

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

Postępy w technologii i inżynierii chemicznej

Tom I

Praca zbiorowa pod redakcją Dariusza Moszyńskiego



Szczecin 2017

Recenzenci:

ZOFIA LENDZION-BIELUŃ
ANNA BŁOŃSKA-TABERO
ELŻBIETA GABRUŚ
AGATA MARKOWSKA-SZCZUPAK
DARIUSZ MOSZYŃSKI
ŁUKASZ STRUK,
ELŻBIETA TOMASZEWICZ
ELWIRA WRÓBLEWSKA

WYDANO ZA ZGODĄ REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIWERSYTETU TECHNOLOGICZ-
NEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-237-7

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

Spis treści

REFERATY

Paweł Adamski, Marlena Nadziejko

Przemiany fazowe substancji nano- i grubokrystalicznych na przykładzie kobaltu 9

Mateusz A. Fic

Metody analityczne stosowane w badaniu płynów ustrojowych pacjenta 13

Monika Gawrońska, Alicja Wodnicka

Synteza nowych pochodnych kwasu 3,5-dichlorosalicylowego o potencjalnej aktywności biologicznej 16

Tomasz J. Idzik, Jacek G. Sośnicki

Synteza i reaktywność policyklicznych δ -laktamów z unikalnym szkieletem zmostkowanego benzomorfanu 18

Izabela Irska, Elżbieta Piesowicz, Zbigniew Rosłaniec

Kopolimery i mieszaniny polimerowe z udziałem biodegradowalnego polilaktydu 22

Daria Kądziołka, Agata Markowska-Szczupak, Antoni W. Morawski

Wpływ ditlenku tytanu aktywowanego światłem widzialnym na przeżywalność spor *Aspergillus niger* 24

Agata Komorowska

Numeryczne modelowanie przebiegu azotowania nanokrystalicznego żelaza 27

Michał Niemczak, Agnieszka Biedziak, Kamil Czerniak

Herbicydowe ciecze jonowe zawierające fenoksykwasy oraz surfaktanty amfoteryczne 32

Katarzyna Przywecka, Barbara Grzmił, Krzysztof Kowalczyk

Otrzymywanie i charakterystyka antykorozyjnych pigmentów fosforanowych 35

Maja Rejek

Badanie aktywności fotokatalizatorów opartych na ditlenku tytanu 40

Monika Retajczyk, Agnieszka Wróblewska, Edyta Makuch

Wybrane metody otrzymywania olejku eterycznego ze skórek pomarańczy 45

**Anna Rzuchowska, Anna Szady-Chelmieńska,
Agata Markowska-Szczupak, Zbigniew Rozwadowski**

Aktywność przeciwbakteryjna i przeciwgrzybiczna zasad Schiffa, pochodnych produktów pochodzenia naturalnego wobec wybranych szczepów mikroorganizmów 48

Adam Sarnecki

Wyznaczanie parametrów nanocząstek magnetycznych w pomiarach magnetoptycznych 53

Agata Wasak, Radosław Drozd, Rafał Rakoczy

Wpływ wirującego pola magnetycznego na sprawność katalityczną oksydazy di-fenolowej 57

Patrycja Wilczewska, Agnieszka Fiszka-Borzyszkowska, Aleksandra Pieczyńska, Ewa Maria Siedlecka Identyfikacja chemicznych indywiduów utleniających biorących udział w rozkładzie cytostatyków w obecności Bi-TiO ₂ modyfikowanych MWCNTs	60
Plakaty	
Michalina Adaszyńska-Skwirzyńska, Mateusz Buclaw Skład mineralny różnych odmian i części morfologicznych lawendy lekarskiej (<i>Lavandula Angustifolia</i>)	65
Aleksandra Antoniewicz Techniki olfaktometryczne w ocenie możliwości zastosowania adsorbentów	67
Adrian Krzysztof Antosik, Agnieszka Kowalczyk, Zbigniew Czech Skurcz silikonowych klejów samoprzylepnych	70
Aleksandra Babyszko, Paulina Pianko-Oprych Symulacja systemu wyposażonego w ogniwa paliwowe typu PEMFC przy użyciu symulatora procesowego Aspen Plus	74
Agnieszka Biedziak, Kamil Czerniak, Damian Kaczmarek, Michał Niemczak Protonowe sole difenokonazolu jako nowe fungicydy	79
Aleksandra Borzyszkowska, Jacek G. Sośnicki Synteza i reaktywność arylo-benzylowych pochodnych dihydropirydyn-2-onu(tionu) o potencjalnej aktywności biologicznej	81
Mateusz Buclaw, Michalina Adaszyńska-Skwirzyńska Skład mineralny tłuszczu emu (<i>Dromaius novaehollandiae</i>) w zależności od jego rodzaju	85
Kamil Czerniak, Agnieszka Biedziak, Damian Kaczmarek, Michał Niemczak Herbicydowe ciecze jonowe zawierające grupę estrową lub amidową	87
Alicja Dzienisz, Maciej Jabłoński Badania ilościowe i jakościowe zeolitu HISIV 3000	90
Agnieszka Fiszka-Borzyszkowska, Patrycja Wilczewska, Aleksandra Pieczyńska, Ewa Maria Siedlecka Wpływ sposobu syntezy MWCNTs-TiO ₂ na aktywność fotokatalityczną otrzymanych nanokompozytów	93
Artur Frąckowiak, Piotr Tabero Badania rozszerzalności termicznej AlVO ₄ i α-Al ₂ O ₃	95
Marcin Gano, Ewa Janus Właściwości soli piperidyniowych z fragmentem naturalnego terpenu w kationie	99
Alicja Gawarecka, Agnieszka Wróblewska Utlenianie limonenu na katalizatorach tytanowo-silikatowych bez udziału rozpuszczalnika	102
Damian Kaczmarek, Kamil Czerniak, Agnieszka Biedziak, Michał Niemczak Hydroksyalkilowe bisamoniowe ciecze jonowe z herbicydowymi anionami	105
Karolina Kielbasa Badanie procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza	108

Inez Kowalczyk, Magdalena Kwiatkowska Przemiany fazowe w estrowych kopolimerach multiblokowych z udziałem substratów pochodzenia roślinnego	111
Łukasz Kucharski, Anna Nowak, Magdalena Tkacz, Danuta Pechaiko, Joanna Zielonka-Brzezicka, Adam Klimowicz Porównanie właściwości antyoksydacyjnych miodów drahimskich z innymi miodami dostępnymi na rynku	114
Joanna Lechowska, Rafał Rakoczy Analiza wpływu wirującego pola magnetycznego na hydrodynamikę reaktora airlift	116
Edyta Makuch, Agnieszka Wróblewska Wpływ czasu prowadzenia ekstrakcji nierozwiniętych pąków kwiatowych drzewa goździkowca wonnego na zawartość substancji biologicznie aktywnych w ekstraktach etanolowych	120
Mariusz Malko, Agnieszka Wróblewska Wpływ hydrofilowego montmorylonitu zastosowanego w roli katalizatora na proces epoksydacji R-(+)-limonenu nadtlaniem wodoru	123
Paweł Masalski Porównanie podstawowego składu chemicznego mięsa karasia srebrzystego (<i>Carassius gibelio</i>) z jezior o złym stanie ekologicznym	128
Piotr Miądlicki, Agnieszka Wróblewska Materiał Ti-SBA-16 – właściwości, synteza oraz charakterystyka	131
Anna Mieszala, Rafał Rakoczy Przegląd podstawowych informacji o ogniwach paliwowych, ze szczególnym uwzględnieniem ogniw paliwowych typu PEM	134
Marlena Nadziejko, Paweł Adamski Preparatyka prekursorów katalizatorów kobaltowo-molibdenowych	137
Urszula Nowosielecka, Rafał Pelka Wpływ składu chemicznego powierzchni nanokrystalicznego żelaza na proces azotowania	141
Paula Ossowicz Aminokwasowe ciecze jonowe jako nowe media reakcyjne	144
Anna Pachla, Zofia Lendzion-Bieluń Właściwości i zastosowanie nanostruktur magnetycznych $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$	149
Krzysztof Pawelec, Hanna Siwek Przegląd wybranych metod rekultywacji akwenów w Polsce	152
Marta Pawlikowska Domieszkowane jonami Co^{2+} nowe nanomateriały do zastosowań scyntylacyjnych	155
Ewa Pawłowska, Piotr Tabero Porównawcze badania strukturalne M-Nb ₂ O ₅ stabilizowanego wanadem lub wolframem	158
Magdalena Piątkowska Synteza i charakteryzacja nowych nanokrystalicznych molibdeniano(VI)-wolframianów(VI) ołowiu(II) i gadolinu	162

Alicja Przybył, Rafał Rakoczy

Zastosowanie pól elektromagnetycznych w inżynierii procesowej 165

Paulina Rokicka, Agata Markowska-SzczupakAntybakteryjne właściwości fotokatalizatorów TiO₂ modyfikowanych fruktozą 169**Katarzyna Skulmowska**

Kinetyka oscylacyjna w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza 173

Alicja Szymańska, Agnieszka Wróblewska, Ewa Drewnowska

Katalizatory tytanowo-silikatowe stosowane w procesie epoksydacji eterów allilowych 176

Sandra Tylutka, Maciej Jabłoński

Badania termokinetyczne jako narzędzie do określania bezpieczeństwa procesowego na przykładzie reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi 181

Ryszard Ukielski, Piotr Lenarczyk

Multiblokowe kopolimery(estro-etero-amidowe) z blokiem oligoamidowym 6,12 – wybrane właściwości 183

Marika Walasek, Agnieszka Wróblewska

Wpływ ilości katalizatora Ti-MWW na proces epoksydacji eteru diallilowego w izopropanolu jako rozpuszczalniku 186

Tomasz Zinko, Paulina Pianko-Oprych

Analiza numeryczna wpływu konstrukcji wymiennika ciepła na efektywność wymiany ciepła 190

Referaty

Paweł ADAMSKI¹, Marlena NADZIEJKO

PRZEMIANY FAZOWE SUBSTANCJI NANO- I GRUBOKRYSTALICZNYCH NA PRZYKŁADZIE KOBALTU

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

Określono wpływ temperatury na strukturę nanokrystalicznego kobaltu będącego formą aktywną katalizatora syntezy amoniaku. Badania przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego wyposażonego w komorę reakcyjną. Na podstawie porównania dyfraktogramu doświadczalnego z modelowym stwierdzono powstawanie defektów strukturalnych w postaci błędów ułożenia.

WPROWADZENIE

Na przestrzeni ostatnich lat uwaga badaczy została zwrócona w stronę badań nowych procesów otrzymywania oraz charakteryzowania substancji nanokrystalicznych. Substancje nanokrystaliczne często charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizycznymi od ich grubokrystalicznych odpowiedników. Możemy powiedzieć, że na przykład właściwości magnetyczne danego materiału są zależne od wielkości jego krystalitów. To samo dotyczy struktury materiału. Wraz ze zmianą wielkości krystalitów może dochodzić do modyfikacji lub nawet całkowitej przemiany struktury danego materiału. Zmniejszanie wielkości krystalitów prowadzi do zmian takich parametrów strukturalnych jak odmiana polimorficzna substancji, jej stałe sieciowe, powstawanie defektów strukturalnych, czy powstawanie tekstury.

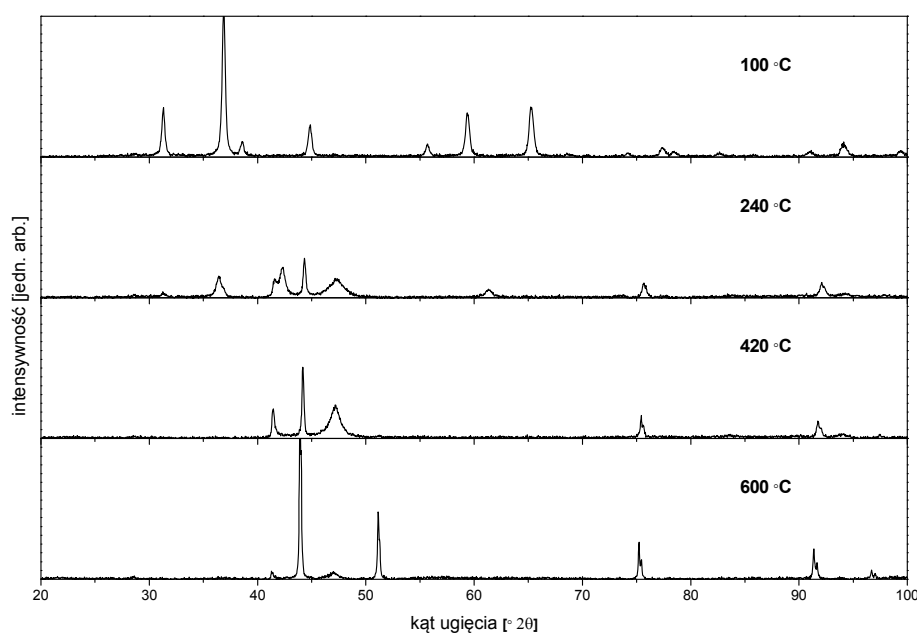
Metaliczny kobalt występuje w dwóch odmianach polimorficznych, w układzie regularnym ściennie centrowanym (FCC) oraz w układzie heksagonalnym zwartym (HCP). Badania katalityczne tych dwóch odmian pozwoliły sformułować wniosek, że w zależności od odmiany kobalt wykazuje różną aktywność katalityczną w takich reakcjach jak synteza Fischera-Tropscha [1]. Przed właściwym procesem katalitycznym prekursor katalizatora zostaje poddany aktywacji. Dla katalizatora kobaltowego aktywacja polega na redukcji w wodorze jego formy tlenkowej. Jeżeli kobalt występuje w formie grubokrystalicznej w temperaturze do 420°C termodynamicznie stabilna jest jego odmiana HCP, następnie powyżej tej temperatury następuje przemiana fazowa do odmiany FCC. Jednak dla kobaltu nanokrystalicznego temperatura i sposób przemiany jest zgoła inny. We wcześniejszych badaniach stwierdzono, że struktura nanokrystalicznego kobaltu po redukcji formy tlenkowej jest skomplikowana. Składa się z fazy zdefektowanej, charakteryzującej się dużą gęstością błędów ułożenia [2]. Błąd ułożenia definiuje się jako odstępstwa od sekwencji ułożenia płaszczyzn krystalograficznych typowego dla danej struktury. Powstawanie błędów ułożenia powoduje zmiany w kształcie,

¹ Adres do korespondencji: Paweł Adamski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: adamski_pawel@zut.edu.pl

położeniu oraz intensywności refleksów dyfrakcyjnych w porównaniu do materiału wzorcowego, nieposiadającego defektów. W metodach rentgenowskiej analizy strukturalnej ilość błędów ułożenia w analizowanym materiale przedstawia się jako prawdopodobieństwo występowania danego błędu. W celu określenia struktury formy aktywnej katalizatora kobaltowego do syntezy amoniaku w niniejszej pracy zbadano wpływ temperatury na strukturę krystaliczną.

