenizacji poprzez utarcie w planetarnym młynie agatowym firmy Fritsch. Synteza faz prowadzona była metodą ceramiczną, polegającą na prażeniu otrzymanych mieszanin w atmosferze powietrza, w 24- lub 12-godzinnych etapach w wybranych temperaturach z zakresu 550 – 1000°C w piecu komorowym firmy Czylok typu FCF 3,5 HM. Próbkę po każdym etapie prażenia były poddawane badaniom metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Wybrane próbki zostały poddane również badaniu metodą termicznej analizy różnicowej w połączeniu z termogravimetrią (DTA-TG). Na podstawie otrzymanych wyników możliwe było określenie dalszego sposobu postępowania. Po każdym etapie ogrzewania próbek notowano zmiany ich masy oraz barwy.

Badania metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru EMPYREAN II, produkcji PANalytical, Holandia. Źródło promieniowania stanowiła lampka z miedzianą anodą ($\lambda_{\text{sr.}} = 0,15418 \text{ nm}$) mająca monochromator grafitowy. Pomiaru zostały wykonane metodą krokową, tzn. zliczaniem impulsów w stałym czasie 70 s , krok przesuwu goniometru 2θ wynosił $0,013^\circ$. Do zgromadzenia danych zastosowano program Data Collection, a do opracowania otrzymanych wyników wykorzystano programy DHN/PDS.

Badania metodą DTA/TG wykonywano za pomocą derywatografu F. Paulik – L. Paulik – L. Erdey, firmy MOM Budapeszt. Pomiary zostały wykonane w atmosferze powietrza, w przedziale temperatur 20–1000°C, przy czułości galwanometru DTA 1/5 i stałej szybkości ogrzewania 10°/min. Wszystkie badania wykonywano w tyglach kwarcowych. Masa badanych próbek wynosiła zawsze 500 mg. Jako substancję odniesienia zastosowano α -Al₂O₃. Dokładność odczytu temperatury, wyznaczoną na podstawie powtórzeń, ustalono na $\pm 5^\circ\text{C}$.

Wyselekcjonowane próbki poddano badaniom metodą DTA/TG przy użyciu aparatu SDT 2960 firmy TA Instruments. Pomiary prowadzono w atmosferze powietrza, w zakresie temperatur 20–1500°C, przy szybkości ogrzewania 10°/min. Pomiary wykonywano w tyglach korundowych. Masa badanych próbek wynosiła ~25 mg.

Badania metodą IR wykonano przy użyciu spektrometru IR SPECORD M 80, produkcji Carl Zeiss Jena, NRD, stosując technikę prasowania pastylek z KBr w stosunku masowym 1 : 300. Pomiary wykonano w zakresie liczb falowych 1200÷200 cm⁻¹.

Do badań metodą spektroskopii UV-Vis, o zakresie długości fali 200–1000 nm, wykorzystano spektrofotometr UV-Vis-V-670, firmy (JASCO, Japonia) ze sferą całkowitą PIV-756/PIN-757. Widma rejestrowano w temperaturze pokojowej.

WYNIKI BADAŃ

W pierwszym etapie badań wszystkie próbki naważono z tlenków V₂O₅ i Ta₂O₅. Syntezę próbek prowadzono w atmosferze powietrza, ogrzewając próbki w następujących warunkach: 550°C (24 h) → 600°C (24 h) → 600°C (24 h) → 650°C (24 h) → 700°C (12 h) → 800°C (12 h) → 900°C (12 h) → 1000°C (12 h). Składy mieszanin wyjściowych oraz wyniki analizy fazowej XRD wszystkich próbek po ostatnim etapie ogrzewania zamieszczono w tabeli 1.

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

Numer próbki	Przewidywany produkt syntezy	Skład mieszanin wyjściowych [% mol]				Skład próbek po ostatnim etapie ogrzewania	Parametr x in Ta _{9-x} V _{1+x} O ₂₅
		z tlenków		ze związków			
		Ta ₂ O ₅	V ₂ O ₅	TaVO ₅	Ta ₉ VO ₂₅		
1	TaVO ₅	50,00	50,00	100,00	–	α-TaVO ₅	
2	Ta ₆ V ₄ O ₂₅	60,00	40,00	93,75	6,25	Ta _{9-x} V _{1+x} O ₂₅	x = 3,00
3	Ta ₇ V ₃ O ₂₅	70,00	30,00	83,33	16,67		x = 2,00
4	Ta ₁₈ V ₄ O ₅₅	81,82	18,18	56,25	43,75		x = 0,82
5	Ta ₃₄ V ₆ O ₁₀₀	85,00	15,00	41,67	58,33		x = 0,50
6	Ta ₁₂ V ₂ O ₃₅	85,71	14,29	37,50	62,50		x = 0,43
7	Ta ₉ VO ₂₅	90,00	10,00	–	100,00	Ta ₉ VO ₂₅	x = 0,00

Kolejnym etapem tej pracy było przeprowadzenie syntez badanych próbek z osobno otrzymanych faz, tj. TaVO₅ i Ta₉VO₂₅. Mieszaniny związków ogrzewano w następujących warunkach: 700°C (24 h) → 725°C (24 h) → 750°C (24 h) → 800°C (12 h) → 800°C (24 h) → 850°C (24 h).

Podczas ogrzewania próbek obserwowano ich barwę. Wszystkie mieszaniny wyjściowe tlenków miały barwę jasnopomarańczową, natomiast próbki po ostatnim etapie ogrzewania w zależności od ich składu miały barwy od jasnożółtej do brązowej o różnych odcieniach. Zmiana barwy syntezowanych próbek świadczy dodatkowo o zmianie ich składu w stosunku do mieszanin substratów.

Skład fazowy wszystkich badanych próbek po ostatnim etapie ich ogrzewania wskazał, że w badanym układzie V₂O₅-Ta₂O₅ w atmosferze powietrza tworzą się dwa związki, a mianowicie TaVO₅ i Ta₉VO₂₅,

oraz roztwór stały, którego matrycą jest związek Ta₉VO₂₅. O tworzeniu się roztworu stałego w próbkach od nr 2 do 6 świadczy obecność na dyfraktogramach tych próbek linii charakteryzujących tylko związek Ta₉VO₂₅ oraz fakt, że linie te są nieznacznie przesunięte w kierunku niższych wartości kątów 2θ, tj. odpowiadają im wyższe wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl}. W tym etapie badań należy sądzić, że roztwór ten powstaje poprzez wbudowanie jonów wanadu V⁵⁺ w sieć krystaliczną Ta₉VO₂₅ w miejsce jonów tantalu Ta⁵⁺.

Synteza i właściwości fizykochemiczne związku TaVO₅

Wyniki przeprowadzonych badań upoważniają do stwierdzenia, że związek TaVO₅ można otrzymać przez ogrzewanie równomolowej mieszaniny tlenków Ta₂O₅ i V₂O₅ w atmosferze powietrza zgodnie z równaniem reakcji:



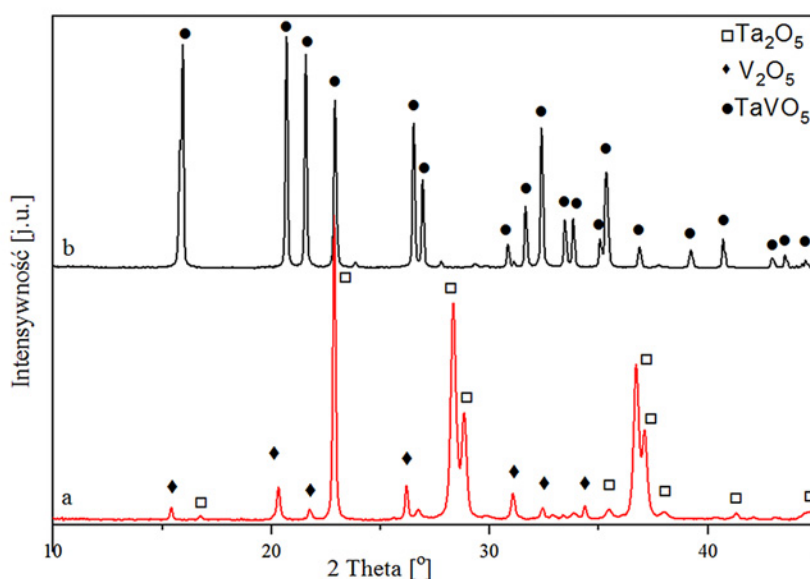
w następujących warunkach:

550°C (24 h) → 600°C (24 h) → 600°C (24 h) → 650°C (24 h) → 700°C (12 h).

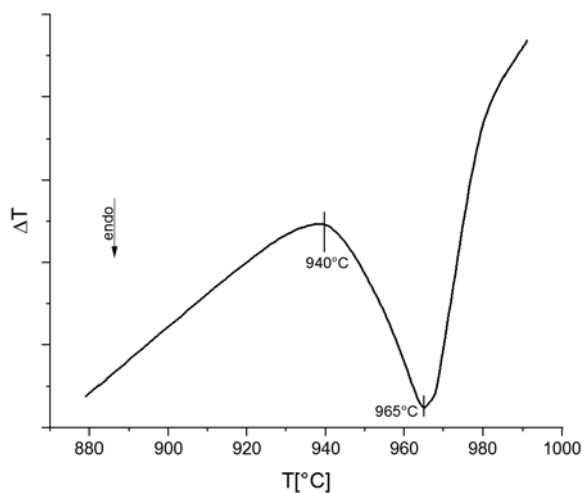
Zsyntezowany związek TaVO₅ ma barwę ciemnożółtą. Na ryc. 1 przedstawiono fragment dyfraktogramu mieszaniny tlenków o składzie 50,00% mol Ta₂O₅ i 50,00% mol V₂O₅ oraz dyfraktogram związku TaVO₅ otrzymanego z tej mieszaniny. Stwierdzono, że jego charakterystyka rentgenowska jest zgodna z charakterystyką odmiany rombowej α-TaVO₅, tj. z kartą PDF 04-009-8531.

W następnym etapie pracy przeprowadzono badania zmierzające do ustalenia właściwości termicznych związku TaVO₅ metodą DTA-TG do 1000°C. Na krzywej DTA związku TaVO₅ do 1000°C zarejestrowano tylko jeden endotermiczny efekt o temperaturze początku równej 940°C (ryc. 2). Efektowi temu nie towarzyszył znaczący ubytek masy rejestrowany na krzywej TG. Stwierdzono również, że w tych warunkach badana próbka nie uległa stopieniu.