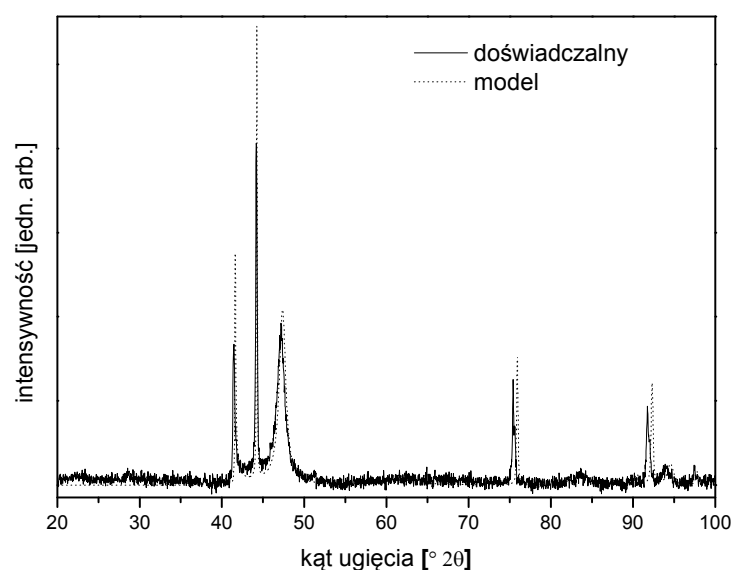
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

Pomiary prowadzono w układzie składającym się z dyfraktometru proszkowego Philips X'pert wyposażonego w komorę reakcyjną Anton Paar XRK 900, zamocowaną na kole goniometru. W skład komory reakcyjnej wchodzi system regulacji oraz stabilizacji temperatury, którą mierzono za pomocą termopary z kompensacją, umieszczonej w pobliżu próbki. Do regulacji atmosfery gazowej użyto regulatorów przepływu gazów. Prekursor, będący czystym tlenkiem kobaltu Co_3O_4 , poddano redukcji wodorem. Badania dyfrakcyjne prowadzono w wybranych temperaturach z zakresu od 100°C do 600°C , pozostawiając materiał w atmosferze wodoru. Dyfraktometr Philips X'pert pracował w geometrii Bragg-Brentano ze źródłem promieniowania w postaci lampy z anodą miedzianą ($\lambda_{\alpha_1} = 0,154\,056\text{ nm}$, $\lambda_{\alpha_2} = 0,154\,439\text{ nm}$). Sygnał promieniowania odbitego od próbki był mierzony za pomocą detektora półprzewodnikowego PIXcel^{1D}. Na drodze wiązki padającej użyto filtra niklowego o grubości 0,02 mm, na drodze wiązki odbitej użyto monochromatora grafitowego. Dane dyfrakcyjne zbierano w zakresie od 20° do 100° kąta 2θ , z krokiem $0,02^\circ$ i czasem zbierania 0,8 sekundy na krok. Analizę otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score plus z bazą danych ICDD PDF 4+.



Rys. 1. Porównanie dyfraktogramów zebranych w wybranych temperaturach

Na rysunku pierwszym zestawiono dyfraktogramy w wybranych temperaturach. W temperaturze 100°C próbka składa się z czystego tlenku kobaltu Co_3O_4 , zidentyfikowanego zgodnie ze wzorcem o numerze 04-014-7752 [3]. Od temperatury 240°C postępuje redukcja, ilość tlenku kobaltu zmniejsza się a zaczynają pojawiać się refleksy związane z metalicznym kobaltem. W temperaturze przemiany fazowej kobaltu HCP w FCC, czyli w 420°C występują refleksy pochodzące od kobaltu heksagonalnego, zidentyfikowanego zgodnie ze wzorcem o numerze 04-015-9495 [4], jednak charakteryzujące się odmiennym stosunkiem intensywności niż substancja wzorcowa. Ponadto szerokość połowkowa refleksu przy około $47^\circ 2\theta$ znacząco odbiega od pozostałych. Dyfraktogram ten również nie jest superpozycją refleksów pochodzących od fazy FCC i HCP. Nie ma na nim charakterystycznego dla fazy FCC refleksu przy około $51^\circ 2\theta$. Na tej podstawie stwierdzono, że w próbce występują błędy ułożenia. W programie Diffax [5] zamodelowano dyfraktogramy kobaltu z różnym prawdopodobieństwem występowania błędów ułożenia, czyli z różnym prawdopodobieństwem zajścia zmiany ułożenia FCC w HCP oraz HCP w FCC. Najbardziej zbliżony dyfraktogram modelowy otrzymano przy założeniu obecności kobaltu FCC z 80% prawdopodobieństwem zajścia przemiany struktury FCC do HCP. Na rysunku drugim zaprezentowano tak otrzymany dyfraktogram modelowy oraz dyfraktogram doświadczalny. W 600°C można zaobserwować prawie całkowity zanik refleksów pochodzących od kobaltu HCP. Występuje tam głównie kobalt FCC zidentyfikowany zgodnie ze wzorcem o numerze 04-014-0167 [6].



Rys. 2. Porównanie dyfraktogramu doświadczalnego z modelowym

Różnica w położeniu refleksów na rysunku drugim pomiędzy dyfraktogramem doświadczalnym a modelowym wynika z przesunięcia temperaturowego dla dyfraktogramu doświadczalnego zebranego w 420°C.

WNIOSKI

Wykorzystanie katalizatora w przemysłowej instalacji katalitycznej wymaga przeprowadzenia dokładnej analizy aktywacji jego prekursora. Stosując katalizator nanokrystaliczny należy mieć na uwadze odmienny charakter tego materiału w stosunku do grubokrystalicznego odpowiednika. Substancje nanokrystaliczne wykazują dużo bardziej skomplikowany mechanizm przemian fazowych. Dla katalizatora kobaltowego temperatura jego aktywacji ma kluczowe znaczenie, jeżeli chodzi o rodzaj otrzytywanej fazy aktywnej, która następnie wykazuje różną aktywność katalityczną w stosunku do konkretnego procesu. Nanokrystaliczny kobalt ulega przemianie fazowej w wyższej temperaturze niż jego grubokrystaliczny odpowiednik. W niższych temperaturach dochodzi do powstawania struktury zdefektowanej, charakteryzującej się dużą gęstością błędów ułożenia. Ilość błędów ułożenia związana jest z temperaturą aktywacji katalizatora kobaltowego. W temperaturze 420°C (temperaturze przemiany fazowej kobaltu grubokrystalicznego) kobalt nanokrystaliczny występuje w postaci zdefektowanej FCC z 80% prawdopodobieństwem zajścia zmiany ułożenia z FCC do HCP.

PODZIĘKOWANIA

Badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr PBS2/A1/13/2014 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Paweł Adamski dziękuje za wsparcie finansowe ze środków budżetowych na naukę w latach 2016–2019 jako projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamentowy Grant” o numerze DI2015 019445.

LITERATURA

- [1] Gnanamani M.K., Rasool S., Jacobs G., Shafer W.D., Davis B.H. Fischer-Tropsch synthesis: activity of metallic phases of cobalt supported on silica. *Catal. Today* 215, (2013), 13–17.
- [2] Ducreux O., Rebours R., Lynch J., Roy-Auberger M., Bazin D. Microstructure of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Oil Gas Sci. Technol.* 64, (2009), 49–62.
- [3] Liu X., Prewitt C.T. *Phys. Chem. Miner.* 17, (1990), 168–172.
- [4] Hull A.W. *Phys. Rev.* 14, (1919), 540–541.
- [5] Treacy M.M.J., Newsam S., Jacobs J.M., Deem M.W. A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. *Proc. R. Soc. A.* 433, (1991), 499–520.
- [6] Zoriatain S., Azarkharman F., Sebt S.A., Akhavan M. *J. Magn. Magn. Mater.* 300, (2006), 525–531.

METODY ANALITYCZNE STOSOWANE W BADANIU PŁYNÓW USTROJOWYCH PACJENTA

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

Organizm człowieka jest podatny na szereg ekspozycji występujących w otoczeniu, są to np. drobnoustroje, syntetyczne związki chemiczne, czy ksenobiotyki. Większość tych związków wykazuje bardzo szkodliwy wpływ na narządy oraz tkanki żywego organizmu często skutkując ciężkimi, nieodwracalnymi schorzeniami chorobowymi. Dlatego analityczny pomiar stężenia danych substancji chemicznych jest bardzo istotny. Otrzymana wartość wyrażana w odpowiedniej jednostce (najczęściej mg/dl oraz mmol/l) pozwala nam określić nie tylko czy wynik jest prawidłowy, ale również czy na przykład doszło do zatrucia, infekcji w danym organizmie. Każda substancja występująca w ustroju człowieka ma swoją wartość optymalną, niską, wysoką oraz krytyczną. Podawany zakres stężenia substancji jest głównie uzależniony od: płci, wieku, a niekiedy od masy ciała osoby badanej. Pomiar poziomu substancji badanej jest możliwy tylko w płynach ustrojowych, tj. w: krwi, moczu, płynie mózgowo-rdzeniowym, żółci, soku żołądkowym, rzadziej w mleku matki, a także w nasieniu [1, 3].

Bardzo ważnym czynnikiem dla pomiaru przed zastosowaniem właściwej metody analitycznej jest odpowiednie, staranne przygotowywanie próbki. Jest to element konieczny, spowodowany ich skomplikowaną matrycą, która utrudnia bezpośrednio oznaczenie badanego analitu za pośrednictwem wybranej techniki analitycznej. We współczesnej analizie substancja badana wykrywana jest nawet na poziomie ppm i ppb. Do oznaczania tak małych stężeń substancji chemicznych, ksenobiotyków wykorzystuje się specjalną procedurę polegającą na:

1. Pobieraniu próbki.
2. Konserwacji, transporcie i przechowywaniu próbki.
3. Obróbce chemicznej jak i fizycznej.
4. Wzbogaceniu analitów i ich izolacji.
5. Oczyszczeniu ekstraktów.
6. Rozdzielaniu analitów oraz ich identyfikacji.
7. Oznaczeniu ilościowym.
8. Walidacji czynnie wykorzystywanych procedur analitycznych [2, 6].

Pomiary stężenia środków toksycznych, a także ich metabolitów w danym płynie ustrojowym nie są stałe. Zmienność jest uzależniona od okresu połowicznego rozpadu danego związku w organizmie człowieka, dlatego tak bardzo istotną rzeczą jest przestrzeganie czasu pobierania badanej próbki.

W literaturze najczęściej stosowano następujący podział:

– metody analityczne wzbogacone analitami z próbek płynów ustrojowych przed oznaczeniem;

– metody analityczne oznaczeń szerokiego, końcowego spektrum badanych związków (zarówno nieorganicznych jak i organicznych).

Tabela 1. Wybrane informacje na temat metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczania metali oraz ich metabolitów w materiale biologicznym moczu i krwi pacjenta

Technika analityczna	Przygotowanie badanej próbki do analizy	Badany analit
ASA*	Rozcieńczenie próbki moczu (najczęściej kwasem azotowym V) oraz mineralizacja	Cr, Fe, Cd, Cu, Ca, Ni, Pb, Mn, Bi, Hg, Zn, Co
IC-ASA	Rozcieńczanie próbek moczu za pomocą metody fazy ruchomej wykorzystywanej w chromatografii jonowej	As – jego metabolity, sole metylowe
ETASA	Brak przygotowania	Cd, Ni
	Mineralizacja	Bi, Cd, Pb
IC-ETASA	Mineralizacja	Pb, Bi, Ni
ICP-MS	Rozcieńczenie próbek moczu w stosunku 1 : 9	Zn, Mn, Fe, Sc, V, Ni, Co
ICP-MS	Brak przygotowania	As-jego sole, metabolity
HPLC-MS	Brak przygotowania	As-jego sole, metabolity

ASA* – spektrometria absorpcji atomowej, która charakteryzuje się szerokim zastosowaniem, dużą liczbą detektorów.

Oznaczanie stężenia ksenobiotyków organicznych w materiale biologicznym pacjenta jest bardziej skomplikowane z powodu:

- charakterystycznej matrycy płynów ustrojowych;
- różnorodnej budowy związków;
- skomplikowanej walidacji w stosowanych technikach badawczych.

Bardzo istotnym czynnikiem są międzylaboratoryjne analizy badań, przede wszystkim jakości otrzymywanych wyników w laboratoriach centralnych. W tym właśnie celu powstały tzw. SOP-y (Standard Operating Procedures); taka księga jakości jest wręcz wizytówką każdego laboratorium.

Procedury analityczne w badaniu ksenobiotyków organicznych w płynach ustrojowych są opracowane na podstawie wykorzystywanych metod chromatograficznych, a konkretnie poprzez rozdzielenie związków na formy proste, tzw. indywidua chemiczne. Ważnym aspektem przed procesem wykorzystującym chromatografię jest etap początkowy, etap izolacji oraz etap wzbogacania badanych związków o skomplikowanej matrycy początkowej [4, 5, 6].

Tabela 2. Wybrane informacje na temat metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczeń substancji organicznych oraz ich metabolitów w płynach ustrojowych człowieka

Technika analityczna	Przygotowanie badanej próbki do analizy	Badany analit
GC-MS	Wysokotemperaturowy wychwyt analitów (PT) z jednoczesnym wymywaniem	Etery, alkohole monohydroksylowe
	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)	Fenole, dibenzodioksyny, kwas hipurowy
	Faza nadpowierzchniowa-analiza (HS)	Chloroform, kwas trichlorooctowy, trichloroeten, trihalometan
GC-ECD	Hydroliza enzymatyczna	Etanol, aldehyde, aceton
	Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)	Polichlorowane bifenyle (PCB)

Tabela 3. Wybrane informacje na temat metod analitycznych wykorzystywanych do oznaczeń substancji organicznych oraz ich metabolitów w płynach ustrojowych człowieka (cd.)

Technika analityczna	Przygotowanie badanej próbki do analizy	Badany analit
GC-FID	Analiza fazy nadpowierzchniowej (HS)	Toluen, ksylen, chlorometan, metanol, kwas mrówkowy
LC-MS	Ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE)	Leki, diuretyki, 1-hydroksypiren
HPLC	–	Kwas migdałowy, 1-hydroksypiren, kwas hipurowy, o-krezol
Oznaczenie spektrofotometryczne	Chromatografia cienkowarstwowa	Kwas metylohipurowy

Opisane metody analityczne mają na celu uzyskanie wiarygodnego wyniku analitycznego zarówno dla nieorganicznych jak i organicznych ksenobiotyków. Szczególnie najnowsze techniki chromatograficzne (np. LC-MS) charakteryzują się wysoką czułością i swoistością. Warto nadmienić, że ważną zaletą jest także bardzo mała ilość substancji badanej potrzebnej do analizy [1, 6].

LITERATURA

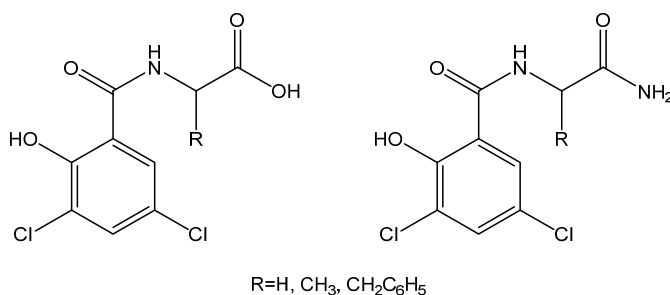
- [1] Dembińska-Kieć A., Naskalski J.W. *Diagnostyka laboratoryjna z elementami biochemii klinicznej*, Elsevier Urban & Partner. Wrocław 2009, wyd. 3, 62–71.
- [2] Mason H.J., Williams N., Armitage S., Morgan M., Green S., Morgan W.D. *Occup Environ Med.* 56, (1999), 553.
- [3] Santa Rosa R.M.S., Muller R.C.S., Alves C.N., De S. Sarks, J.E., De S. Bentes M.H., Brabo E., De Oliveira E.S. *Sci. Total Environ.* 261, (2000), 169.
- [4] Sung Y-H., Huang S-D. *Anal. Chim. Acta* 495, (2003), 165.
- [5] Rio Segade S., Tyson J.F. *Spectrochim. Acta Pat B*, 58, (2003), 797.
- [6] Kozłowski E., Polkowska Ż. *Chem. Anal.*, 41, (1996), 173.

SYNTEZA NOWYCH POCHODNYCH KWASU 3,5-DICHLOROSALICYLOWEGO O POTENCJALNEJ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

¹Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Studenckie Koło Naukowe Ligi Ochrony Przyrody

²Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Doniesienia literaturowe na temat kwasu 3,5-dichlorosalicylowego i jego pochodnych wskazują, że związki te odgrywają istotną rolę w zwalczaniu chorób roślin wywoływanych przez grzyby patogenne. Udowodniono, że kwas 3,5-dichlorosalicylowy hamuje wzrost grzybnicy *Eutypa lata* wywołującej choroby winorośli i wielu roślin drzewiastych np. moreli [1]. Ponadto amidowe pochodne kwasu 3,5-dichlorosalicylowego wykazują aktywność przeciwbakteryjną wobec szczepów *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Escherichia coli*, *Proteus morganii* oraz *Aspergillus fumigatus* [2]. Struktury wybranych pochodnych kwasu 3,5-dichlorosalicylowego, wykazujących aktywność biologiczną przedstawiono na rysunku 1.

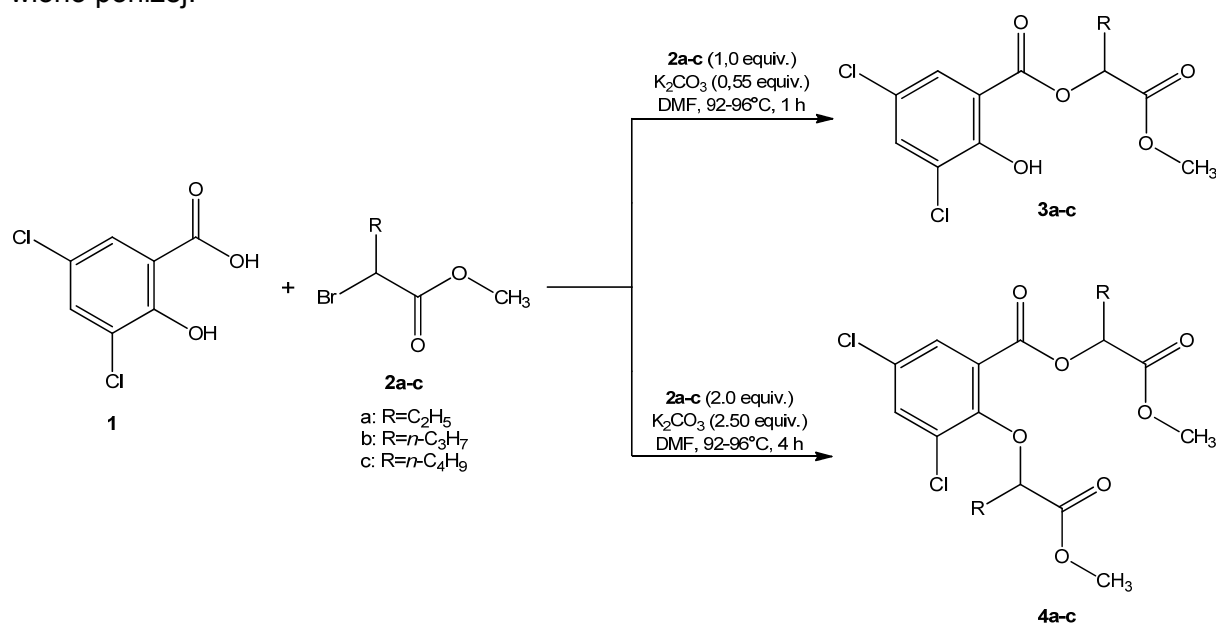


Rys. 1 Struktura amidowych pochodnych kwasu 3,5-dichlorosalicylowego o właściwościach przeciwbakteryjnych

W rolnictwie stosowanych jest wiele herbicydów z grupy kwasów fenoksyalkanowych oraz pochodnych kwasu benzoowego. Wśród nich można wymienić kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) oraz kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowy (dikamba). Związki te znalazły zastosowanie w ochronie zbóż. Ze względu na podobną strukturę tych herbicydów do kwasu 3,5-dichlorosalicylowego można przypuszczać, że pochodne tego kwasu będą również wykazywać aktywność herbicydową. Poszukiwania nowych związków o działaniu herbicydowym są celowe ze względu na coraz częstsze przypadki występowania odporności agrofagów na stosowane preparaty pestycydowe oraz ich szkodliwy wpływ na środowisko.

Celem niniejszych badań było otrzymanie nowych związków w reakcji kwasu 3,5-dichlorosalicylowego (**1**) z 2-bromoalkanianami metylu (**2a-c**) przy różnych stosunkach molowych

reagentów. Reakcję prowadzono w aprotynowym polarnym rozpuszczalniku – *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF) w obecności bezwodnego węglanu potasu. Schemat reakcji przedstawiono poniżej.



Schemat 1. Synteza nowych pochodnych kwasu 3,5-dichlorosalicylowego

W ramach pracy ustalono warunki, w których reakcja zachodzi w sposób selektywny z utworzeniem wiązania estrowego lub estrowego i eterowego. Estry 1-metoksy-1-okso-2-alkilowe kwasu 3,5-dichlorosalicylowego (**3a-c**) otrzymano, stosując równomolowe ilości kwasu **1** i 2-bromoalkanianów metylu (**2a-c**). Estry 1-metoksy-1-okso-2-butylowy oraz 1-metoksy-1-okso-2-pentylowy kwasu 3,5-dichlorosalicylowego (**3a,b**) otrzymano w postaci niskotopliwych osadów, natomiast ester 1-metoksy-1-okso-2-heksylowy kwasu 3,5-dichlorosalicylowego (**3c**) w postaci gęstego oleju. Związki te otrzymano z wydajnością od 43 do 91%. Estry 1-metoksy-1-okso-2-alkilowe kwasu 3,5-dichloro-2-(1-metoksy-1-okso-2-alkiloksy)-benzoowego (**4a-c**) otrzymano w postaci bardzo gęstych oleistych cieczy z niższymi wydajnościami (do 59%).

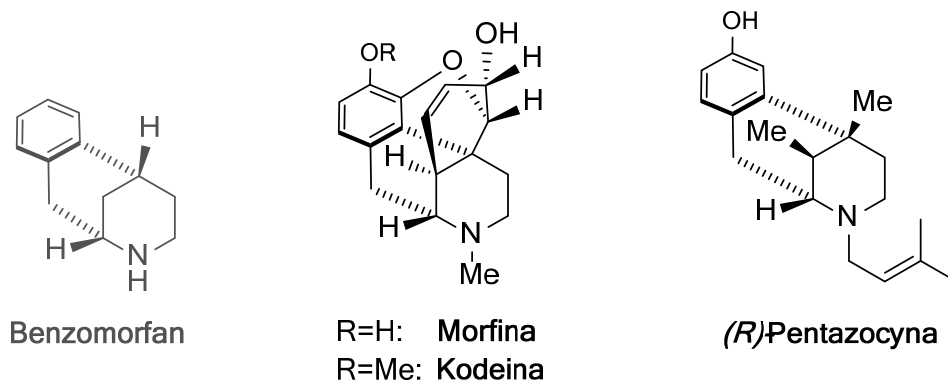
LITERATURA

- [1] Amborabe B.E., Fleurat-Lessard P., Chollet J.F., Roblin G. Antifungal effects of salicylic acid and other benzoic acid derivatives towards *Eutypa lata*: Structure-activity relationship. *Plant Physiol. Biochem.* 40, (2002) 1051–1060.
- [2] El Sayed R.A., Khalaf N.S. Synthesis of some new 5-chloro- and 3,5-dichlorosalicylamino acid, ester amidehydrazide and tripeptide derivatives with expected biological activities. *Proc. Indian Natn. Sci. Acad.* 63, (1997) 259–268.

SYNTEZA I REAKTYWNOŚĆ POLICYKLICZNYCH δ -LAKTAMÓW Z UNIKALNYM SZKIELETEM ZMOSTKOWANEGO BENZOMORFANU

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

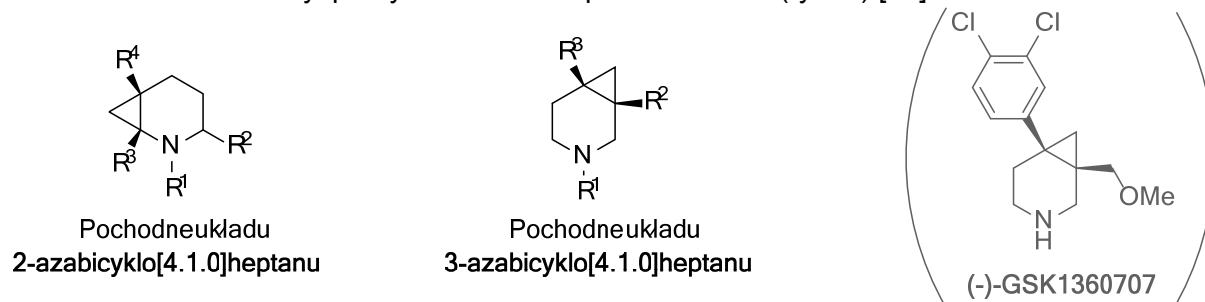
Alkaloidy to grupa występujących w naturze zasadowych związków organicznych posiadających w swojej budowie atom azotu. Źródłem tych fascynujących molekuł są w znakomitej większości rośliny (różne ich części). Wśród ponad 6500 związków wyróżnia się m.in. alkaloidy zawierające pierścień piperidynowy, piperidynowy, chinolinowy (lub izochinolinowy), a także układ indolowy czy też steroidowy. Spośród wymienionych, prawdopodobnie największą i najciekawszą grupą są alkaloidy piperidynowe ze względu na szeroką aktywność biologiczną. Alkaloidy te często stają się pierwowzorami nowych, podobnych struktur, które ze względu na lepszy profil działania leczniczego traktowane są jako struktury wiodące nowych leków. Jednym z takich alkaloidopodobnych układów jest struktura benzomorfanu, dla którego pierwowzorem jest morfina – alkaloid o silnym działaniu przeciwbólowym oraz kodeina, która posiada właściwości przeciwkaszlowe, uspokajające oraz przeciwbólowe (znacznie słabsze od morfiny) (rys. 1) [1], natomiast stosowanym obecnie lekiem z grupy benzomorfanów jest pentazocyna [2].