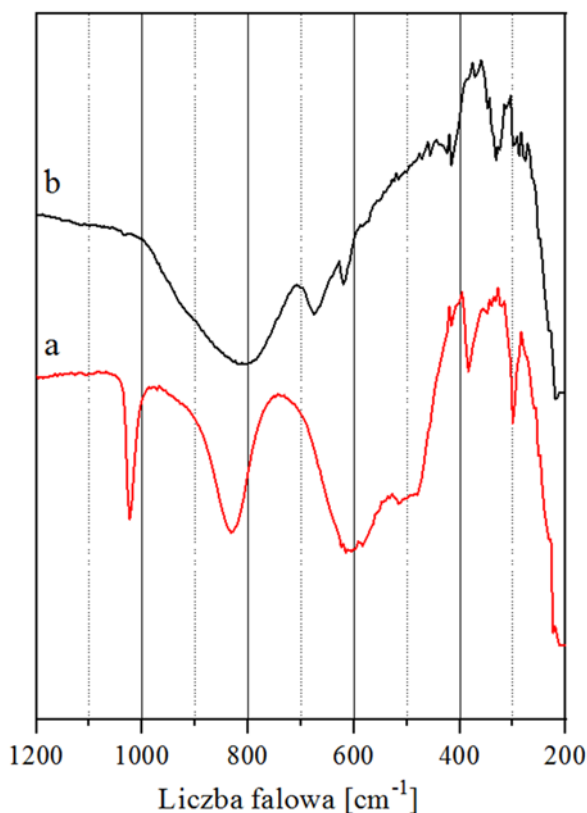
W celu ustalenia natury efektu rejestrowanego na krzywej DTA badanego związku TaVO₅ próbkę zawierającą tylko ten związek ogrzewano w powietrzu w ciągu 4 h w temperaturze 1000°C, a następnie gwałtownie ochłodzono ją do temperatury pokojowej. Po ujednorodnieniu przez ucieranie próbkę zbadano metodą XRD. Stwierdzono, że próbka związku TaVO₅ nie uległa wyraźnemu stopieniu, a jej barwa zmieniła się z ciemnożółtej na jaskrawożółtą. Analiza fazowa wykazała, że próbka zawierała



Ryc. 1. Fragment dyfraktogramu: a) mieszaniny wyjściowej 50,00% mol Ta₂O₅ i 50,00% mol V₂O₅, b) związku TaVO₅



Ryc. 2. Fragment krzywej DTA związku TaVO_5



Ryc. 3. Fragment widma IR: a) mieszaniny wyjściowej 50,00% mol Ta_2O_5 i 50,00% mol V_2O_5 ; b) związku TaVO_5

$\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ i V_2O_5 . W świetle uzyskanych wyników można niewątpliwie stwierdzić, że związek TaVO_5 nie topi się, lecz rozkłada w stanie stałym w temperaturze $\sim 940^\circ\text{C}$ z wydzieleniem $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ i V_2O_5 . W warunkach przeprowadzonego doświadczenia, tj. w temperaturze 1000°C , tylko $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ jest fazą stałą, co upoważnia do przypuszczenia, że identyfikowany w próbce V_2O_5 jest fazą krystalizującą z cieczy.

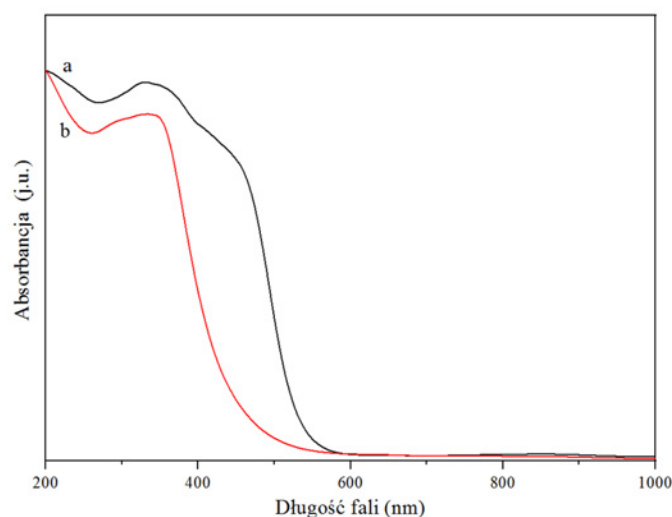
Związek TaVO_5 poddano również badaniom metodą spektroskopii w podczerwieni. Widmo IR mieszaniny tlenków o składzie 50,00% mol Ta_2O_5 i 50,00% mol V_2O_5 oraz widmo związku TaVO_5 otrzymanego z tej mieszaniny przedstawiono na ryc. 3.

Pasma absorpcji zostały zarejestrowane w zakresie liczb falowych $1200\text{--}250\text{ cm}^{-1}$. Z ryc. 3 wynika, że widmo IR związku TaVO_5 (krzywa b) różni się od widma mieszaniny tlenków (krzywa a) zarówno pod względem

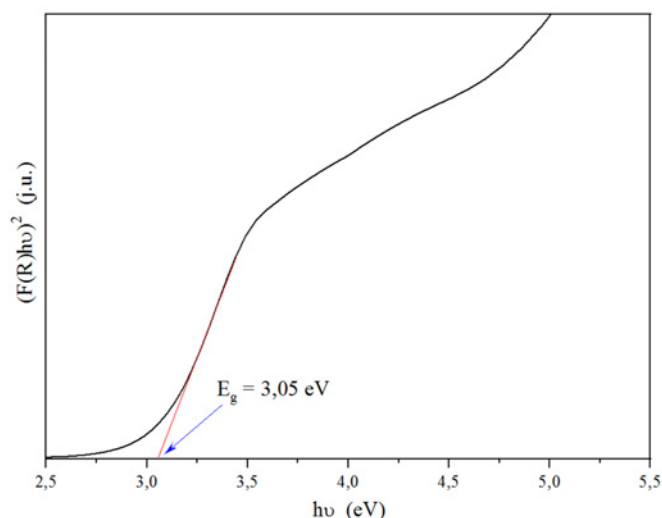
ilości rejestrowanych pasm, jak i ich położenia i intensywności. Zgodnie z danymi literaturowymi pasma absorpcji składające się na widmo IR mieszaniny tlenków (ryc. 3a) odpowiadają drganiom rozciągającym lub deformacyjnym wiązań w poliedrach koordynacyjnych obecnych w strukturach tych tlenków [38–40].

Widmo związku zawiera trzy pasma absorpcji powyżej 450 cm^{-1} . Pierwsze szerokie pasmo absorpcji rejestrowane jest w zakresie liczb falowych $1000\text{--}720\text{ cm}^{-1}$, z maksimum przy 810 cm^{-1} , z kolei dwa ostre pasma absorpcji rejestrowane są w zakresie liczb falowych $720\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ przy maksimum 675 cm^{-1} i 620 cm^{-1} . Na podstawie dostępnej literatury pasma te można przypisać drganiom rozciągającym wiązań Ta-O w oktaedrach TaO_6 [41, 42] oraz drganiom rozciągającym wiązań V-O w tetraedrach VO_4 [43, 44]. W zakresie poniżej 450 cm^{-1} w widmie można zauważyć dwa ostre pasma absorpcji o maksimum przy 420 cm^{-1} i 330 cm^{-1} . Pasma te można przypisać drganiom deformacyjnym wiązań mostkowych O-V-O w tetraedrach VO_4 oraz wiązań O-Ta-O w oktaedrach TaO_6 [41–44]. Mimo że przeprowadzone badania mają charakter tylko jakościowy, to na ich podstawie można niewątpliwie stwierdzić, że struktura związku TaVO_5 jest zbudowana z tetraedrów VO_4 i oktaedrów TaO_6 .

Następnie związek TaVO_5 poddano badaniom Uv-Vis-DR. Na ryc. 4 przedstawiono krzywą absorpcji dla mieszaniny o składzie 50,00% mol Ta_2O_5 i 50,00% mol V_2O_5 oraz związku TaVO_5 otrzymanego z tej mieszaniny.



Ryc. 4. Fragment widma UV-Vis: a) mieszaniny o składzie 50,00% mol Ta_2O_5 i 50,00% mol V_2O_5 ; b) związku TaVO_5



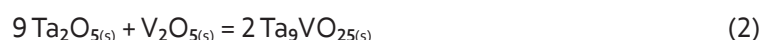
Ryc. 5. Wykres transformacji Kubelka-Munka dla związku TaVO_5

Na ryc. 5 przedstawiono przebieg transformacji Kubelka-Munka dla związku TaVO_5 .

Wartość przerwy energetycznej wyznaczono, kreśląc styczną do krzywej $(F(R) \cdot hv)^2$, przecinającą oś energii. Wartość przerwy energetycznej dla związku TaVO_5 wynosi 3,05 eV i związek ten może być zaklasyfikowany do grupy półprzewodników.

Synteza i właściwości fizykochemiczne związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$

Związek $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ otrzymano w wyniku reakcji przebiegającej w fazie stałej z mieszaniny tlenków o składzie 90,00% mol Ta_2O_5 i 10,00% mol V_2O_5 , zgodnie z równaniem reakcji:



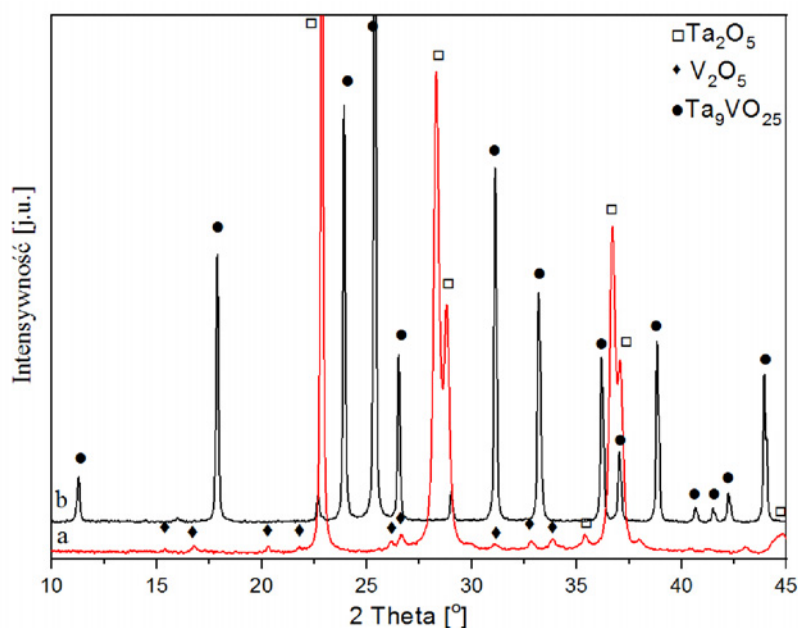
ogrzewając próbkę w następujących warunkach: 550°C (24 h) → 600°C (24 h) → 600°C (24 h) → 650°C (24 h) → 700°C (12 h) → 800°C (12 h) → 900°C (12 h) → 1000°C (12h).

Na ryc. 6 przedstawiono fragment dyfraktogramu mieszaniny tlenków o składzie 90,00% mol Ta_2O_5 i 10,00% mol V_2O_5 oraz dyfraktogram związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ otrzymanego z tej mieszaniny.

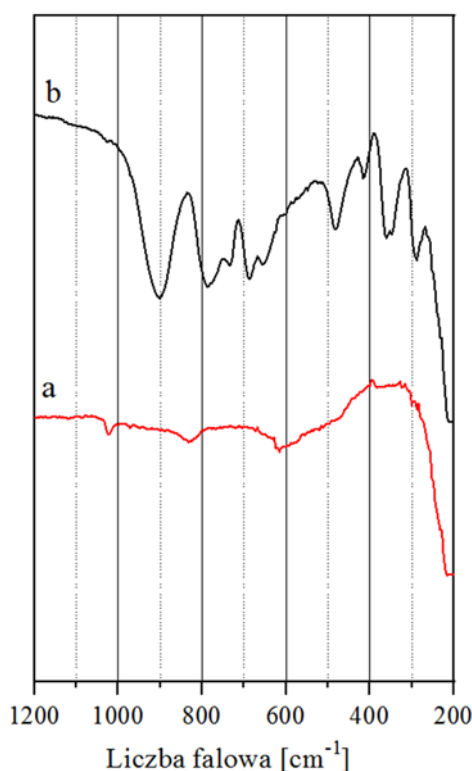
Otrzymany związek ma barwę jasnożółtą, a jego charakterystyka jest zgodna z kartą PDF 04-008-1777.

W celu ustalenia właściwości termicznych $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ związek ten poddano badaniom DTA/TG do 1000°C. Na krzywej DTA związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ nie zarejestrowano żadnych efektów termicznych do temperatury 1000°C. W związku z tym preparat poddano ogrzewaniu do temperatury 1650°C w piecu wyposażonym w pirometr. Stwierdzono, że próbka zawierająca $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ ogrzewana do temperatury 1650°C nie uległa stopieniu. Na tej podstawie stwierdzono, że badany związek jest trwały termicznie w atmosferze powietrza, tzn. nie rozkłada się i nie topi co najmniej do temperatury 1650°C.

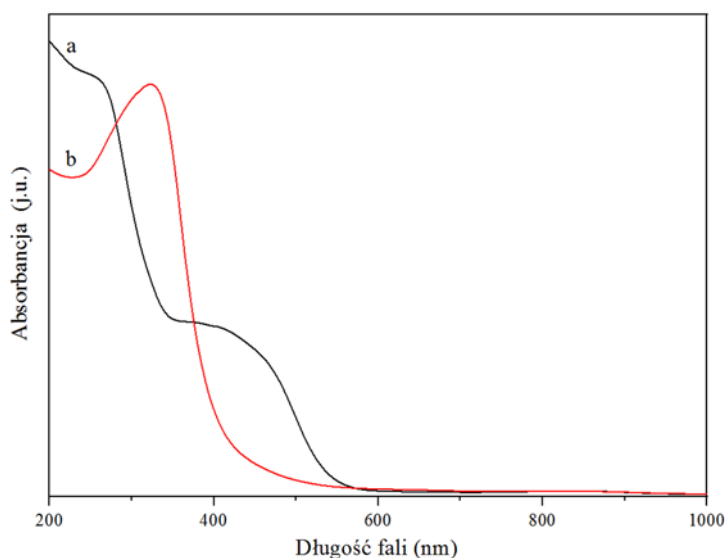
W dalszej części pracy wykonano badania związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ metodą spektroskopii w podczerwini, ponieważ w dostępnej literaturze nie znaleziono jego widma IR. Na ryc. 7 przedstawiono widmo IR mieszaniny tlenków o składzie 90,00% mol Ta_2O_5 i 10,00% mol V_2O_5 oraz widmo związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ otrzymanego z tej mieszaniny. Pasma absorpcji zostały zarejestrowane w zakresie liczb falowych 1200–200 cm^{-1} . Widmo związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ zawiera pięć pasm absorpcji powyżej 500 cm^{-1} . Dwa sze-



Ryc. 6. Fragment dyfraktogramu: a) mieszaniny wyjściowej 90,00% mol Ta_2O_5 i 10,00% mol V_2O_5 ; b) związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$

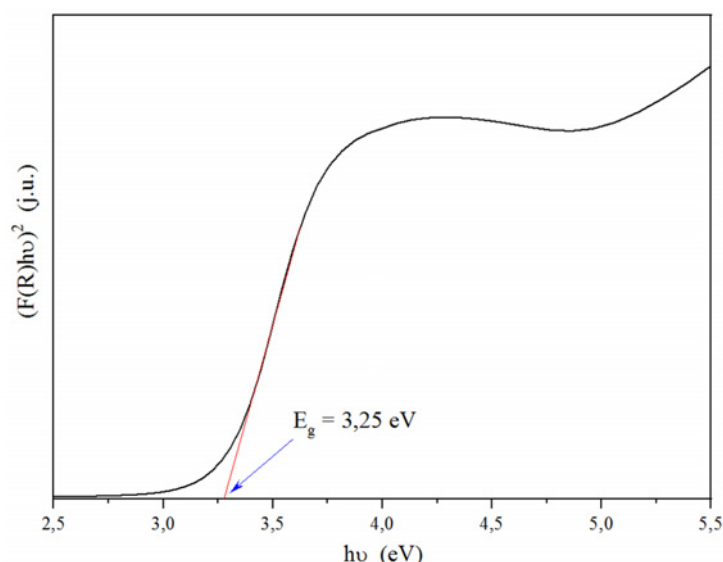


Ryc. 7. Fragment widma IR: a) mieszaniny wyjściowej 90,00% mol Ta_2O_5 i 10,00% mol V_2O_5 ; b) związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$



Ryc. 8. Fragment widma UV-Vis: a) mieszaniny o składzie 50,00% mol Ta_2O_5 i 50,00% mol V_2O_5 ; b) związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$

rookie pasma absorpcji rejestrowane są w zakresie liczb falowych 1000–750 cm^{-1} o maksimach przy 900 cm^{-1} i 790 cm^{-1} . Ostre pasma absorpcji rejestrowane są w zakresie liczb falowych 750–600 cm^{-1} o maksimach przy 730 cm^{-1} , 680 cm^{-1} i 650 cm^{-1} . Na podstawie dostępnej literatury pasma te można przypisać drganiom rozciągającym wiązań Ta-O w oktaedrach TaO_6 [43, 44] oraz drganiom rozciągającym wiązań V-O w tetraedrach VO_4 [43, 44]. Natomiast pasma położone w zakresie niższych liczb falowych, tj. 550–200 cm^{-1} o maksimach przy 480 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 370 cm^{-1} i 280 cm^{-1} , można przypisać drganiom deformacyjnym wiązań mostkowych O-V-O w tetraedrach VO_4 oraz wiązań O-Ta-O w oktaedrach TaO_6 [41–44].



Ryc. 9. Wykres transformacji Kubelka–Munka dla związku TaVO_5

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że struktura związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ zbudowana jest z oktaedrów TaO_6 oraz z tetraedrów VO_4 .

Związek $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ poddano badaniom Uv-Vis-DR. Na ryc. 8 przedstawiono krzywą absorpcji dla mieszaniny o składzie 90,00% mol Ta_2O_5 i 10,00% mol V_2O_5 oraz związku TaVO_5 otrzymanego z tej mieszaniny.

Na ryc. 9 przedstawiono przebieg transformacji Kubelka–Munka dla związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$

Wartość przerwy energetycznej wyznaczona na podstawie przecięcia osi energii styczną do krzywej $(F(R) \cdot h\nu)^2$ dla związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ wynosi 3,25 eV i wskazuje na to, że związek ten można zaklasyfikować do półprzewodników.

WNIOSKI

Otrzymane wyniki badań upoważniają do następujących wniosków:

1. Tlenek wanadu(V) reaguje z tlenkiem tantalum(V) w atmosferze powietrza z utworzeniem dwóch związków TaVO_5 i $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ oraz substytucyjnego roztworu stałego o ograniczonym zakresie homogeniczności i ogólnym wzorze $\text{Ta}_{9-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{25}$ dla $0 \leq x \leq 3$.
2. Roztwór stały $\text{Ta}_{9-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{25}$ powstaje poprzez wbudowanie jonów wanadu V^{5+} w sieć krystaliczną $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ w miejsce jonów tantalum Ta^{5+} . Roztwór stały $\text{Ta}_{9-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{25}$ można również otrzymać z odpowiednich mieszanin związków TaVO_5 i $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$.
3. Związek $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ jest trwały w atmosferze powietrza do temperatury co najmniej 1650°C .
4. Związek TaVO_5 rozkłada się w temperaturze 940°C do $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ i V_2O_5 .
5. Badania IR TaVO_5 i $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ pozwoliły stwierdzić, że struktura obu związków jest zbudowana z oktaedrów TaO_6 oraz z tetraedrów VO_4 .
6. Wyznaczona wartość przerwy energetycznej dla związku TaVO_5 wynosi $E_g = 3,05\text{eV}$, a dla związku $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ $E_g = 3,25\text{eV}$, co pozwala zaklasyfikować te związki do grupy półprzewodników.
7. Związki TaVO_5 i $\text{Ta}_9\text{VO}_{25}$ mogą zostać wykorzystane w procesach fotokatalitycznych.