Rys. 1. Struktura szkieletu benzomorfanu, (R)-pentazocyny oraz jego pierwowzorów alkaloidów morfiny i kodeiny

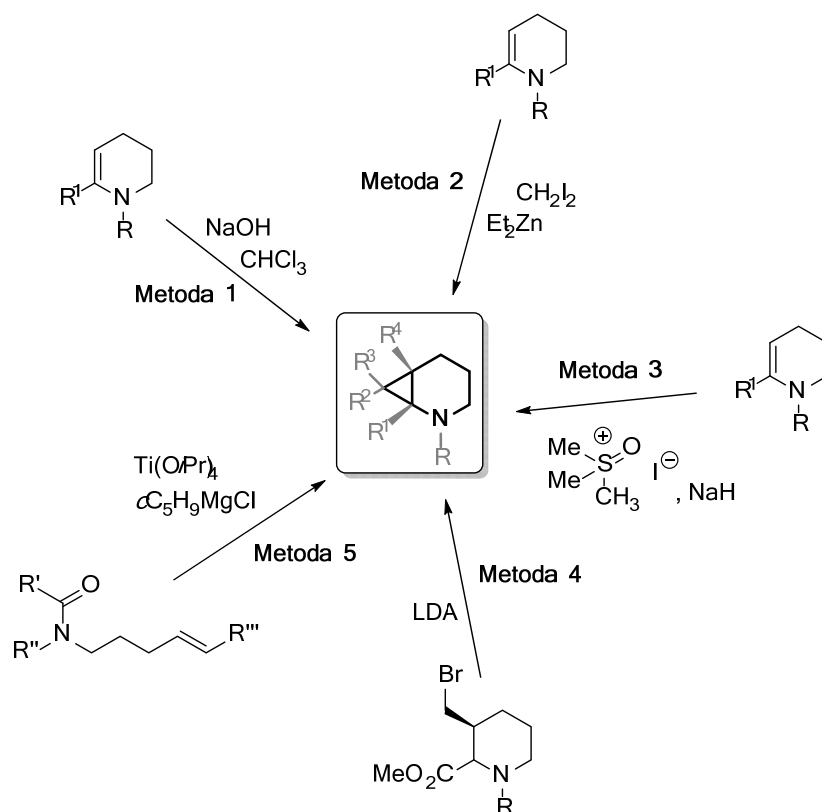
Szerokie spektrum aktywności biologicznej naturalnych alkaloidów piperidynowych jest przyczyną ogromnego zainteresowania syntezą nowych policyklicznych pochodnych piperidyny. Wśród pochodnych bicyklicznych na szczególną uwagę zasługują związki zawierające skondensowany pierścień piperidyny z pierścieniem cyclopropanu, które wykazują ciekawe właściwości biologiczne. Na przykład pochodne oparte na szkielecie 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu zostały rozpoznane jako potencjalne leki na bezsenność oraz narkolepsję (antagoniści

receptorów Oreksyny 1 i 2, rys. 2) [3]. Sfunkcjonalizowane pochodne 3-azabicyklo[4.1.0]heptanu stanowią potencjalne i bardzo silne inhibitory wychwytu zwrotnego serotoniny, norepinefryny i dopaminy (SNDRI, ang. *Serotonin–Norepinephrine–Dopamine Reuptake Inhibitor*) nazywane inaczej inhibitorami wychwytu potrójnego. Inhibitory typu SNDRI stosowane są jako leki przeciwdepresyjne, leki na otyłość, w przypadku uzależnienia od kokainy, w zespole nadpobudliwości psychoruchowej (ADHD) oraz w leczeniu chronicznego bólu [4a]. Spośród pochodnych z tej grupy związek otrzymany przez firmę *GlaxoSmithKline* o symbolu (-)-**GSK1360707** zakończył pomyślnie badania przedkliniczne (rys. 2) [4b].



Rys. 2. Struktury szkieletów 2-, 3-azabicyklo[4.1.0]heptanu oraz związku o symbolu (-)-GSK1360707

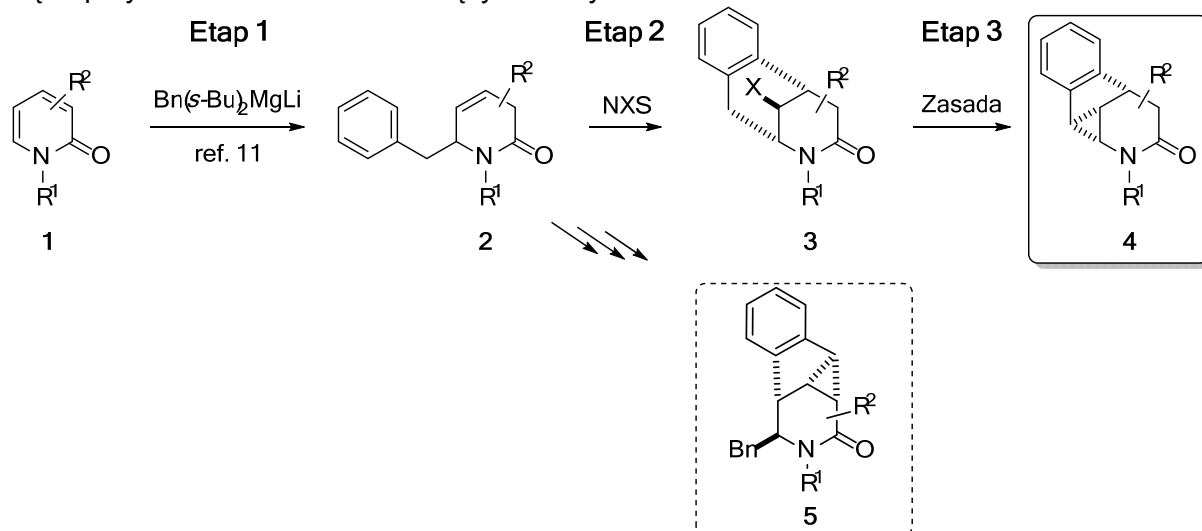
W literaturze naukowej opisano kilka metod syntezy układów skondensowanych pierścieni piperydyny oraz cyklopropanu. Metody te można podzielić na dwie grupy: w pierwszej substrattami są nienasycone lub rzadziej nasycone pochodne piperydyny, natomiast w drugiej związkami wyjściowymi są acykliczne, odpowiednio podstawione nienasycone amidy (schemat 1).



Schemat 1. Zestawienie metod syntezy układu 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu

Jednymi z najczęściej stosowanych reakcji zaliczanych do pierwszej grupy są reakcje cyklopropanowania nienasyconych pochodnych piperidyny w obecności karbenów (**metoda 1, 2 i 3**) [5–7]. Do innych metod syntezy układu azabicyklo[4.1.0]heptanu, w których wykorzystano nasycone pochodne piperidyny jako substraty, zaliczyć można również wewnątrzcząsteczkową reakcję substytucji S_N2 karboanionu z pierwszorzędowym bromkiem alkiowym (**metoda 4**) [8]. Do grupy reakcji, w których stosowano acykliczne substraty zaliczane jest cyklopropanowanie *Kulinkovicha-de Meijere'a*. W tej przemianie tetraizo-propanolan tytanu (IV) w obecności odczynnika Grignarda tworzy aktywny cyklopropanotytan wchodzący w reakcję z grupą amidową (**metoda 5**) [9] (schemat 1).

W ramach kontynuacji programu funkcjonalizowania pierścienia piperidyny w kierunku otrzymania nowych policyklicznych pochodnych o potencjalnej aktywności biologicznej, które można otrzymać z łatwo dostępnych związków wyjściowych [10], w niniejszym komunikacie będzie przedstawiona skuteczna i stereoselektywna metoda syntezy unikalnych tetracyklicznych δ -laktamów **4**, opartych na szkielecie benzomorfanu (schemat 2). W syntezie tych związków jako substraty zostały użyte β,γ -nienasycone δ -laktamy **2**, które otrzymano z łatwo dostępnych 2-pirydonów **1** przy zastosowaniu benzyloвого kompleksu magnezowego **Bn(s-Bu)₂MgLi** (etap 1) [11]. Kolejny krok to stereoselektywna i wydajna halokarbocyklizacja w obecności NBX-u jako źródła halogenu, prowadząca do pochodnych halobenzomorfanu **3** (etap 2). Ostatni etap to wewnątrzcząsteczkowa reakcja cyklopropanowania, która prowadzi do cząsteczki **4** o nowym sposobie połączenia pierścieni. Struktury te można traktować z jednej strony jako pochodne układu benzomorfanu, z drugiej zaś jako pochodne 2-azabicyklo[4.1.0]heptanu. W komunikacie przedstawione zostaną także wyniki prób zastosowania w/w procedur w syntezie pochodnych benzomorfanów z układem 3-azabicyklo[4.1.0]heptanu **5**. Jak wykazano we wstępie oba motywy występują w związkach posiadających silną i zróżnicowaną aktywność biologiczną, dlatego też wydaje się bardzo prawdopodobne, że otrzymane w ramach niniejszych badań układy alkaloidopodobne staną się w przyszłości strukturami wiodącymi nowych leków.



Schemat 2. Schemat otrzymania produktu **4** w trzech etapach: nukleofilowej addycji (etap 1), halocyklizacji (etap 2) i intramolekularnego cyklopropanowania (etap 3) oraz synteza związku **5**

LITERATURA

- [1] Kołodziejczyk A. *Naturalne związki organiczne*, Wyd. III zmienione, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013, Warszawa. ISBN 978-83-01-17347-0.
- [2] Stitzel R.E. *Modern pharmacology with clinical applications* (6 ed.). Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2004, p. 325. ISBN 9780781737623.
- [3] Stasi L.P., Rovati L.C. *Patent amerykański*, US 2015/0065523 A1, Marzec 5, 2015.
- [4] (a) Teller H., Furstner A. *Chem. Eur. J.* 17, (2011), 7764–7767. (b) Bertani B., Romano F.D., Micheli F., Tedesco G., Terreni S. *Patent francuski*, WO2008031772 A1, Marzec 20, 2008.
- [5] Padwa A., Rashatasakhon P., Ozdemir A.D., Willis J. *J. Org. Chem.* 70, (2005), 519–528.
- [6] (a) Occhiato E.G., Casini A., Guarna A., Scarpi D. *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 6544–6552; (b) Sernissi L., Petrovic M., Scarpi D., Guarna A., Trabocchi A., Bianchini F., Occhiato E.G. *Chem. Eur. J.* 20, (2014), 11187–11203.
- [7] Matsumura Y., Inoue M., Nakamura Y., Talib I.L., Maki T., Onomura O. *Tetrahedron Letters*, 41 (2000), 4619–4622.
- [8] Lorthiois E., Marek I., Normant J.F. *J. Org. Chem.* 63, (1998), 566–574.
- [9] (a) Madelaine C., Six Y., Buriez O. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, (2007), 8046–8049; (b) Wolan A., Soueidan M., Chiaroni A., Retailleau P., Py S., Six Y. *Tetrahedron Letters* 52, (2011), 2501–2504.
- [10] Sośnicki J., G., Dzitkowski P., Struk Ł. *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 5189–5198.
- [11] Sośnicki J.G., Idzik T.J., Borzyszkowska A., Wróblewski E., Maciejewska G., Struk Ł. *Tetrahedron* 73, (2017), 481–493.

Izabela IRSKA, Elżbieta PIESOWICZ, Zbigniew ROSŁANIEC

KOPOLIMERY I MIESZANINY POLIMEROWE Z UDZIAŁEM BIODEGRADOWALNEGO POLILAKTYDU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Instytut Inżynierii Materiałowej

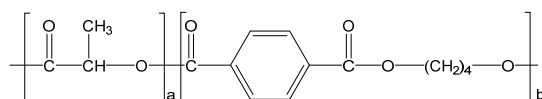
WPROWADZENIE

Pomimo wdrożenia do produkcji tworzyw biodegradowalnych na rynku wciąż brakuje materiałów, które mogłyby zastąpić konwencjonalne tworzywa sztuczne w szerokim spectrum ich zastosowań. Z uwagi na biodegradowalne i biokompatybilne właściwości polilaktyd (PLA) zyskał w ostatnich latach ogromną uwagę ośrodków badawczych na całym świecie. Biodegradowalność, doskonała przejrzystość, wysoka wytrzymałość na rozciąganie i wysoki moduł sprężystości czynią PLA jednym z najbardziej obiecujących materiałów do produkcji ekologicznych tworzyw sztucznych oraz specjalistycznych zastosowań biomedycznych [1]. Mimo licznych zalet PLA jest materiałem sztywnym, kruchym (brak odporności na obciążenia dynamiczne) o niskiej temperaturze ugięcia pod obciążeniem i małych wydłużeniach względnych przy zerwaniu [2–4]. Dla wielu przypadków implantacyjnych konieczna jest poprawa tych właściwości. W ciągu ostatnich lat opracowano szereg nowych metod syntezy, modyfikacji, w tym: plastyfikacji, kopolimeryzacji, lub domieszkowania, które pozwalają na uzyskanie materiałów na bazie PLA o polepszonych, dostosowanych do konkretnego zastosowania właściwościach [1]. Jedną z metod prowadzącą do poprawy właściwości polilaktynu jest kopolimeryzacja laktynu z innymi monomerami. Otrzymany w ten sposób kopolimer będzie miał właściwości obu komponentów [5].

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

Przygotowano serię kopolimerów PBT-co-PLA na drodze syntezy dwuetapowej, transestryfikacji i polikondensacji w stanie stopionym. Proces prowadzono w reaktorze polikondensacji (Autoclave Engineers, Pensylwania, USA) w obecności katalizatora – butoksytanu. Jako stabilizatora termicznego użyto IRGANOX 1010. Zsyntezowano materiały o zmiennej zawartości bloku PLA, w przedziale 10–30% mas. Na rysunku 1 przedstawiono postulowaną przez autorów budowę otrzymanych kopolimerów. W celach porównawczych, metodą wytłaczania wytworzono serię mieszanek na bazie PBT/PLA o analogicznym składzie (wytłaczarka laboratoryjna Leistritz Laborextruder, LSM30 L/D 22.9).

Adres do korespondencji: Izabela Irska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Zakład Tworzyw Polimerowych, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin, Polska, e-mail: Izabela.Irska@zut.edu.pl



Rys. 1. Budowa chemiczna otrzymanych kopolimerów PBT-co-PLA

Materiały poddano procesowi granulacji i suszenia a następnie przetworzono metodą wtrysku w celu uzyskania kształtek do dalszych badań. Potwierdzono strukturę i zbadano podstawowe właściwości fizyczne. Przeprowadzono badania wytrzymałościowe oraz analizę termiczną. Badaniom poddano również materiały referencyjne PBT i PLA.