LITERATURA

- [1] Encyklopedia techniczna. Chemia. Warszawa, PWN, 1972.
- [2] Kubashevski O., Evans R.L., Alcock C.B. Metallurgical thermochemistry. London, Pergamon Press, 1967.
- [3] Enjalbert R., Galy J. A refinement of the structure of V₂O₅. Acta Crystallogr. 1986, 42, 1467–1469.
- [4] Zou C.W., Yan X.D., Patterson A., Emanuelsson A.C. Temperature sensitive crystallization of V₂O₅: from amorphous film to β-V₂O₅ nanorods. Crys. Eng. Comm. 2010, 12, 691–693.
- [5] Cocciantelli J.M., Gravereau P., Doumerc J.P., Pouchard M., Hagenmuller P. On the preparation and characterization of a new polymorph of V₂O₅. J. Solid State Chem. 1991, 93, 497–502.
- [6] Perry D.L. Handbook of inorganic compounds. Boca Raton, CRC Press, 2011.
- [7] Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications. Park Ridge, Noyes Publications, 1992.
- [8] Stephenson N.C., Roth R.S. Structural systematic in the binary system Ta₂O₅–WO₃. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. Acta. Crystallogr. B. 1971, 27, 1037–1044.
- [9] Aleshina L.A., Loginova S.V. Rietveld analysis of X-ray diffraction pattern from β-Ta₂O₅ oxide. Krist. 2002, 47, 460–464.
- [10] Hummel H.U., Fackler R., Remmert P. Tantaloxide durch gasphasenhydrolyse, Druckhydrolyse und Transportreaktion aus 2H-TaS₂: Synthesen von TT-Ta₂O₅ und T-Ta₂O₅ und Kristallstruktur von T-Ta₂O₅. Chem. Ber. 1992, 125, 551–556.
- [11] Liu X.Q., Han X.D., Zhang Z., Ji L.F., Jiang Y.J. The crystal structure of high temperature phase Ta₂O₅. Acta Mater. 2007, 55, 2385–2396.
- [12] Terao N. Structure des oxides de tantale. J. Appl. Phys. 1967, 6, 21–34.
- [13] Waring J.L., Roth R.S. Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide. J. Res. Natl. Bur. Stand. A, 1968, 72, 175–186.
- [14] Ohtani B. Revisiting the fundamental physical chemistry in heterogeneous photocatalysis: Its thermodynamics and kinetics. Phys. Chem. Chem. Phys. 2014, 16, 1788–1797.
- [15] Ibhaddon A., Fitzpatrick P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. Catalysts. 2013, 3, 189–218.
- [16] Reddy P.A., Reddy P.V., Kwon E., Kim K.H., Akter T. i in. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. Environ. Int. 2016, 91, 94–103.
- [17] Fubao Z., Wang X., Liu H., Liu Ch., Wan Y. i in. Recent advances and applications of semiconductor photocatalytic technology. Appl. Sci. 2019, 9, 2489.
- [18] Peng C., Reid G., Wang H., Hu P. Perspective: photocatalytic reduction of CO₂ to solar fuels over semiconductors. J. Chem. Phys. 2017, 147, 030901-14.
- [19] Djurisi A.B., Leung Y.H., Ching A.M. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. Mater. Horizons. 2014, 1, 400–410.
- [20] Rafiq A., Ikram M., Ali S., Niaz F., Khan M. i in. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. J. Ind. Eng. Chem. 2021, 96, 111–128.
- [21] Zhu G., Lin T., Cu H., Zhao W., Zhang H. i in. Gray Ta₂O₅ nanowires with greatly enhanced photocatalytic performance. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016, 8, 122–127.
- [22] Nagaraju G., Karthik K., Shashank M. Ultrasound-assisted Ta₂O₅ nanoparticles and their photocatalytic and biological applications. Microchem. J. 2019, 147, 749–754.
- [23] Hong, Y., Fang, Z., Yin, B., Luo B., Zhao Y. i in. A visible-light-driven heterojunction for enhanced photocatalytic water splitting over Ta₂O₅ modified g-C₃N₄ photocatalyst. Int. J. Hydrogen Energy. 2017, 42, 6738–6745.
- [24] Sharma N., Kumar V.P., Kumar M., Kumari N., Karar V. i in. Fabrication and estimation of optical constants of hydrophobic Ta₂O₅ thin films. Optik. 2020, 202, 163697.
- [25] Flory F., Albrand G., Montelynard C., Pelletier E. Optical study of the growth of Ta₂O₅ and SiO₂ layers obtained by ion assisted deposition. Proc. SPIE 0652, Thin Film Technologies II, 1986.

- [26] Jayaraj S.K., Sadishkumar V., Arun T., Thangadurai P. Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2018, 85, 122–133.
- [27] Mohammed S.A., Amouri L.A., Yousif E., Ail A.A., Mabood F. i in. Synthesis of $NiO:V_2O_5$ nanocomposite and its photocatalytic efficiency for methyl orange degradation. *Heliyon*. 2018, 4, e00581.
- [28] Mandal R.K., Kundu S., Sain S., Pradhan S.K. Enhanced photocatalytic performance of V_2O_5 - TiO_2 nanocomposites synthesized by mechanical alloying with morphological hierarchy. *New J. Chem.* 2019, 43, 2804–2816.
- [29] Zhu X.D., Zheng Y.L., Feng Y.J., Sun K.N. Delicate $Ag/V_2O_5/TiO_2$ ternary nanostructures as a high-performance photocatalyst. *J. Solid State Chem.* 2017, 258, 691–694.
- [30] Mohan H., Ramalingam V., Lim J.M., Lee S.W., Kim J. i in. E-waste based graphene oxide/ V_2O_5 /Pt ternary composite: Enhanced visible light driven photocatalyst for anti-microbial and anti-cancer activity. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2020, 607, 125469.
- [31] Schadow H., Oppermann H., Wehner B. Investigations on the quasi-binary system V_2O_5 - Ta_2O_5 . *Crys. Res. Technol.* 1992, 27, 691–695.
- [32] Zuev M.G. Phase formation in the V_2O_5 - Ta_2O_5 - MoO_3 System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010, 55, 93–95.
- [33] Yamaguchi O., Mukaida Y., Shigeta H. Preparation of alkoxy-derived tantalum vanadate. *J. Am. Cer. Soc.* 1989, 72, 1914–1917.
- [34] Trunov V.K., Kovba L.M., Sirotkina E.I. X-ray study of the double oxides of some transition metals. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 1963, 153, 1085–1088.
- [35] Casais M.T., Gutierrez-Puebla E., Monge M.A., Rasines I., Ruiz-Valero C. VM_9O_{25} ($M=Nb, Ta$), a combination of tetrahedral VO_4 and octahedral MO_6 Units. *J. Solid State Chem.* 1993, 102, 261–266.
- [36] Salke N.P., Rao R., Achary S.N., Nayak Ch., Garg A.B. i in. High pressure phases and amorphization of a negative thermal expansion compound $TaVO_5$. *Inorg. Chem.* 2018, 57, 6973–6980.
- [37] Wang X., Huang Q., Deng J., Yu R., Chen J. i in. Phase Transformation and Negative Thermal Expansion in $TaVO_5$. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 2685–2690.
- [38] Haber J., Witko M., Tokarz R. Vanadium pentoxide I. Structures and properties. *Appl. Catal. A:General.* 1997, 157, 3–22.
- [39] Gothic M., Popovic S., Ivandaa M., Music S. Sol–gel synthesis and characterization of V_2O_5 powders. *Mater. Lett.* 2003, 57, 3186–3192.
- [40] Bright T.J., Watjen J.I., Zhang Z.M., Muratore C., Voevodin A.A. i in. Infrared optical properties of amorphous and nanocrystalline Ta_2O_5 thin films. *J. Appl. Phys.* 2013, 114, 083515.
- [41] Jia S., Zhou Q., Huang F., Li F., Hu Y. i in. High-pressure Raman scattering and x-ray diffraction studies of $MgTa_2O_6$. *AIP Advances*. 2020, 10, 065324.
- [42] Xu T., Zhao X., Zhu Y. Synthesis of hexagonal $BaTa_2O_6$ nanorods and influence of defects on the photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 25825–25832.
- [43] Baran E.J., Botto I.L. Crystallographic data and IR-spectrum of $AlVO_4$. *Monatsh. Chem.* 1977, 108, 311–318.
- [44] Panchal V., Errandonea D., Manjon F.J., Munoz A. Rodriguez-Hernandez P. i in. High-pressure lattice-dynamics of $NdVO_4$. *J. Phys. Solids*. 2017, 100, 126–133.

BADANIE WPŁYWU PARAMETRÓW PROCESOWYCH NA WYDAJNOŚĆ DESTYLACJI MEMBRANOWEJ

Piotr WOŹNIAK, Marek GRYTA

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

WSTĘP

Niedobór słodkiej wody jest jednym z głównych problemów, z jakimi zmagają się ludzie na całym świecie. Ponieważ woda stanowi podstawę przetrwania życia, konieczne jest opracowywanie nowych technologii, które pomogą zapewnić dostęp do czystej wody [1]. Ponowne wykorzystanie oczyszczonych ścieków uważa się za jedno z kluczowych rozwiązań pozwalających ograniczyć niedobory wody [1–3]. Zamykanie obiegów wody nie tylko zmniejsza jej zużycie, ale także chroni naturalne zasoby wody przed zanieczyszczeniem. Poważnym problemem są zanieczyszczenia ropopochodne, które już nawet w śladowych ilościach są niebezpieczne dla środowiska i zdrowia ludzi [4]. Oleje rozproszone w wodzie tworzą emulsje, które są trudne do usunięcia tradycyjnymi metodami oczyszczania wody [5]. W takich przypadkach wysoką efektywność wykazują techniki membranowe, zwłaszcza ultrafiltracja [5, 6]. Proces ten, chociaż skutecznie zatrzymuje zanieczyszczenia olejowe, to jednak nie pozwala odsolić wody. Kompleksowe oczyszczenie wody uzyskuje się w innym procesie membranowym – destylacji membranowej (MD) [7].

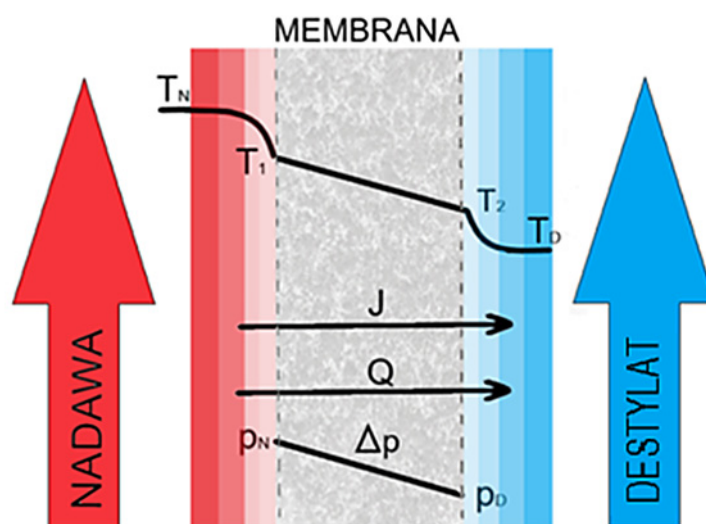
MD to proces odparowywania lotnych składników nadawy przez porowatą hydrofobową membranę. W tym procesie membrana rozdziela dwa wodne roztwory, różniące się temperaturą i składem. Lotne składniki nadawy odparowują na granicy faz nadawa/membrana, następnie dyfundują przez warstwę gazu wypełniającego pory membrany i kondensują w strumieniu zimnego destylatu (bezpośrednia kontaktowa MD) [3]. Membrany w procesie MD nie mogą być zwilżane przez rozdzielane roztwory, stąd do MD stosuje się membrany wykonane z silnie hydrofobowych polimerów, jak polipropylen (PP), politetrafluoroetylen (PTFE) oraz polifluorek winylidenu (PVDF). Odporność na zwilżanie zwiększa się, stosując membrany o wielkości porów poniżej 0,5 μm . Właściwości membran (hydrofobowość, grubość ścianki, rozmiar i rozkład wielkości porów) powinny być tak dobrane, aby uzyskiwać jak największą wydajność MD i czystość destylatu [8, 9]. Ponadto membrany hydrofobowe, choć niezwilżalne przez wodę, mogą być zwilżane przez oleje ze względu na silne oddziaływanie hydrofobowo-hydrofobowe [10–12]. Dlatego konwencjonalne membrany hydrofobowe (PP, PTFE i PVDF) są zwykle stosowane do odsalania wody, w której zawartość zanieczyszczeń hydrofobowych jest stosunkowo niewielka [13, 14].

Zaletą procesu MD jest możliwość uzyskania czystej wody nawet z zanieczyszczonych źródeł o wysokiej zawartości soli, jak ścieki z przemysłu tekstylnego, farmaceutycznego, spożywczego oraz z wody morskiej i wody zanieczyszczonej metalami ciężkimi [15–18]. Wysokie stężenie soli w ściekach często uniemożliwia ich biologiczne oczyszczanie, a tego typu ścieki zwykle nie są oczyszczane w przemysłowych oczyszczalniach ścieków, co zwiększa ryzyko ich nielegalnego zrzutu do środowiska. Takie ścieki można rozdzielić, stosując destylację membranową [7, 10, 15, 18]. Proces MD z powodzeniem zastosowano także do oczyszczania radioaktywnych ścieków, których oczyszczanie metodą odwróconej osmozy jest ograniczone przez wysokie ciśnienie osmotyczne oraz przenikanie przez membranę takich pierwiastków jak arsen i bor [19, 20]. Pomimo wielu zalet proces MD nie jest stosowany na skalę przemysłową, gdyż wymaga rozwiązania takich zagadnień, jak [7, 9, 11, 12, 14]:

- opracowanie membran o wysokiej hydrofobowości, które pozostaną stabilne i niezwilżone w długich okresach pracy;
- ograniczenie strat ciepła w modułach membranowych;
- zmniejszenie zużycia energii.

Powyższe zagadnienia są obecnie intensywnie badane, np. proponuje się wykorzystanie odnawialnych źródeł energii [21, 22] oraz integrację MD z innymi technikami membranowymi w celu poprawy ogólnej efektywności procesu [23]. Efektywność procesu MD zależy nie tylko od konstrukcji modułów membranowych, ale także od warunków ich eksploatacji.

W destylacji membranowej występuje zjawisko jednoczesnego transportu masy i wymiany ciepła pomiędzy nadawą a destylatem, co schematycznie przedstawiono na ryc. 1. Odparowanie wody powoduje, że temperatura nadawy w warstwie granicznej jest mniejsza od mierzonej temperatury nadawy (polaryzacja temperaturowa), co znacznie zmniejsza strumień permeatu [9, 24]. Wielkość polaryzacji temperaturowej można ograniczyć, zwiększając burzliwość przepływu strumieni, a wartości temperatur przymembranowych wyznacza się z obliczeń modelowych przebiegu procesu MD [25]. Ciepło przekazywane z nadawy do destylatu składa się z ciepła przewodzonego przez membranę (Q_p) i związanego ze strumieniem pary (Q_j) [15]. Sprawność termiczną procesu MD określa się jako stosunek Q_j do całkowitej ilości wymienionego ciepła ($Q_j + Q_p$).



Ryc. 1. Schemat wymiany masy i ciepła w procesie destylacji membranowej (model bezpośredniej kontaktowej MD).
 p_N , p_D – prężność pary po stronie nadawy i destylatu

Siłą napędową transportu masy dla procesu MD jest różnica prężności pary ($p_N - p_D$), która wynika ze składu oraz temperatury roztworów w warstwach przymembranowych (T_1 , T_2). Strumień permeatu można obliczyć, stosując równanie (1) [26]:

$$J = \frac{\varepsilon}{\chi S_m} \frac{M}{RT_m} D_{WA} P \ln \frac{P - p_D}{P - p_F} \quad (1)$$

gdzie: M – masa molowa, R – stała gazowa, P – ciśnienie ogólne, D_{WA} – współczynnik dyfuzji pary, ε , χ , s , T_m – parametry membrany: porowatość, krętość porów, grubość i temperatura membrany.

Do obliczenia temperatury cieczy w warstwach przymembranowych można użyć poniższych równań (2, 3) [26]:

$$T_1 = \frac{\frac{\lambda_m}{S} \left(T_D + \frac{\alpha_N}{\alpha_D} T_N \right) + \alpha_N T_N - J H_{T_m}}{\frac{\lambda_m}{S} + \alpha_N \left(1 + \frac{\lambda_m}{\alpha_D S} \right)} \quad (2)$$

$$T_2 = \frac{\frac{\lambda_m}{S} \left(T_N + \frac{\alpha_D}{\alpha_N} T_D \right) + \alpha_D T_D + J H_{T_m}}{\frac{\lambda_m}{S} + \alpha_D \left(1 + \frac{\lambda_m}{\alpha_N S} \right)} \quad (3)$$

gdzie: λ_m – współczynnik przewodzenia ciepła membrany, α – współczynnik wnikania ciepła, H_{T_m} – ciepło parowania wody. Równania te wskazują, że efektywność procesu MD w istotny sposób zależy od wartości współczynników wnikania ciepła uzyskiwanych w danym module membranowym.

Wartość współczynników wnikania ciepła wyznaczamy z liczby Nusselta, którą dla badanych PP membran kapilarnych można obliczyć z korelacji opisanej równaniem (4):

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda} = 4,36 + \frac{0,036 Re Pr \frac{d}{L}}{1 + 0,0011 \left(Re Pr \frac{d}{L} \right)^{0,8}} \quad (4)$$

gdzie: L – długość membran, d – średnica membran, Pr – liczba Prandtla, Re – liczba Reynoldsa. Wartość liczby Re , zależna od prędkości przepływu (w), gęstości (ρ) i lepkości dynamicznej cieczy (μ), określa burzliwość przepływu cieczy w kanale:

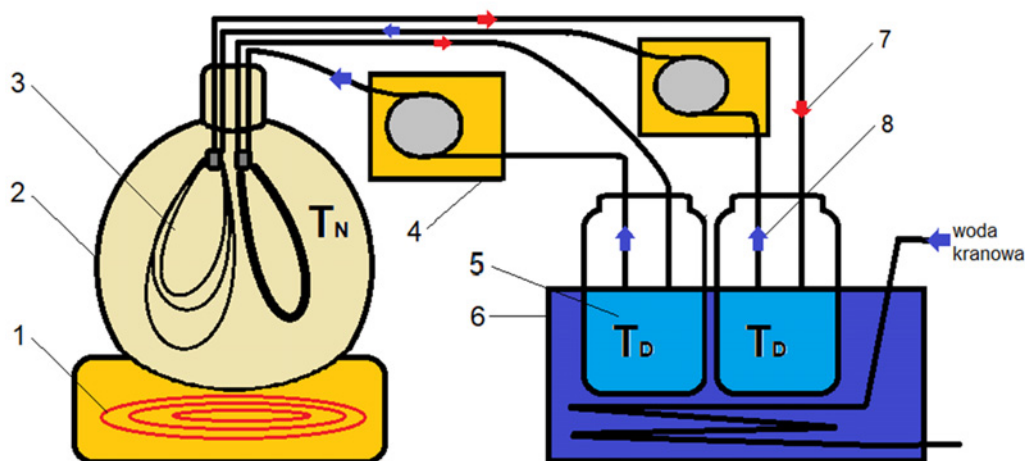
$$Re = \frac{w d \rho}{\mu} \quad (5)$$

W pracy przedstawiono wpływ warunków procesu MD na sprawności modułów wykonanych z polipropylenowych membran kapilarnych o różnej średnicy.

METODY BADAŃ

Do przeprowadzenia badań MD zastosowano moduły zanurzeniowe (bez obudowy zewnętrznej), w których zamontowano hydrofobowe membrany polipropylenowe Accurel PP firmy Membrana GmbH (Niemcy). Użyto dwóch rodzajów membran: Accurel PP S6/2 o średnicy wewnętrznej 1,8 mm i średnicy zewnętrznej 2,6 mm oraz membrany Accurel PP V8/2 HF o średnicy wewnętrznej 5,5 mm i średnicy zewnętrznej 8,5 mm. Średnica porów membran wynosiła 0,2 μm , krętość porów 2, a porowatość ok. 70%. Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na ryc. 2.