Dowodzono, że wprowadzenie bloku PLA wpływa na zmianę struktury i właściwości kopolimeru PBT-co-PLA. Wraz ze zmianą składu tj. udziałem PLA w otrzymanych kopolimerach zachodzą wyraźne zmiany w efektach cieplnych. Na skutek obecności PLA w kopolimerach zaobserwowano spadek podatności układu na krystalizację. Ponadto dowiedziono, że kopolimery PBT-co-PLA mogą wykazywać jednokierunkowy efekt pamięci kształtu, wykazując różne temperatury przejścia zależnie od udziału poszczególnych segmentów. Na szczególną uwagę zasługuje kopolimer o 30% udziale PLA, wykazujący temperaturę zeszklenia zbliżoną do temperatury ciała człowieka – 37°C. Jest więc materiałem sztywnym w temperaturze otoczenia, natomiast po wprowadzeniu do ludzkiego organizmu staje się materiałem elastycznym.

Materiały otrzymane metodą wyłaczania charakteryzują się innymi właściwościami niż odpowiadające im kopolimery o analogicznym składzie.

PODSUMOWANIE

Otrzymano i wstępnie scharakteryzowano nowe kopolimery i mieszaniny z udziałem polilaktydu. Aktualnie prowadzone są prace nad zbadaniem właściwości użytkowych zsyntezowanych kopolimerów, jednakże już teraz można stwierdzić, że są to obiecujące materiały o dużym potencjale aplikacyjnym.

LITERATURA

- [1] Lee I., Panthani T.R., Bates. F.S. Sustainable Poly(lactide-b-butadiene) Multiblock Copolymers with Enhanced Mechanical Properties. *Macromolecules* 46, (2013), 7387–7398.
- [2] Jacobsen S., Friz H.G. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* 39, (1999), 1303–1310.
- [3] Zubrowska A., Piorkowska E., Kowalewska A., Cichorek M. Novel blends of polylactide with ethylene glycol derivatives of POSS. *Colloid and Polymer Science* 293, (2015), 23–33.
- [4] Cohn D., Hotovely-Salomon A. Biodegradable multiblock PEO/PLA thermoplastic elastomers: molecular design and properties. *Polymer* 46, (2005), 2068–2075.
- [5] Ren J. *Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing and Applications*. Springer. New York 2010.

Daria KĄDZIOŁKA¹, Agata MARKOWSKA-SZCZUPAK, Antoni W. MORAWSKI

WPŁYW DITLENKU TYTANU AKTYWOWANEGO ŚWIATŁEM WIDZIALNYM NA PRZEŻYWALNOŚĆ SPOR *Aspergillus niger*

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

WSTĘP

Filtry wodne są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu. Obecnie panująca moda na 'eko styl' zachęca do domowego oczyszczania wody. Na rynku dostępny jest szeroki wachlarz filtrów wodnych przeznaczonych do montowania m.in.: w kranach, dzbankach, czy przenośnych butelkach. Jednak, panujące w filtrze wilgotne środowisko, sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, w tym grzybów strzępkowych, m.in. *Aspergillus niger*. Zarodniki oraz mykotoksyny wytwarzane przez *A. niger* mogą stanowić realne zagrożenie dla zdrowia. Pogorszenie samopoczucia, obniżenie odporności wreszcie atopowe zapalenie skóry, czy grzybicze zapalenie zatok, to tylko niektóre negatywne skutki oddziaływania *A. niger* na organizm człowieka [1]. Stąd, istotnym problemem staje się znalezienie sposobu eliminacji tego mikroorganizmu z filtrów wodnych. Doniesienia literaturowe dotyczące antymikrobiologicznych właściwości fotokatalitycznie aktywowanego TiO_2 [2] były podstawą do podjęcia niniejszej tematyki badawczej.

Celem pracy było określenie wpływu modyfikowanego azotem ditlenku tytanu (N-TiO_2) aktywowanego sztucznym światłem słonecznym na usuwanie zarodników grzybów pleśniowych *Aspergillus niger*.

MATERIAŁ I METODY

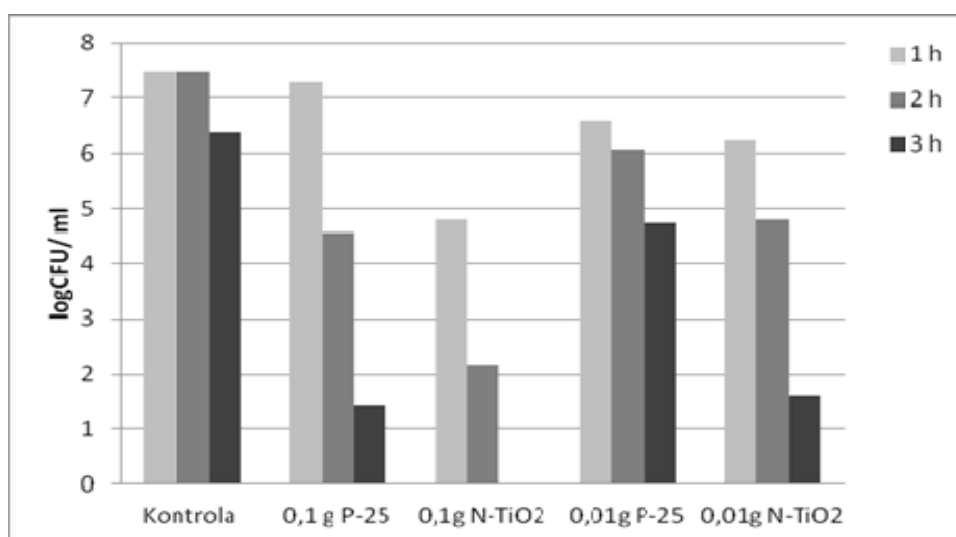
W badaniach wykorzystano N-TiO_2 otrzymany, w ITChNiIŚ ZUT, fotokatalizator którego materiał wyjściowy stanowił TiO_2 ditlenku tytanu pobrany bezpośrednio z linii produkcyjnej Grupy Azoty, Zakładów Chemicznych Police S.A. Modyfikacja, której głównym celem było zwiększenie aktywności fotokatalizatora w świetle widzialnym polegała na wygrzewaniu w temperaturze 100°C w obecności wody amoniakalnej. Działanie antymikrobiologiczne otrzymanego fotokatalizatora zbadano wobec zarodników grzyba pleśniowego należącego do gatunku *Aspergillus niger* wyizolowanego z powietrza zagrzybionej piwnicy (kolekcja Zakładu Biotechnologii ITChNiIŚ ZUT). Roztwory zarodników grzybów zostały przygotowane z 7-dniowych skosów. Zarodniki były zmywane sterylnym 0,9% roztworem chlorku sodu i zawieszane w tymże podłożu, aby osiągnąć ich stężenie na poziomie około $1,76 \times 10^7$ CFU/ml. Działanie antygrzybowe N-TiO_2 porównano z komercyjnym fotokatalizatorem tyta-

¹ Adres do korespondencji: Daria Kądziołka, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: Daria.Kadziolka@zut.edu.pl.

nowym o nazwie P-25 (Evonik, Niemcy). Proces fotokatalityczny prowadzono z wykorzystaniem wysokoprężnego promiennika nadfioletu – symulującego sztuczne światło słoneczne UV-VIS (ULTRA-VITALUX 230V E27/ES, OSRAM 300W). Wodny roztwór zawierający zawiesinę spor grzyba oraz dany fotokatalizator (N-TiO₂ i P-25) w ilości 0,01 lub 0,1 g/dm³ naświetlano za pomocą lampy Osram Vitalux 300W przez 1, 2 i 3 godziny. Jednocześnie prowadzono eksperymenty w ciemności oraz bez dodatku fotokatalizatora, które stanowiły kontrolę. Ilość grzybów tworzących kolonie (CFU x Ml⁻¹) określono za pomocą metody rozcieńczeń (10⁻², 10⁻⁴, 10⁻⁶) na płytkach Petriego z agarem Malt Extract Agar (MEA), które inkubowano przez 72 h w temperaturze 25°C.

WYNIKI

Przeżywalność i kiełkowanie spor zarodników *Aspergillus niger* zależały od czasu naświetlania oraz rodzaju i ilości zastosowanego fotokatalizatora. Na rysunku 1. przedstawiono wyniki uzyskane dla zawiesin zarodników *A. niger* w roztworach zawierających modyfikowany oraz komercyjny ditlenek tytanu, aktywowanych sztucznym światłem słonecznym.



Rys. 1. Liczba zarodników [logCFU/ml] *Aspergillus niger* w roztworach zawierających modyfikowany oraz komercyjny ditlenek tytanu po aktywacji sztucznym światłem słonecznym

Badane fotokatalizatory powodowały znaczącą lub całkowitą eliminację zarodników grzybów pleśniowych *A. niger*. Fotokatalizator N-TiO₂ w stężeniu 0,1 g/dm³, aktywowany światłem przez 3 h, spowodował całkowitą eliminację zarodników *A. niger* (rys.1). Proces fotokatalityczny prowadzony w tych samych warunkach, ale z zastosowaniem komercyjnego ditlenku tytanu (P-25), spowodował eliminację tylko 78% zarodników. Zastosowanie niższego stężenia badanych fotokatalizatorów P-25 i N-TiO₂ (0,01 g/dm³), spowodowało zróżnicowane zmiany w liczbie zarodników *A. niger*. Ich liczba spadła zaledwie o 28% przy zastosowaniu P-25 i o 75% przy zastosowaniu N-TiO₂. Ponadto wykazano brak wrażliwość zarodników *Aspergillus niger* na działanie sztucznego światła słonecznego (rys.1). Po 3 godzinach prowadzenia doświadczenia liczba zarodników *A. niger* zmalała o 15%. Uzyskane wyniki wska-

zują, że przeprowadzona modyfikacja TiO_2 przyniosła oczekiwane rezultaty. Fotokatalizator, aktywowany sztucznym światłem słonecznym charakteryzował się zadawalającą aktywnością przeciwgrzybową.

Nie aktywowane światłem (doświadczenie kontrolne) fotokatalizatory nie wpłynęły na zmianę liczby zarodników *Aspergillus niger*.

WNIOSKI

Uzyskane wyniki, dotyczące wpływu ditlenku tytanu na przeżywalność i kiełkowanie spor *Aspergillus niger* zachęcają do kontynuacji badań w tym zakresie. Dalsze badania mogą przyczynić się do opracowania nowej technologii, która w oparciu o aktywowany światłem widzialnym ditlenek tytanu (modyfikowany) będzie efektywnie usuwać zarodniki grzybów pleśniowych w filtrach wodnych i innych wilgotnych miejscach (np. basenach, saunach, drewnianych domkach).

LITERATURA

- [1] Balińska-Miśkiewicz W. Znaczenie grzybów mikroskopowych w chorobach alergicznych u dzieci. *Mikologia Lekarska* 18, 2, (2011), 102–107.
- [2] Seven O, Dindar B, Aydemir S, Metin D, Ozinel MA, Icli S. Solar photocatalytic disinfection of a group of bacterial and fungi aqueous suspensions with TiO_2 , ZnO and Sahara desert dust. *J. Photoch Photobio A.* 165, 1–3, (2004), 103–107.

NUMERYCZNE MODELOWANIE PRZEBIEGU AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

MECHANIZM REAKCJI GAZ-CIAŁO STAŁE

Reakcja w układzie ciało stałe-gaz jest zwykle złożonym procesem składającym się z kilku etapów cząstkowych [1]:

- dyfuzja płynnych reagentów do zewnętrznej powierzchni cząstki przez warstwę, którą otacza,
- dyfuzja reagentów w porach cząstki,
- zjawiska powierzchniowe: adsorpcja płynnych reagentów, ich reakcja z reagentem stałym i desorpcja płynnych produktów reakcji,
- dyfuzja wytworzonych płynnych produktów przez system porów, a następnie przez warstwę wokół cząstki aż do rdzenia płynu.

Opracowano różne modele dla reakcji w układzie ciało stałe-płyn. Poniżej przedstawiono te najbardziej popularne.

1. Model kurczącego się rdzenia (*ang. Shrinking Core Model – SCM*)

Model kurczącego się rdzenia został zaproponowany przez Yagi'ego i Kunii [2]. Dotyczy on materiałów nieporowatych i zakłada, że kuliste ziarna stałego reagenta są równomiernie otoczone przez płyn. Ciało stałe reaguje z płynem izotermicznie, a na pierwotnym ziarnie tworzy się warstwa stałego produktu. Poprzez nowo utworzoną otoczkę płyn dyfunduje do nieprzereagowanego rdzenia i warstwa powstającego produktu zwiększa swoją grubość. Model zakłada stałość stężenia reagenta w strumieniu płynu.

2. Model pękającego rdzenia (*ang. Crackling Core Model – CCM*)

Niektóre reakcje ciało stałe-gaz nie są dostatecznie opisane przez model kurczącego się rdzenia, wobec tego Park i Levenspiel [3] opracowali jego modyfikację: model pękającego rdzenia. Według tego modelu kuliste cząstki stałego substratu znajdują się w środowisku gazowym o stałym stężeniu. Podczas pierwszego etapu reakcji gaz reaguje z zewnętrzną częścią kuli powodując jej pęknięcie i uformowanie szczelin w warstwie brzegowej. Powierzchnia styku gaz-ciało stałe przesuwa się głębiej, wokół wnętrza nieprzereagowanego rdzenia oraz otacza sferyczne części powstałe w czasie pęknięcia. Stężenie gazu pozostaje niezmienione. Każdy z kulistych fragmentów reaguje następnie według modelu kurczącego się rdzenia, co powoduje następne pęknięcia i proces powtarza się aż do całkowitego prze-reagowania substratu.

¹ Adres do korespondencji: Agata Komorowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: gamma_kursy@op.pl

3. Model reakcji w obszarze adsorpcyjnym (ang. Adsorption Range Model – ARM)

Wcześniej opisane modele sprawdzają się, gdy reakcji poddajemy materiały gruboziarniste. Dla opisu reakcji materiału nanokrystalicznego zaproponowano model reakcji w obszarze adsorpcyjnym, który oparto na badaniach prowadzonych dla procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza [4, 5].