Badane moduły membranowe (S6/2 i V8/2) umieszczono w szklanym zbiorniku (pojemność 4 L), co umożliwiło jednoczesne badanie modułów w takich samych warunkach. Zbiornik z roztworem zasilającym umieszczony był na mieszkadle magnetycznym (500 rpm) wyposażonym w element grzejny. Moduł S6/2 wykonano z trzech membran Accurel PP S6/2 o długości 26,4 cm, uzyskując 0,0064 m² zewnętrznej powierzchni roboczej membran. W module V8/2 zamontowano jedną membranę Accurel PP V8/2 HF o długości 18,5 cm, co dało 0,0048 m² zewnętrznej powierzchni roboczej. Każdy moduł



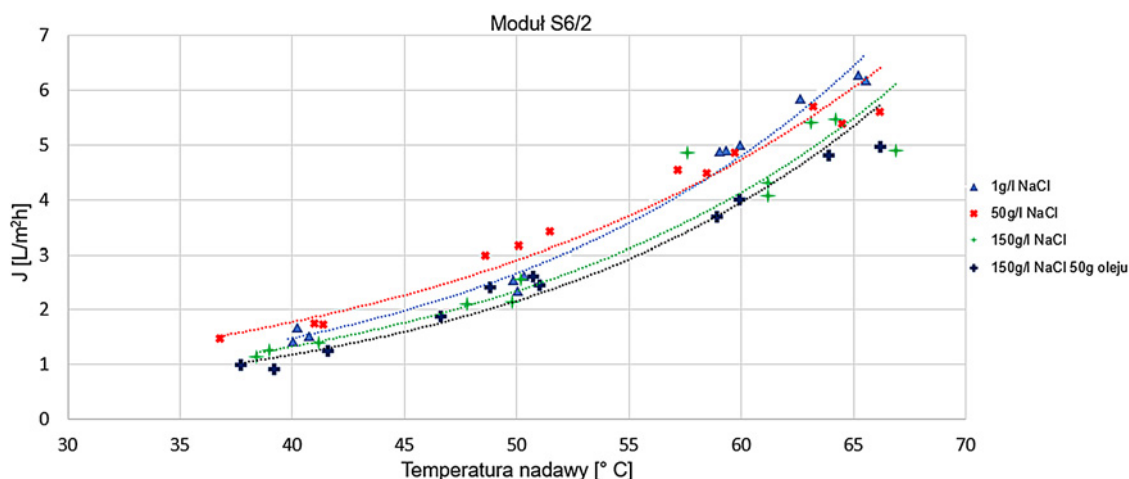
Ryc. 2 Schemat instalacji MD. 1 – blok grzewczy z mieszadłem magnetycznym, 2 – zbiornik nadawy, 3 – moduł zanurzeniowy, 4 – pompa perystaltyczna, 5 – zbiornik destylatu, 6 – łaźnia wodna, T_N/T_D – temperatura nadawy/destylatu mierzona termometrem elektronicznym, 7 – temperatura wejścia destylatu, 8 – temperatura wyjścia destylatu

podłączony był do oddzielnego zbiornika destylatu chłodzonego w łaźni wodnej, co pozwoliło utrzymywać temperaturę destylatu w zakresie 13–21°C. Destylat tłoczono za pomocą pomp perystaltycznych, uzyskując prędkość liniową w kapilarach 0,485 m/s dla modułu S6/2 oraz 0,168 m/s dla modułu V8/2. Proces MD przeprowadzony był w sposób ciągły (dzień i noc). Początkowa objętość destylatu wynosiła 1,5 L, a strumień permeatu [L/m²h] obliczano na podstawie przyrostów objętości mierzonych co 24 h. Destylat nie był wymieniany, a jego nadmiar zwracano do zbiornika z nadawą. Czystość destylatu określano za pomocą pomiaru przewodnictwa właściwego (miernik 6P Myron, USA). W przypadku badania solanki zanieczyszczonej olejem jego zawartość w nadawie (50 ± 5 mg/L) systematycznie kontrolowano za pomocą analizatora stężenia oleju OCMA 310 (Horiba, Japonia). Ewentualne braki oleju uzupełniano, dozując do nadawy koncentrat emulsji sporządzonej z oleju maszynowego.

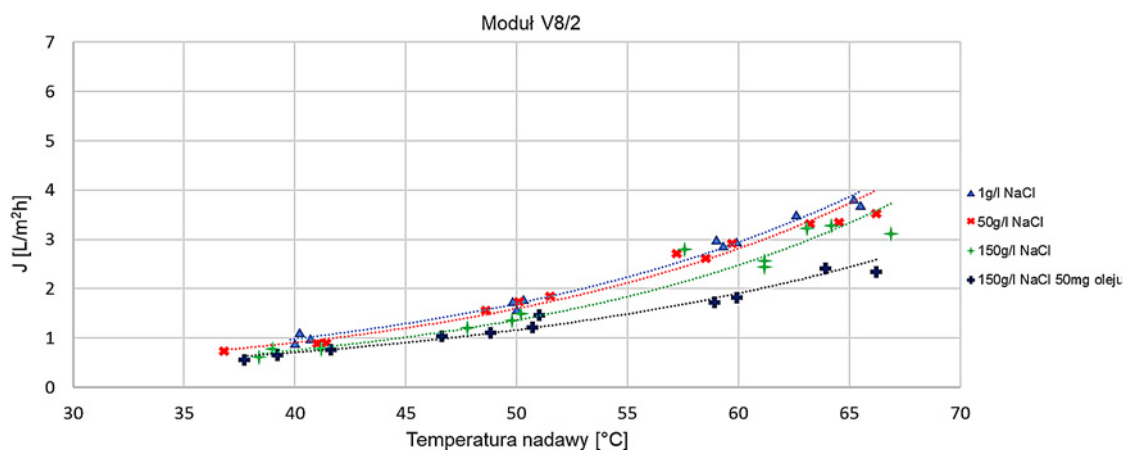
WYNIKI BADAŃ

Siłą napędową procesu MD jest różnica prężności pary determinowana przez temperaturę oraz skład roztworu w warstwie przymembranowej [17, 26]. W prowadzonych badaniach temperaturę nadawy zmieniano w zakresie 35–70°C, a stężenie NaCl w zakresie 1–150 g/L. Dla każdego użytego stężenia nadawy proces MD realizowany był przez 100 h i więcej. Uzyskaną w przeprowadzonych badaniach wydajność modułów S6/2 i V8/2 przedstawiono na ryc. 3 i 4.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że temperatura nadawy ma istotny wpływ na wydajność procesu MD. Zwiększenie temperatury o 30°C spowodowało wzrost strumienia permeatu z 1,5 do 6,5 L/m²h dla modułu S6/2, a dla modułu V8/2 z 0,9 do 3,7 L/m²h. Wydajność procesu wzrastała wykładniczo, co wynika z faktu wykładniczej zależności prężności pary od temperatury. Uzyskanie zależności liniowej świadczyłoby o złej konstrukcji modułu MD. Membrana Accurel PP V8/2 HF ma czterokrotnie grubszą ściankę w porównaniu z membraną Accurel PP S6/2, co przekłada się na czterokrotnie dłuższą drogę dyfuzji pary przez pory membrany. Jednocześnie większa grubość ścianki powoduje wzrost oporów termicznych i korzystnie ogranicza straty ciepła przez przewodzenie, co w pewnym stopniu niweluje spadek wydajności wynikający ze wzrostu oporów dyfuzji pary – równanie (1). W rezultacie dla modułu V8/2 uzyskano tylko dwa razy mniejszą wydajności niż dla modułu S6/2.



Ryc. 3. Wpływ temperatury i składu nadawy na wydajność modułu S6/2

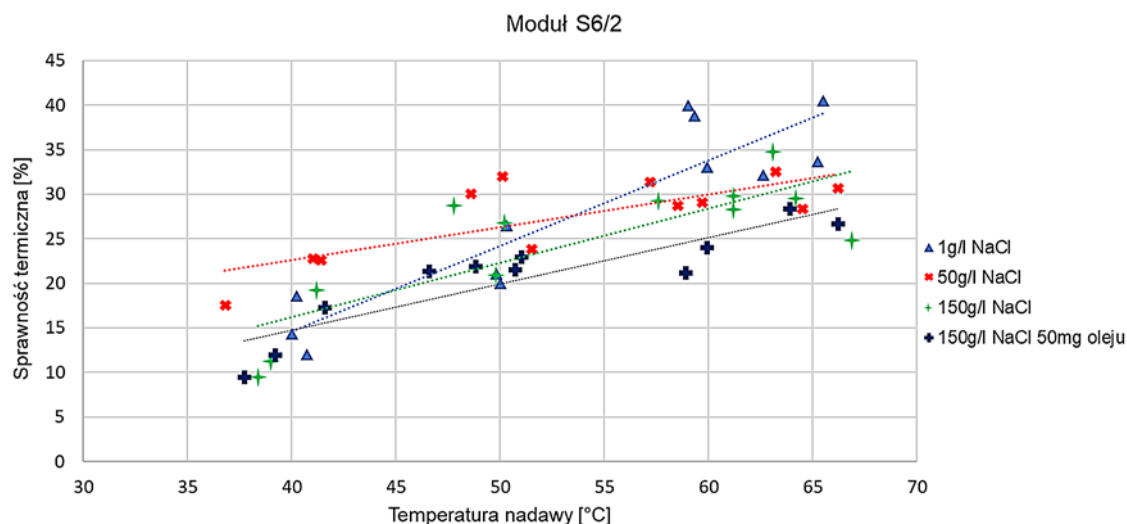


Ryc. 4. Wpływ temperatury i składu nadawy na wydajność modułu V8/2

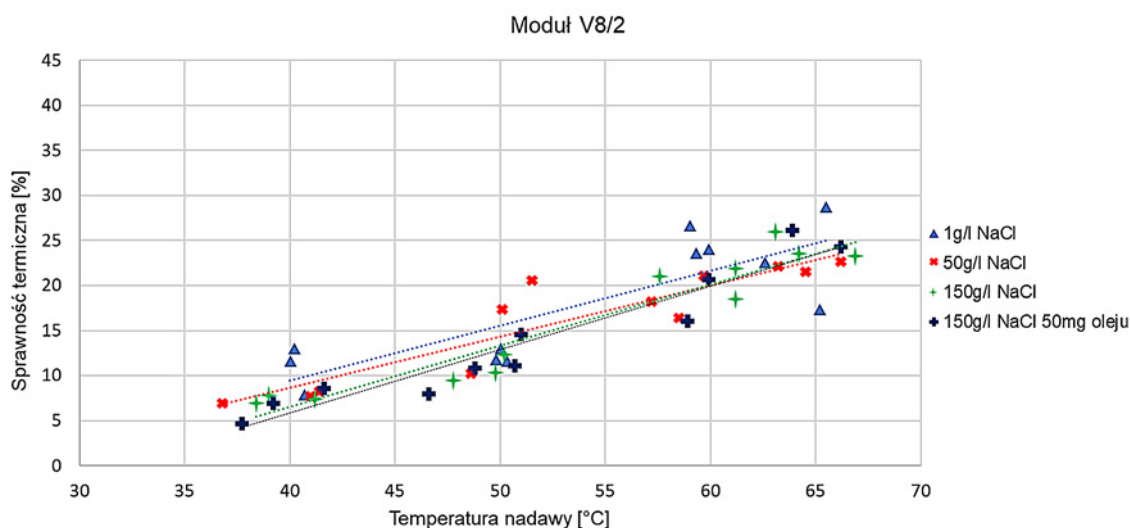
Zgodnie z prawem Raoult'a wzrost stężenia soli zmniejsza prężność pary nad roztworem, czyli maleje także wartość siły napędowej w procesie MD, co potwierdziły wyniki realizowanych badań. Zwiększenie stężenia NaCl do 50 g/L spowodowało zmniejszenie o 5% wydajności obu modułów, a w przypadku nadawy o zawartości 150 g/L spadek ten wyniósł 15%. Wartość spadku nieznacznie wzrosła, gdy do nadawy dodano 50 mg/L oleju, co wynikało z jego adsorpcji na powierzchni membrany. Jednak obserwowane przy tak znacznym wzroście stężenia nadawy spadki wydajności procesu są relatywnie niewielkie, co jest zaletą destylacji membranowej. W innych badaniach MD dla nasyconych roztworów soli obserwowano spadek strumienia tylko o 35–50% [27]. Pozwala to w procesie odsalania wody uzyskać wysokie wartości współczynnika odzysku wody przy niewielkim spadku wydajności procesu.

Wadą procesu MD jest znaczne zapotrzebowanie energii zużywanej na odparowanie wody, które wynosi blisko 700 kWh/m³ odsolonej wody. Wartość ta znacznie wzrasta wskutek strat ciepła, czyli ciepła przewodzonego przez materiał membrany (Q_p). Sprawność termiczną procesu uzyskiwaną dla badanych modułów przedstawiono na ryc. 5 i 6. Wynika z nich, że zmniejszenie grubości ścianki membrany pozwala uzyskać większą efektywność wykorzystania ciepła.

Sprawność termiczna obliczona dla modułu S6/2 nie przekraczała 40% oraz 30% dla modułu V8/2. Parametry membrany, takie jak grubość ścianki, mają wpływ na ilość energii przenoszanej przez membranę, co także wpływa na wartości temperatur w warstwie przymembranowej (ryc. 1, T_1 i T_2). Warto-



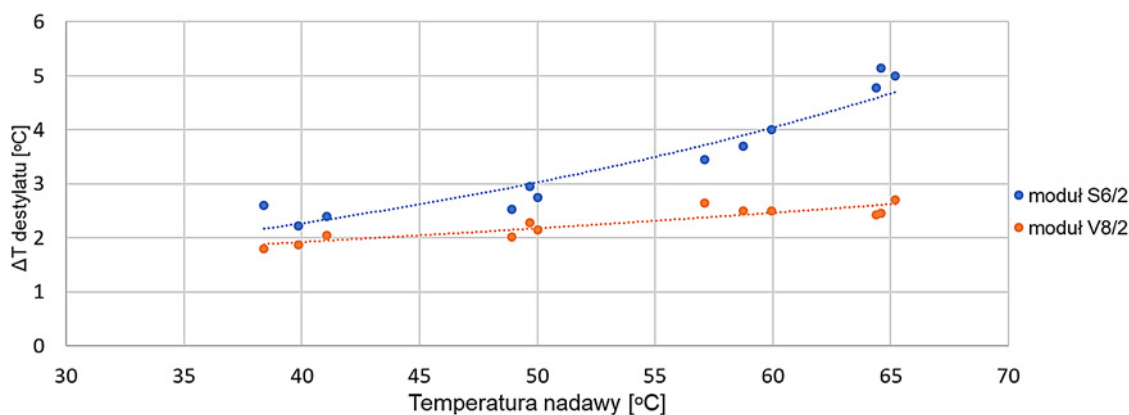
Ryc. 5. Wpływ temperatury nadawy na sprawność termiczną modułu S6/2



Ryc. 6. Wpływ temperatury nadawy na sprawność termiczną modułu V8/2

ści tych temperatur różnią się od wartości mierzonych w rdzeniu strumieni przepływających po obu stronach membrany (polaryzacja temperaturowa), co powoduje zmniejszenie siły napędowej procesu MD [26]. Wielkość polaryzacji temperaturowej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury i stężenia nadawy oraz wraz ze spadkiem prędkości przepływu [28]. Zwiększenie burzliwości przepływu nadawy pozwala zwiększyć wartość współczynnika wnikania ciepła i w efekcie zwiększyć wartość T_1 . Zwiększy to siłę napędową zarówno dla przewodzenia ciepła, jak i transportu masy, ale ta ostatnia wzrasta wykładniczo, stąd uzyskuje się wzrost sprawności termicznej procesu MD.

W wyniku przewodzenia ciepła i kondensacji pary temperatura destylatu wzrasta, co zmniejsza wartość siły napędowej. Większy wzrost temperatury T_D uzyskano dla membran Accurel PP S6/2 (ryc. 7), których cieńsza ścianka pozwoliła uzyskać większy strumień ciepła przewodzonego Q_p i Q_j związanego ze strumieniem pary (ryc. 3). Temperatura T_D maksymalnie wzrosła z 20 do 25°C (dla $T_N = 65^\circ\text{C}$), co daje wzrost prężności pary z 2335 do 3168 Pa. Prężność pary po stronie nadawy jest zdecydowanie wyższa – dla temperatury 65°C wynosi 25015 Pa, stąd zmiany temperatury zimnego destylatu mają niewielki wpływ na wydajność procesu MD. Temperatura nadawy jest zdecydowanie wyższa od T_D ,



Ryc. 7. Wpływ temperatury nadawy na wzrost temperatury destylatu na wylocie z modułu

stąd ze względu na wykładniczą zależność prężności pary od temperatury nawet niewielkie obniżenie wartości T_N znacząco obniża prężność pary. Z tego względu parametry procesu zmniejszające wielkość różnicy $T_N - T_1$ (ryc. 1), takie jak burzliwość przepływu, zwiększają wydajność MD.

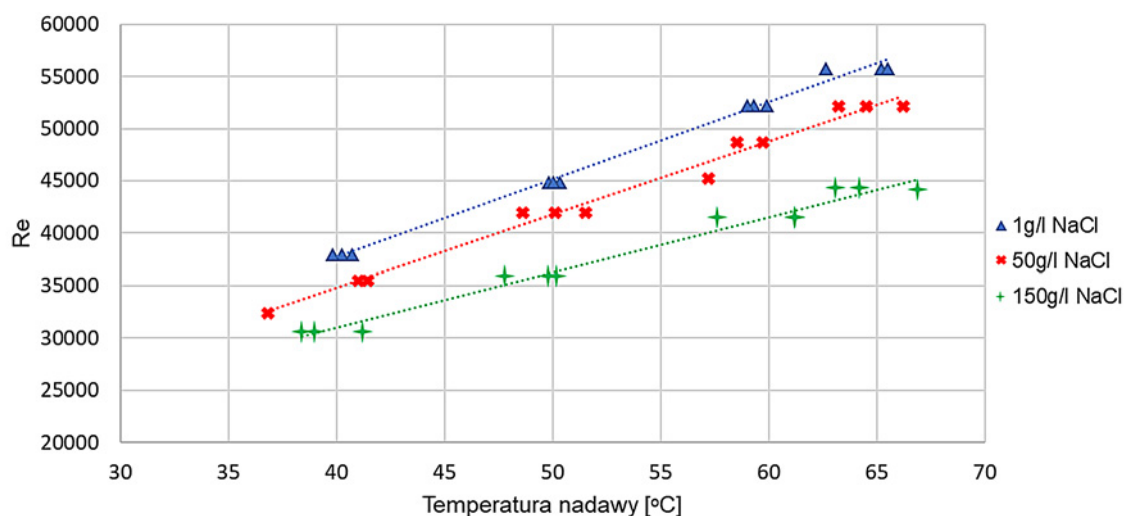
Burzliwość przepływu określa liczba Reynoldsa (Re), która jest parametrem pozwalającym na oszacowanie występującego podczas ruchu płynów w przewodach stosunku sił bezwładności do lepkości cieczy. Wartość tej liczby w dużym stopniu wynika z prędkości linowej przepływu cieczy, a w przypadku mieszalników z prędkości obrotowej mieszadła (n) i jego średnicy d (równanie 7):

$$Re = \frac{n d^2 \rho}{\mu} \quad (7)$$

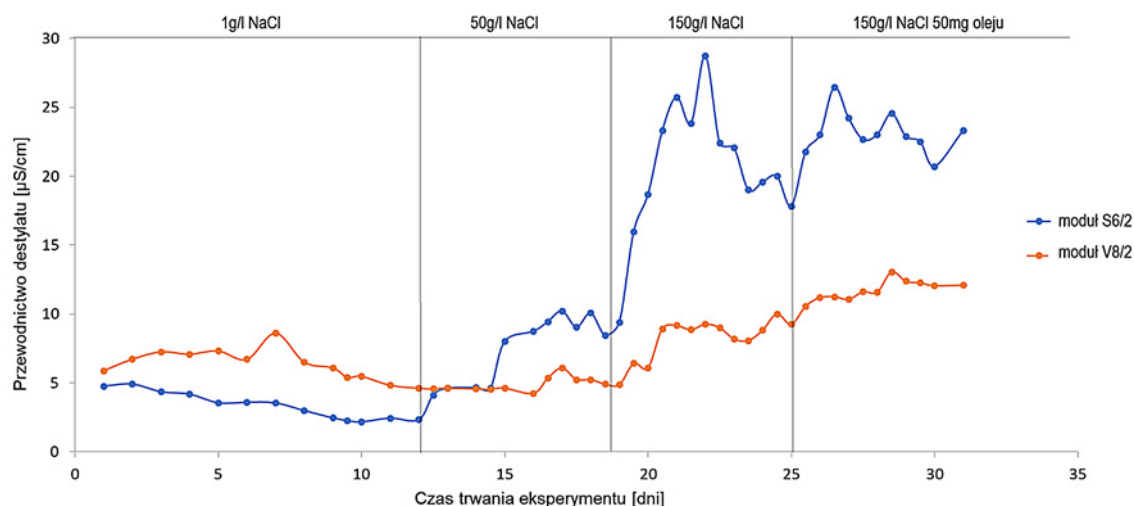
Wartości liczby Re obliczone dla prowadzonych badań przedstawiono na ryc. 8.