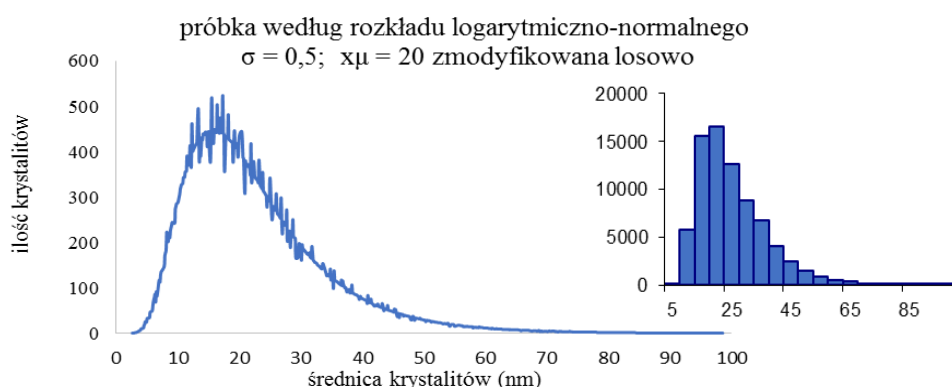
Utworzenie roztworu azotu w żelazie jest procesem endotermicznym. Wraz ze wzrastającym potencjałem chemicznym azotu w całej objętości nanokrystalitu jego energia wzrasta. Stosunek szybkości procesu azotowania do szybkości dyfuzji azotu w nanokrystalicie jest bardzo mały, więc w całej objętości krystalitu obserwuje się jednakowe stężenie azotu. Po osiągnięciu stężenia krytycznego azotu w roztworze α -Fe(N), gdy energia nanokrystalitu jest wystarczająca aby zaszła przemiana sieci krystalicznej bcc α -Fe w sieć krystaliczną fcc γ -Fe, zachodzi rekrytalizacja sieci [4]. Transformacji ulegają od razu całe krystality.

W literaturze rozważano dwa mechanizmy oparte o model reakcji w obszarze adsorpcyjnym, różniące się kolejnością, w której przemianie ulegają poszczególne nanokrystality: poczynając od najmniejszego do największego [5] lub od największego do najmniejszego [4].

GENEROWANIE PRÓBY BADAWCZEJ

W celu przeprowadzenia analizy zmian struktury w nanokrystalicznych fazach azotkowych, konieczna była możliwość wygenerowania próby badawczej, na której opierały się poszczególne symulacje przemian nanomateriału. Próbki materiału nanokrystalicznego, praktycznie nigdy nie zawierają cząstek o jednakowej wielkości ziaren, lecz podlegają pewnym rozkładom wielkości, które odzwierciedlają gęstość prawdopodobieństwa znalezienia ziarna o konkretnym rozmiarze. Wielkości cząstek nanomateriałów charakteryzują się rozkładem logarytmiczno-normalnym wobec czego został on wykorzystany w niniejszej pracy.

Przykładowo wygenerowane próbki przedstawia rysunek 1.

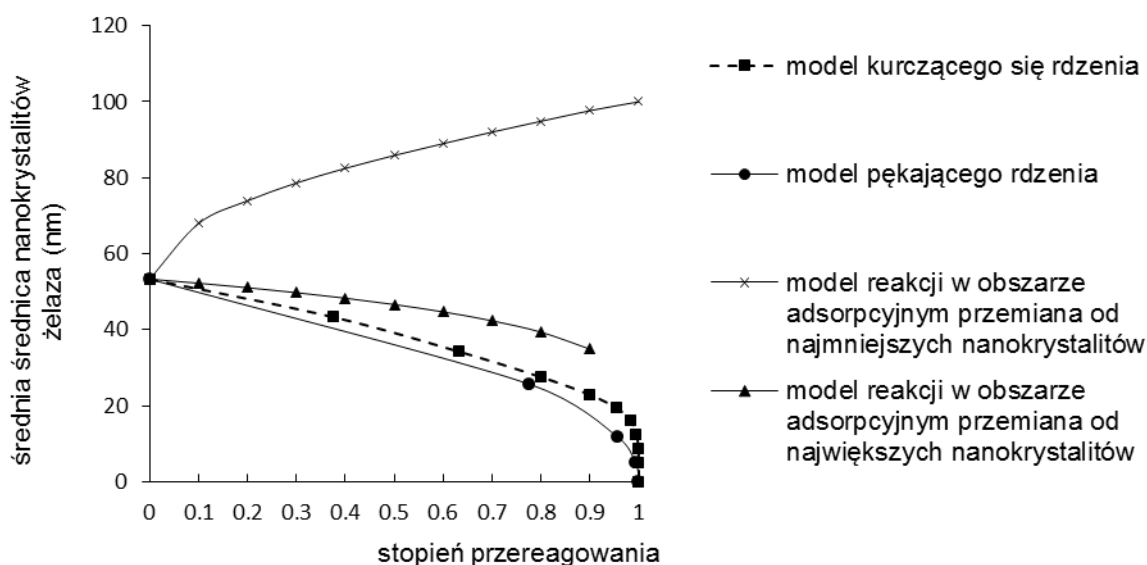


Rys. 1. Próba według rozkładu logarytmiczno-normalnego o parametrach: $\sigma = 0,5$, $x_\mu = 20$ nm zmodyfikowana losowo oraz jej histogram o przedziałach klasowych szerokości 5 nm

PORÓWNANIE MODELI REAKCJI W UKŁADZIE CIAŁO STAŁE-GAZ

Wykonano symulację zmiany średniej wielkości nanokrystalitów żelaza występujących w próbce materiału nanokrystalicznego w zależności od stopnia przereagowania dla modelu

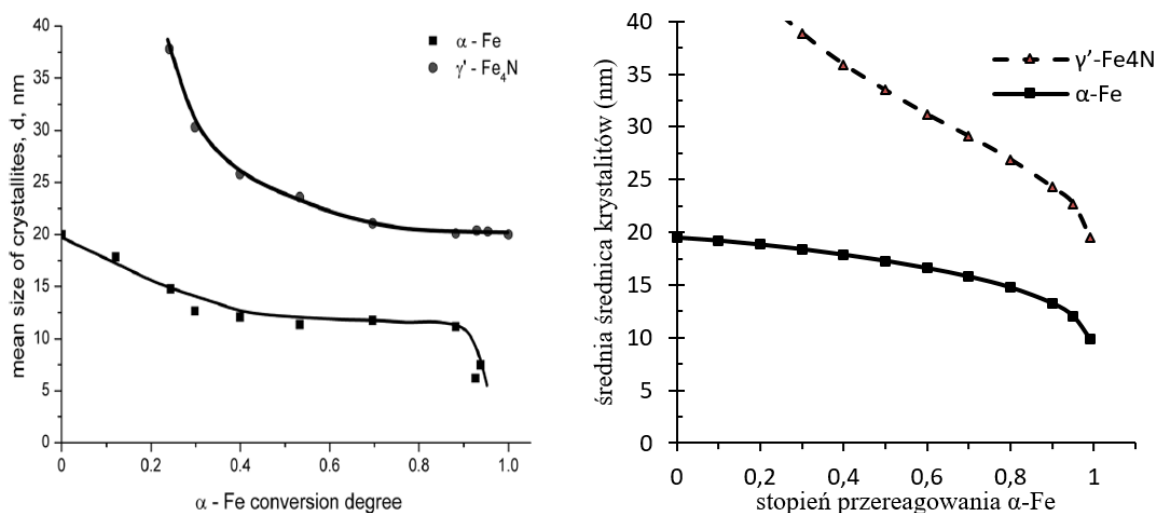
reakcji w obszarze adsorpcyjnym (dwa mechanizmy), modelu kurczącego się rdzenia i modelu pękającego rdzenia. W trzech przypadkach wyliczona średnia wielkość nanokrystalitów żelaza maleje wraz ze wzrastającym stopniem przereagowania. Jedynie dla modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym, przy założeniu, że przemianom fazowym ulegają nanokrystality w kolejności od najmniejszego do największego, średnia wielkość nanokrystalitów żelaza w badanej próbce rośnie.



Rys. 2. Średnia wielkość krystalitów żelaza w zależności od stopnia przereagowania – porównanie modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym, modelu kurczącego się rdzenia i modelu pękającego rdzenia

Dokładne empiryczne określenie średniej wielkości nanokrystalitów żelaza dla kilku stopni przereagowania daje możliwość wyeliminowania co najmniej jednego z rozpatrywanych modeli. Różnice między średnicami wyliczonymi dla modeli kurczącego się rdzenia i pękającego rdzenia są stosunkowo niewielkie i mogą wynikać z niedokładności statystycznych i poczynionych założeń, jednak krzywa wykreślona dla modelu reakcji w obszarze adsorpcyjnym z założeniem kolejności reakcji od największego do najmniejszego nanokrystalitu jest zdecydowanie inna niż pozostałe dwie funkcje malejące. Można więc uznać, że na podstawie porównania danych empirycznych z obliczeniowymi łatwo zweryfikować hipotezę mówiącą o tym, czy nanokrystality reagują zgodnie z modelem reakcji w obszarze adsorpcyjnym czy nie.

Porównano wyniki prezentowane w literaturze (lewy panel rys. 3) [6] z przeprowadzonymi symulacjami. Dane empiryczne wskazują na to, że podczas procesu azotowania maleje zarówno średnia wielkość krystalitów żelaza, jak i azotków żelaza. Wobec powyższego, w tym przypadku niemożliwe jest żeby krystality reagowały w kolejności od najmniejszego do największego.



Rys. 3. Zmiany średniej wielkości krystalitów żelaza i aotków żelaza podczas azotowania nanokrystalicznego żelaza w temperaturze 500°C. Porównanie danych literaturowych (lewy panel) [6] z wyliczonymi dla próbki według rozkładu logarytmiczno-normalnego o parametrach $\sigma = 0,37$; $x_\mu = 18$ nm (prawy panel)

Dane doświadczalne (rys. 3) dotyczą próbki o początkowej średniej średnicy nanokrystalitów żelaza równej około 20 nm, zatem wykonano model zmiany wielkości nanokrystalitów γ' -Fe₄N dla próbki o medianie wielkości średnic wynoszącej 18 nm, zbliżonej do próbki opisanej w literaturze. Zmiany wielkości nanokrystalitów α -Fe i γ' -Fe₄N dla wygenerowanej próbki przedstawia prawy panel rysunku 3. Krzywe obrazujące symulację mają kształt zbliżony do wykresów rzeczywistych zmian wielkości nanokrystalitów w próbce doświadczalnej [6].

PODSUMOWANIE

Wyniki symulacji średniej wielkości nanokrystalitów znacznie różnią się w zależności od użytego modelu. Pozwala to na określenie, który z modeli reakcji w układzie ciało stałe-gaz jest najbardziej zbliżony do rzeczywistego przebiegu procesu. W celu osiągnięcia jak najwyższej dokładności, należy wykreślić krzywe zmiany wielkości nanokrystalitów α -Fe i γ' -Fe₄N dla próbek o konkretnych rozkładach wielkości nanokrystalitów żelaza w początkowej populacji, zbieżnych z wielkościami nanokrystalitów żelaza rzeczywistej próbki. W symulacji istotna jest zarówno średnia jak i odchylenie standardowe.

LITERATURA

- [1] Burghardt A., Bartelmus G. *Inżynieria reaktorów chemicznych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, (2001).
- [2] Yagi S., Kunii D. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds, *Fifth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold, New York, (1955), 231.
- [3] Park J.Y., Levenspiel O. The Cracking Core Model for the Reaction of Solid Particles. *Chemical Engineering Science* 30, (1975), 1207–1214.
- [4] Wilk B., Arabczyk W. Investigation of nitriding and reduction processes in a nanocrystalline iron–ammonia–hydrogen system at 350°C. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, (2015), 20185–20193.

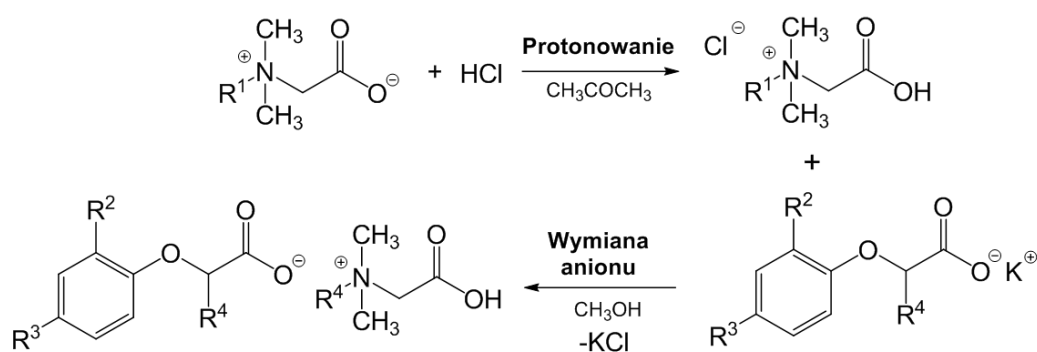
-
- [5] Arabczyk W., Wróbel R. Utilisation of XRD for Determination of the Size Distribution of nanocrystalline Iron Materials. *Solid State Phenomena* (2003), 235–238.
 - [6] Moszyński D., Moszyńska I., Arabczyk W. The transformation of α -Fe into α -Fe₄N in nanocrystalline Fe–N system: Influence of Gibbs–Thomson effect. *Applied Physics Letters* 103, nr 253108, (2013).
 - [7] Pelka R. Badania kinetyki procesu otrzymywania nanokrystalicznych związków żelaza Fe_xO, Fe_xN. Praca doktorska, Szczecin: Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, (2009).
 - [8] Arabczyk W., Wróbel R. Study of Kinetics of Nitriding of Nanocrystalline Iron using TG and XRD Methods. *Solid State Phenomena* 94, (2003), 185–188.