Wraz ze wzrostem liczby Re poprawia się wydajność i sprawność termiczna modułów MD. Z tego względu zmniejszenie wartości liczby Re wraz ze wzrostem stężenia nadawy (ryc. 8), powodujące zmniejszenie temperatury T_1 (równania 2 i 4), jest głównym czynnikiem obniżającym strumień permeatu (ryc. 3 i 4).

Efektywność procesu wpływa na koszty MD, ale istotniejsza jest odporność membran na zwilżanie, gdyż ich zwilżenie uniemożliwia realizację procesu. Powierzchnia zewnętrzna membran polipropyle-



Ryc. 8. Wpływ temperatury nadawy i składu roztworów (lepkości) na wartości liczby Re dla zbiornika nadawy z mieszaniem. $n = 500 \text{ rpm}$, $d = 5 \text{ cm}$



Ryc. 9. Zmiany przewodnictwa właściwego destylatu podczas ciągłych badań MD

nowych zwilża się zwykle w ciągu 50–70 h pracy modułu [27]. Może to nieznacznie zmniejszyć wydajność modułu, ale ważne jest, aby pory wewnątrz ścianki pozostały niezwilżone. Dla soli nietłocznych, jak NaCl, stopień rozdziału w procesie MD wynosi 100%, stąd jeśli membrany są niezwilżone, uzyskujemy destylat o przewodnictwie właściwym poniżej $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. W celu zbadania odporności na zwilżanie użytych membran Accurel PP przeprowadzono ciągłe długoterminowe badania MD, których wyniki przedstawiano na ryc. 9.

Przewodnictwo nadawy zawierającej NaCl w ilości 1 g/L wynosi $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$ i odpowiednio wzrasta dla pozostałych badanych roztworów. Z tego względu przedstawione na ryc. 9 niewielkie wartości przewodnictwa destylatu wskazują, że zastosowane membrany pozwoliły uzyskać zbliżony do 100% stopień rozdziału nawet dla stężonych roztworów NaCl. Na początku badań obieg destylatu napełniono wodą destylowaną o przewodnictwie $5 \mu\text{S}/\text{cm}$, która to wartość nieznacznie się zmniejszała podczas początkowych 14 dni procesu. Wskazuje to, że w tym okresie otrzymywano permeat MD o przewodnictwie poniżej $5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Zwiększenie stężenia nadawy w każdym przypadku spowodowało wzrost przewodnictwa destylatu (ryc. 9). Świadczyło to o tym, że niewielka ilość porów w membranach była zwilżona, co umożliwiało dyfuzję soli z nadawy do destylatu. Produkowane membrany mają pewną liczbę defektów, jak np. kilka porów o zdecydowanie większych rozmiarach niż pozostałe. Tak duże pory są szybko zwilżane, co umożliwia przenikanie niewielkiej ilości soli z nadawy do destylatu. Biorąc pod uwagę, że po zmianie stężenia nadawy wartość przewodnictwa stabilizowała się na danym poziomie, można przyjąć, że liczba zwilżanych porów nie wzrastała. Na przykład dla modułu S6/2 i nadawy 50 g/L uzyskano przewodnictwo $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, które wzrosło niespełna trzykrotnie, gdy stężenie NaCl wzrosło z 50 do 150 g/L . Świadczy to, że wzrost wartości przewodnictwa wynikał ze wzrostu siły napędowej dyfuzji soli (dC/dx), a nie wzrostu przekroju kanału zwilżonego (liczby zwilżonych porów). Mniejsze wzrosty przewodnictwa odnotowano dla modułu V8/2, gdyż zwiększenie grubości ścianki pozwala ograniczyć defekty w jej porowatej strukturze.

Badania zawartości oleju w destylacie dawały wyniki zbliżone do zera analitycznego (poniżej $0,5 \text{ mg/L}$). Świadczyło to, że olej w postaci emulsji nie zwilżał porów membran i nie przenikał z nadawy do destylatu.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania długoterminowe potwierdziły możliwość zastosowania membran wykonanych z PP do rozdzielania solanek zanieczyszczonych olejami. Lepszą jakość destylatu ($10 \mu\text{S}/\text{cm}$) uzyskano dla membrany Accurel PP V8/2 HF o czterokrotnie grubszych ściankach. Zwiększenie grubości ścianki zwiększyło odporność na zwilżanie, ale jednocześnie zmniejszyło wydajność i sprawność termiczną w porównaniu z uzyskaną dla membrany Accurel PP S6/2.

Zwiększenie grubości ścianki ogranicza straty ciepła przez przewodzenie, ale sprawność termiczna zależy też od wartości strumienia permeatu. Z tego względu uzyskanie dwukrotnie większej wydajności dla membran Accurel PP S6/2 pozwoliło o 40% zwiększyć sprawność termiczną.

Badania potwierdziły znaczny wpływ burzliwości przepływu strumienia na wydajność modułów MD. W każdym badanym przypadku efektywność procesu rosła wraz ze wzrostem wartości liczby Re.

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

LITERATURA

- [1] Suwaileh W., Johnson D., Hilal N. Membrane desalination and water re-use for agriculture: State of the art and future outlook. *Desalination*. 2020, 491, 114559.
- [2] Charcosset C. A review of membrane processes and renewable energies for desalination. *Desalination*. 2009, 245, 214–231.
- [3] Dabbagh T. The role of desalination and water management in sustaining economic growth in the gulf. *World Congr. Desalin. Water Sci.* 1995.
- [4] Bai X., Song K., Liu J., Mohamed A.K., Mou Ch. i in. Health risk assessment of groundwater contaminated by oil pollutants based on numerical modeling. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2019, 16, 3245.
- [5] Ahmad T., Guria C., Mandal A. A review of oily wastewater treatment using ultrafiltration membrane: A parametric study to enhance the membrane performance. *J. Water Proc. Eng.* 2020, 36, 101289.
- [6] Chakrabarty B., Ghoshal A.K., Purkait M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *J. Membr. Sci.* 2008, 325, 427–437.
- [7] Chew N.G., Zhao S., Wang R. Recent advances in membrane development for treating surfactant and oil-containing feed streams via membrane distillation. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2019, 273, 102022.
- [8] Phattaranawik J., Jiraratananon R., Fane A. Effect of pore size distribution and air flux on mass transport in direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2003, 215, 75–85.
- [9] Gryta M. Influence of polypropylene membrane surface porosity on the performance of membrane distillation process. *J. Membr. Sci.* 2007, 287, 67–78.
- [10] Chew N.G., Zhao S., Loh C.H., Permogorov N., Wang R. Surfactant effects on water recovery from produced water via direct contact membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2017, 528, 126–134.
- [11] Rącz G., Kerker S., Schmitz O., Schnabel B., Kovács Z. i in. Experimental determination of liquid entry pressure (LEP) in vacuum membrane distillation for oily wastewaters. *Membr. Water Treat.* 2015, 6, 237–249.
- [12] Rezaei M., Warsinger D.M., Lienhard V.J., Samhaber W.M. Wetting prevention in membrane distillation through superhydrophobicity and recharging an air layer on the membrane surface. *J. Membr. Sci.* 2017, 530, 42–52.
- [13] Gryta M. The application of polypropylene membranes for production of fresh water from brines by membrane distillation. *Chem Pap.* 2017, 71, 775–784.
- [14] Winter D., Koschikowski J., Gross F., Maucher D., Düver D. i in. Comparative analysis of full-scale membrane distillation contactors-methods and modules. *J. Membr. Sci.* 2017, 524, 758–771.

- [15] Kebria M.R., Rahimpour A. Membrane distillation: basics, advances, and applications, w: A. Abdelrasoul (red.), *Advances in membrane technologies*. London, IntechOpen, 2020, 67–87.
- [16] Gryta M., Palczyński M. Desalination of geothermal water by membrane distillation. *Membr. Water Treat.* 2011, 2, 147–158.
- [17] 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.
- [18] Duong H.C., Gray S., Duke M., Cath T.Y., Nghiem LD. Scaling control during membrane distillation of coal seam gas reverse osmosis brine. *J Membr Sci*, 2015, 493, 673–682.
- [19] Jia F., Li J., Wang J., Sun Y. Removal of strontium ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation. *Ann. Nucl. Energy.* 2017, 103, 363–368.
- [20] Li J., Ren L.F., Shao J., Tu Y., Ma Z. I in. Fabrication of triple layer composite membrane and its application in membrane distillation (MD): Effect of hydrophobic-hydrophilic membrane structure on MD performance. *Sep. Purif. Technol.* 2020, 234, 116087.
- [21] Cai Y.H., Burkhardt C.J., Schäfer A.I. Renewable energy powered membrane technology: impact of osmotic backwash on scaling during solar irradiance fluctuation. *J. Membr. Sci.* 2021, 619, 118799.
- [22] Boussouga Y.A., Richards B.S., Schäfer A.I. Renewable energy powered membrane technology: System resilience under solar irradiance fluctuations during the treatment of fluoride-rich natural waters by different nanofiltration/reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 2021, 617, 118452.
- [23] Yao M., Woo Y.C., Ren J., Tijing L.D., Choi J.S. i in. Volatile fatty acids and biogas recovery using thermophilic anaerobic membrane distillation bioreactor for wastewater reclamation. *J Environ Manag.* 2019, 231, 833–842.
- [24] Meng S., Hsu Y.C., Ye Y., Chen V. Submerged membrane distillation for inland desalination applications. *Desalination.* 2015, 361, 72–80.
- [25] Luo A., Lior N. Study of advancement to higher temperature membrane distillation. *Desalination.* 2017, 419, 88–100.
- [26] Gryta M. Surface modification of polypropylene membrane by helium plasma treatment for membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2021, 628, 119265.
- [27] Gryta M. Wettability of polypropylene capillary membranes during the membrane distillation process. *Chem. Pap.* 2012, 66, 92–98.
- [28] Yazgan-Birgi P., Ali M.I., Arafat H.A. Comparative performance assessment of flat sheet and hollow fiber DCMD processes using CFD modeling. *Sep. Purif. Technol.* 2019, 212, 709–722.