HERBICYDOWE CIECZE JONOWE ZAWIERAJĄCE FENOKSYKWASY ORAZ SURFAKTANTY AMFOTERYCZNE

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

Zgodnie z definicją ciecze jonowe to związki organiczne o charakterze jonowym, które są cieczami w temperaturze poniżej 100°C. Zainteresowanie tą grupą związków wynika z ich nietypowych wielofunkcyjnych właściwości, dzięki którym znalazły one zastosowanie między innymi jako zamienniki tradycyjnych rozpuszczalników, substancje dezynfekcyjne, antyelektrostatyczne, zmiękczacze, elektrolity, środki ochrony drewna, czy też substancje chwastobójcze (ang. *herbicidal ionic liquids*). Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że projektowalność cieczy jonowych stwarza możliwość otrzymania związków nietlotnych, nietoksycznych, jak również w niewielkim stopniu zanieczyszczających środowisko naturalne.

W wyniku połączenia surfaktantów kationowych z anionem herbicydowym uzyskano szereg korzyści, takich jak polepszenie aktywności biologicznej, ograniczenie lotności oraz mobilności w glebie [1–5]. W następstwie zrealizowano koncepcję połączenia surfaktantu amfoterycznego z herbicydem, gdzie kationem jest pochodna najprostszego aminokwasu występującego w przyrodzie – glicyny. Do badań wytypowano dwa popularne, tanie i łatwo dostępne surfaktanty amfoteryczne N-dodecylobetainę oraz N-(3-cocoamidopropylo)-betainę. W pierwszym etapie (rys.1) w środowisku acetonu sprotonowano obie betainy za pomocą kwasu chlorowodorowego, a następnie w metanolu przeprowadzono reakcje wymiany anionu chlorkowego na trzy aniony posiadające aktywność herbicydową: 2,4-dichlorofenoksyoctanowy (2,4-D), 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy (MCPA) oraz 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy (MCPFP).



w którym $\text{R}^1 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ lub $(\text{CH}_2)_3\text{NHCO-coco}$
 $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$ lub Cl ; $\text{R}^4 = \text{H}$ lub CH_3

Rys. 1. Synteza herbicydowych cieczy jonowych

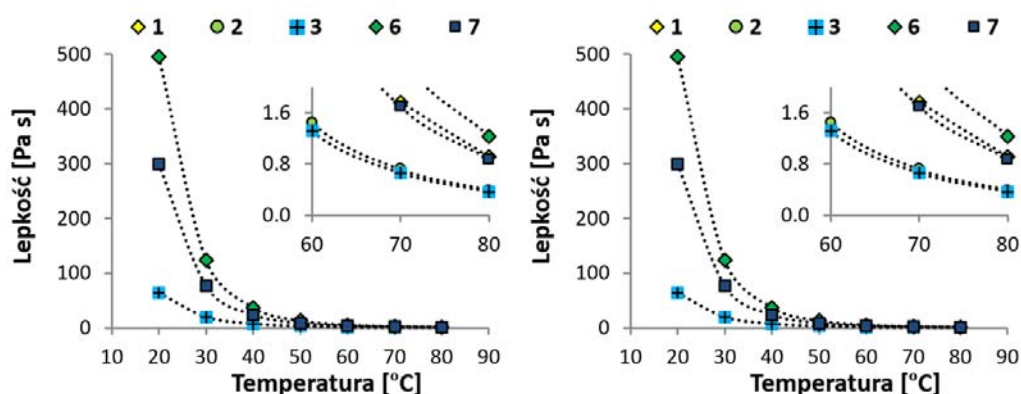
Zarówno chlorowodorki alkilobetain jak i produkty wymiany anionu otrzymano z wysokimi wydajnościami, które mieściły się w zakresie od 90 do 96%. Wszystkie sole z kationem N-(3-cocoamidopropylo)betainy to ciecze w temperaturze pokojowej. Spośród produktów zawierających N-dodecylobetainę, związek z anionem MCPP był cieczą, natomiast pozostałe sole były ciałami stałymi o temperaturze topnienia poniżej 100°C. Temperatury topnienia soli **1** i **2** wyniosły odpowiednio 64–66°C oraz 37–40°C, więc zgodnie z definicją oba otrzymane produkty to ciecze jonowe

Tabela 1. Otrzymane sole

Sól	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Wydajność wymiany anionu, (%)	Postać w temp. 25°C	Temperatura topnienia, (°C)
1	C ₁₂ H ₂₅	Cl	Cl	H	93	Ciało stałe	64–66
2	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	Cl	H	94	Ciało stałe	37–40
3	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	Cl	CH ₃	96	Ciecz	–
4	(CH ₂) ₃ NHCO-coco	Cl	Cl	H	92	Ciecz	–
5	(CH ₂) ₃ NHCO-coco	CH ₃	Cl	H	91	Ciecz	–
6	(CH ₂) ₃ NHCO-coco	CH ₃	Cl	CH ₃	93	Ciecz	–

coco – oznacza mieszaninę podstawników nasyconych C₈H₁₇ (5%), C₁₀H₂₁ (6%), C₁₂H₂₅ (50%), C₁₄H₂₉ (19%), C₁₆H₃₃ (10%) oraz C₁₈H₃₇ (10%).

Struktury otrzymanych cieczy jonowych potwierdzono za pomocą analizy NMR, a następnie wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne: lepkość, gęstość oraz rozpuszczalność w popularnych rozpuszczalnikach. Zaobserwowano, że otrzymane związki z reguły dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych o wysokiej polarności, takich jak metanol oraz DMSO, natomiast są słabo rozpuszczalne w wodzie. Ponadto obecność kationu N-(3-cocoamidopropylo)betainy spowodowała pogorszenie rozpuszczalności produktów w rozpuszczalnikach aeryotycznych o średniej polarności takich jak acetonitryl czy octan etylu. W temperaturze 20°C gęstość otrzymanych cieczy jonowych (rys. 2) mieściła się w przedziale od 1,07 do 1,16 g/cm³ i wraz ze wzrostem temperatury linowo malała dla wszystkich analizowanych produktów.



Rys. 2. Wartości gęstości i lepkości otrzymanych cieczy jonowych w zakresie temperatur 20–80°C

Ze względu na obecność grup karboksylowych w kationie zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych wartości lepkości otrzymanych soli w temperaturze 20°C były wysokie i mieściły się przedziale od 65 do 496 Pa · s. Wzrost temperatury powodował gwałtowny spadek tej wielkości fizykochemicznej, szczególnie w zakresie temperatur od 20 do 40°C

Ostatecznie, w doświadczeniach szklarniowych określono aktywność chwastobójczą zsyntezowanych soli. Wszystkie przebadane związki charakteryzowały się porównywalną lub wyższą aktywnością biologiczną od standardów. Syntezowana ciecz z anionem 2,4-D (**1**) wykazała skuteczność wyższą o 19% wobec komosy białej oraz 36% wobec chabra bławatka w porównaniu z preparatem handlowym. Okazało się również, że HIL **2** zredukowała masę komosy białej o 15% lepiej niż sól sodowo-potasowa MCPA zawarta w preparacie Chwastox 300 SL. Natomiast w przypadku chabra bławatka skuteczność redukcji świeżej masy wyniosła aż 75%, podczas gdy preparat komercyjny nie wykazał oznak aktywności (0%). Aktywność biologiczna pochodząca od anionu została zachowana, dlatego też uzyskane pochodne alkilobetainy można zaliczyć do grupy herbicydowych cieczy jonowych (HILs).

LITERATURA

- [1] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67, (2011), 4838–4844.
- [2] Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T. 2,4-D based herbicidal ionic liquids. *Tetrahedron* 68, (2012), 4267–4273.
- [3] Pernak J., Niemczak M., Giszter R., Shamshina J.L., Gurau G., Cojocar O.A., Praczyk T., Marcinkowska K., Rogers R.D. Glyphosate-Based Herbicidal Ionic Liquids with Increased Efficacy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2, (2014), 2845–2851.
- [4] Pernak J., Giszter R., Biedziak A., Niemczak M., Olszewski R., Marcinkowska K., Praczyk T. Alkyl(C₁₆, C₁₈, C₂₂)trimethylammonium-Based Herbicidal Ionic Liquids. *J. Agric. Food Chem.* 65 (2017), 260–269.
- [5] Marcinkowska K., Praczyk T., Gawlak M., Niemczak M., Pernak J. Efficacy of herbicidal ionic liquids and choline salt based on 2,4-D. *Crop Protection* 98, (2017), 85–93.

Katarzyna PRZYWECKA¹, Barbara GRZMIL¹, Krzysztof KOWALCZYK²

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA ANTYKOROZYJNYCH PIGMENTÓW FOSFORANOWYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ¹Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ²Instytut Polimerów

Korozja jest to fizykochemiczna reakcja zachodząca między materiałem, a otaczającym go środowiskiem, której skutkiem są zmiany właściwości materiału korodującego. Prowadzi to do zniszczenia materiału czy konstrukcji, która jest z niego zbudowana, a także negatywnie wpływa na środowisko naturalne [1]. Zjawisko korozji kojarzone jest głównie z metalami i najczęściej dotyczy zarówno metali jak i ich stopów, jednakże również inne materiały, takie jak tworzywa sztuczne czy ceramika mogą ulegać temu procesowi [2]. Podczas eksploatacji są one wystawione na chemiczne lub elektrochemiczne oddziaływanie środowiska, w którym się znajdują, co prowadzi do negatywnych zmian właściwości mechanicznych i użytkowych, a w rezultacie do nieodwracalnego zniszczenia danego materiału.

Na dzień dzisiejszy korozja jest jednym z największych problemów światowej gospodarki. Często zamiast przeciwdziałać temu zjawisku, wciąż usuwane są jedynie jego skutki, co powoduje narastające roczne straty budżetowe w wielu krajach. Według najnowszych dostępnych danych z marca 2016 r. opublikowanych w raporcie NACE International szacowane całkowite koszty korozji mogą sięgnąć nawet 2,5 bln dolarów, co jest równoważnością 3,4% światowego PKB z 2013 r. Przy aktualnym stanie techniki można jednak oszczędzić od 15% do nawet 35% kosztów [3].

Ochrona przed korozją jest obszernym, wciąż badanym zagadnieniem. Stale doskonalone są techniki związane z praktykami antykorozyjnymi. Biorąc pod uwagę fakt, iż korozja jest zjawiskiem naturalnym i nie da się go całkowicie wyeliminować, ochrona antykorozyjna skupia się na maksymalnym ograniczeniu skutków niszczenia materiałów w wyniku korozji. Jednym z najczęściej praktykowanych sposobów w walce z korozją jest stosowanie organicznych powłok ochronnych zawierających pigmenty antykorozyjne. Dodatek takich pigmentów pozytywnie wpływa na wzrost inhibicji korozji stosowanej powłoki [4]. Kiedyś jako pigmenty antykorozyjne stosowano m.in. ołowiowę (mieszanina tlenku ołowiu(II) i tlenku ołowiu(IV)), a także chromian(VI) cynku [5]. Substancje te są jednak szkodliwe dla środowiska, z tego względu zostały wycofane.

W zamian poszukuje się nowych pigmentów, które będą odznaczać się równie dobrymi właściwościami jak wyżej wspomniane, a dodatkowo będą przyjazne środowisku. Na dzień dzisiejszy do takich materiałów zaliczają się między innymi borany, molibdeniany(VI) czy fosforany(V).

Adres do korespondencji: Katarzyna Przywecka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: katarzyna.przywecka@zut.edu.pl

Najbardziej popularnym pigmentem fosforanowym jest fosforan(V) cynku. Jednak badania z ostatnich lat wykazują, że cynk zawarty w pigmentach ma negatywny wpływ na organizmy wodne, co może znacznie ograniczyć kierunki zastosowania tego materiału. Zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 (CLP) substancja ta została oznaczona symbolami zagrożenia H400 oraz H410 [6]. Z tego względu należy opracować takie materiały ochronne, które byłyby nieszkodliwe dla środowiska oraz o wysokiej skuteczności w zakresie antykorozji. W tym celu prowadzone są badania w zakresie modyfikacji fosforanów(V), a także wodorofosforanów(V), w których kationy cynku zastępuje się innymi jonami, np. jonami glinu, wapnia, magnezu czy strontu [7–14].

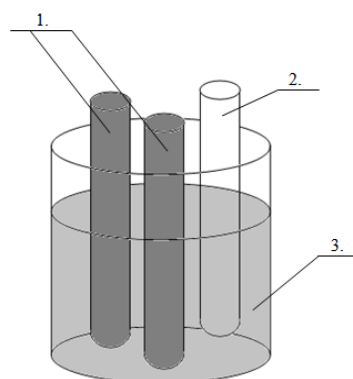
Celem niniejszych badań było otrzymanie modyfikowanych pigmentów fosforanowych zawierających stront, glin i wapń oraz określenie ich składu chemicznego i fazowego, liczby olejowej oraz przydatności antykorozyjnej.

SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Do otrzymania modyfikowanych fosforanów(V) wykorzystano związki o czystości odczynnikowej: kwas fosforowy(V) o stężeniu 85% mas., węglan strontu, węglan wapnia, świeżo strącony wodorotlenek glinu oraz wodny roztwór wodorotlenku sodu. Syntezę prowadzono w reaktorze bezciśnieniowym w temperaturze otoczenia. Do wodnego roztworu kwasu fosforowego(V) dozowano substraty stałe. Za pomocą wodnego roztworu NaOH doprowadzano pH do pożądanej wartości i prowadzono syntezę w czasie 30 minut. Po reakcji oddzielano fazę stałą od ciekłej na filtrze próżniowym, przemywano wodą, a następnie suszono. W procesach otrzymywania fosforanów(V) strontu i wapnia oraz glinu i strontu, zmieniano stosunki molowe reagentów: $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}^{3+}:\text{Sr}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$, które w kolejnych doświadczeniach wynosiły odpowiednio: 0:1:1, 0,25:0,75:1, 0,5:0,5:1, 0,75:0,25:1 oraz 1:0:1 (tab. 1).

STOSOWANE METODY ANALITYCZNE

Skład fazowy materiałów oznaczono za pomocą dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (Empyrean PANalytical) [15]. Metodą ICP-AES (Optima 5300 DV, Perkin-Elmer) określano zawartość strontu, wapnia oraz glinu. Zawartość fosforanów oznaczona metodą spektrofotometryczną [16]. Liczbę olejową określano według normy PN-EN ISO 787-5 [17]. Badanie właściwości antykorozyjnych uzyskanych materiałów wykonano metodą szumów elektrochemicznych. Schemat aparatury pomiarowej przedstawiono na rysunku 1. W celi pomiarowej, zawierającej wodny roztwór chlorku sodu (3,5% wag.) lub zawiesinę badanego pigmentu (0,1% wag.) we wspomnianym roztworze, umieszczano dwie identyczne elektrody badane (robocze) oraz elektrodę odniesienia. W efekcie korozji elektrod roboczych powstawało zjawisko fluktuacji przepływającego między nimi prądu elektrycznego, co było rejestrowane w czasie testu.



Rys. 1. Schemat celki do pomiaru szumów elektrochemicznych; 1 – elektrody badane; 2 – elektroda odniesienia; 3 – środowisko korozyjne

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów otrzymano materiały zawierające takie fazy krystaliczne jak: SrHPO_4 , CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz nieprzereagowany SrCO_3 i CaCO_3 . W przypadku fosforanów(V) glinu i strontu wykazano również obecność fazy amorficznej, którą mógł być fosforan(V) glinu bądź fosforan(V) glinu i strontu. Zawartości poszczególnych składników w otrzymanych produktach zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Zawartość wapnia, glinu, strontu oraz fosforanów w otrzymanych materiałach

Numer doświadczenia/ Nazwa materiału*	Zakładany stosunek molowy w substratach				Zawartość, [% mas.]				
	Ca^{2+} :	Al^{3+} :	Sr^{2+} :	PO_4^{3-}	Ca	Al	Sr	P_2O_5	
1	SP	0 :	0 :	1 :	1	–	–	48,39	34,11
2	SCP1	0,25 :	0 :	0,75 :	1	6,39	–	39,30	37,13
3	SCP2	0,5 :	0 :	0,5 :	1	13,57	–	28,34	35,72
4	SCP3	0,75 :	0 :	0,25 :	1	21,10	–	16,16	35,49
5	CP	1 :	0 :	0 :	1	26,39	–	–	39,33
6	SAP1	0 :	0,25	0,75 :	1	–	3,75	36,69	31,43
7	SAP2	0 :	0,5	0,5 :	1	–	8,43	28,15	32,44
8	SAP3	0 :	0,75	0,25 :	1	–	13,39	14,85	31,65
9	AP	0 :	1	0 :	1	–	18,51	–	32,10

*SP – wodorofosforan(V) strontu; SCP – fosforan(V) strontu i wapnia; CP – fosforany(V) wapnia; SAP – fosforan(V) glinu i strontu; AP – fosforan(V) glinu.

Wartość liczby olejowej badanych materiałów zawierała się w przedziale 43–88 g/100 g. Najniższą liczbę olejową posiadał materiał zawierający jedynie SrHPO_4 . W pozostałych przypadkach jej wartość wrastała wraz ze zwiększaniem się zawartości wapnia i glinu w produkcie, przy czym największą liczbą olejową charakteryzowały się materiały zawierają-

ce glin. Badania właściwości antykorozyjnych wykazały, iż najlepsze właściwości ochronne posiadał materiał zawierający czysty SrHPO_4 . Również produkty wytrącone z mieszaniny substratów o stosunku molowym $\text{Ca}^{2+} : \text{Sr}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ jak: 0,75 : 0,25 : 1 posiadały dobre właściwości antykorozyjne. Materiały zawierające fosforany(V) glinu i strontu wykazały słabsze, w porównaniu do pozostałych, właściwości ochronne.

W celu porównania przetestowano również komercyjne pigmenty antykorozyjne zawierające fosforany(V) glinu i cynku (FC, FAC, Złoty Stok Antykorożja Sp. z o.o., Polska) oraz poli-fosforan(V) glinu i wapnia (Heucophos CAPP, Heubach GmbH, Niemcy). Większość materiałów otrzymanych w badaniach własnych wykazywała lepsze właściwości ochronne niż porównywane pigmenty handlowe.

Stwierdzono, że możliwe jest otrzymanie bezcynkowych pigmentów antykorozyjnych zawierających fosforany glinu, strontu oraz wapnia o właściwościach ochronnych zbliżonych do pigmentów komercyjnych. Zaletą tych materiałów jest brak cynku w ich składzie, co może przyczynić się do ochrony środowiska, a szczególnie organizmów wodnych.

Badania realizowane w ramach projektu Tango nr TANGO1/266477/NCBR/2015 finansowanego w latach 2015–2018 przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

LITERATURA

- [1] Norma PN-EN ISO 8044:2015-12. Korozja metali i stopów – Podstawowe terminy i definicje.
- [2] Surowska B. Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. Politechnika Lubelska. Lublin 2002.
- [3] International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study – NACE International.
- [4] Mošner P., Kalendová A., Koudelka L. The effects of the mode of preparation on the anticorrosion properties of Ca-Zn and Mg-Zn borophosphates. *Pigment & Resin Technology* 32(3), (2003), 166–174.
- [5] Kalendová A., Brodinová J. Spinel and rutile pigments containing Mg, Ca, Zn and other cations for anticorrosive coatings. *Anti-Corrosion Methods and Materials* 50(5), (2003), 352–363.
- [6] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006.
- [7] Kukackova H., Vraštilová A., Kalendova A. Non-toxic anticorrosive pigments intended for applications in high-solids and waterborne paints. *Physics Procedia* 44, (2013), 238–246.
- [8] Łuczka K., Grzmil B., Sreńscek-Nazzal J., Kowalczyk K. Studies on obtaining of aluminium ammonium calcium phosphates. *J. Ind. Engine. Chem.* 19(3), (2013), 1000–1007.
- [9] Mousavifard S.M., Malek Mohammadi Nouri P., Attar M.M., Ramezanzadeh B. The effects of zinc aluminum phosphate (ZPA) and zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) mixtures on corrosion inhibition performance of epoxy/polyamide coating. *J. Ind. Engine. Chem.* 19(3), (2013), 1031–1039.
- [10] Łuczka K., Grzmil B., Michalkiewicz B., Kowalczyk K. Studies on obtaining of aluminium phosphates modified with ammonium, calcium and molybdenum. *J. Ind. Engine. Chem.* 23, (2015), 257–264.
- [11] Alibakhshia E., Ghasemic E., Mahdaviand M. Sodium zinc phosphate as a corrosion inhibitive pigment. *Progr. Org. Coat.* 77(7), (2014), 1155–1162.
- [12] Karekar S.E., Bhanvase B.A., Sonawane S.H., Deosarkar M.P., Pinjari D.V., Pandit A.B. Synthesis of zinc molybdate and zinc phosphomolybdate nanopigments by an ultrasound assisted route:

- Advantage over conventional method. *Chem. Engine. Proces.: Process Intensification* 8, (2015), 51–59.
- [13] Molina J., Puig M., Gimeno M.J., Izquierdo R., Gracenea J.J., Suay J.J. Influence of zinc molybdenum phosphate pigment on coatings performance studied by electrochemical methods. *Progr. Organic Coatings* 97, (2016), 244–253.
- [14] Śmieszek E., Kamińska E. Pigmenty fosforanowe do farb antykorozyjnych. *Ochrona przed korozją* 4, (1996), 85–88.
- [15] Senczyl D. *Rentgenowskie metody i techniki badania struktury materiałów*. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej. Poznań 1984.
- [16] Minczewski J., Marczenko Z. *Chemia analityczna*. PWN, Warszawa, 2005.
- [17] Norma PN-EN ISO 787-5. Ogólne metody badań pigmentów i wypełniaczy. Oznaczanie liczby olejowej.

Maja REJEK

BADANIE AKTYWNOŚCI FOTOKATALIZATORÓW OPARTYCH NA DITLENKU TYTANU

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

WPROWADZENIE

Antydepresanty są typem leków, które zostały wykryte w wielu krajach w wodach powierzchniowych, gruntowych, jak również w wodzie pitnej. Tego rodzaju zanieczyszczenia trafiają do środowiska głównie z moczem ludzkim oraz, w mniejszym stopniu, ze szpitali, fabryk farmaceutycznych czy gospodarstw domowych i rolnych. Jednym z rodzajów leków antydepresyjnych są selektywne inhibitory wychwytu zwrotnego serotoniny, do których należy stertralina. Lek ten jest niebezpieczny dla organizmów wodnych nawet przy niskim stężeniu, dlatego też ważne jest jego usuwanie z wody. Niestety większość farmaceutyków to związki odporne na biodegradację i tradycyjne oczyszczalnie ścieków nie radzą sobie z ich usuwaniem. Dlatego też fotokataliza wydaje się być do tego odpowiednia, gdyż zazwyczaj powoduje całkowitą mineralizację zanieczyszczeń trudnych do usunięcia konwencjonalnymi metodami [1].

Fotokataliza jest to zmiana szybkości reakcji, lub jej zainicjowanie pod wpływem działania promieniowania ultrafioletowego, widzialnego bądź podczerwonego w obecności fotokatalizatora, który absorbuje promieniowanie i uczestniczy w przemianie chemicznej reagentów. Kiedy na fotokatalizator pada promieniowanie o energii większej lub równej od energii jego pasma wzbronionego, następuje przeniesienie elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa, a w miejscu elektronu powstaje tzw. dziura. Elektrony i dziury mogą przemieszczać się w kryształach i ulegać reakcjom redox przy powierzchni fotokatalizatora. Procesem konkurencyjnym do rozdzielania ładunków jest ich rekombinacja, która zmniejsza aktywność fotokatalizatora. Można temu zapobiec domieszkując fotokatalizator różnymi związkami, co może powodować rozdzielanie elektronów i dziur poprzez ich migrację z fotokatalizatora do drugiego składnika [2–4].

Innym problemem w przypadku procesu fotokatalizy heterogenicznej jest etap oddzielenia fotokatalizatora od roztworu po zakończeniu reakcji. Cząstki fotokatalizatora są zazwyczaj niewielkie, a ich usunięcie z roztworu jest bardzo kłopotliwe. Można uprościć ten etap poprzez naniesienie fotokatalizatora na odpowiedni, łatwousuwalny materiał o stosunkowo większych cząstkach [4].

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

W niniejszej pracy materiały bazujące na ditlenku tytanu P25 i chitozanie (TiO₂/CS) zbadane zostały pod względem aktywności fotokatalitycznej rozkładu sertraliny w wodzie. W celu porównania przeprowadzone zostały: reakcja fotolizy oraz reakcje fotokatalizy z użyciem czystego TiO₂ P25 oraz osadzonego na tkaninie szklanej.

Ditlenek tytanu został osadzony na dwóch rodzajach chitozanu: o średniej masie cząsteczkowej (ŚMC) oraz o wysokiej masie cząsteczkowej (WMC) za pomocą opisanej poniżej metody. W początkowym etapie odpowiednią ilość chitozanu rozpuszczono w 2% roztworze kwasu octowego. Następnie do powstałego roztworu dodano ditlenek tytanu P25 i mieszano do momentu otrzymania homogenicznej zawiesiny. Zawiesinę tą wkroplono do roztworu wodorotlenku sodu i zostawiono na 24 godziny. Po tym czasie powstały osad przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną do uzyskania stałego pH, a następnie dodano do niego roztwór aldehydu glutarowego i sieciowano 48 godzin. Powstały brązowy osad przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną i wysuszono na powietrzu otrzymując brązowe granulki (rys. 1).



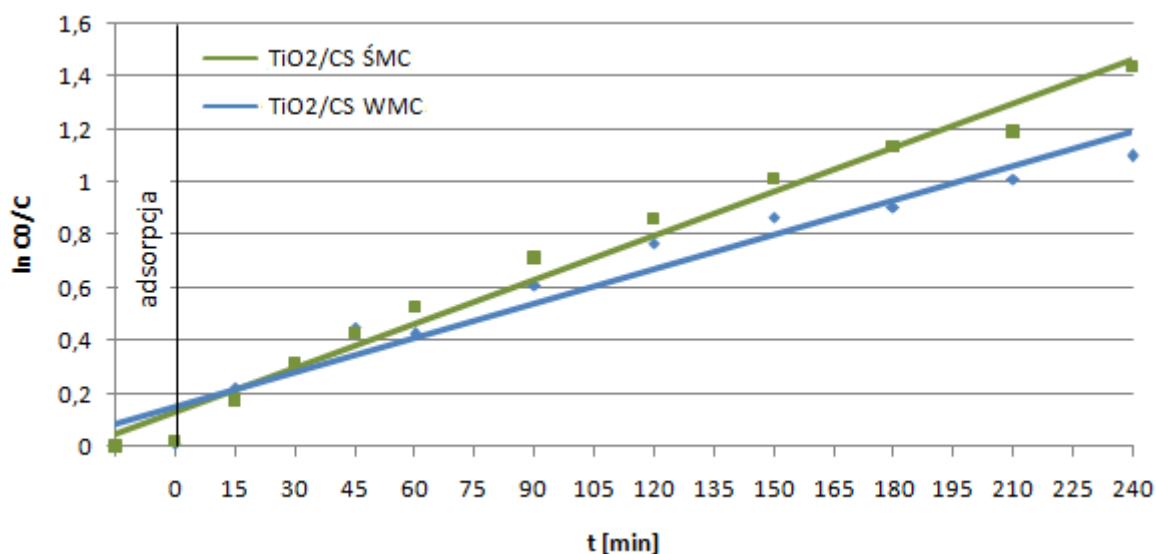
Rys. 1. Granulki fotokatalizatora TiO₂/CS wytworzonego z użyciem chitozanu o średniej masie cząsteczkowej

Ditlenek tytanu został osadzony na tkaninie szklanej poprzez dwukrotne zanurzenie jej w zawiesinie TiO₂ i etanolu i suszenie w temperaturze 105°C przez 15 minut. Przed użyciem wytworzony w ten sposób wkład fotokatalityczny poddano stabilizacji w temperaturze 150°C.

W celu przebadania aktywności wytworzonych fotokatalizatorów przeprowadzono szereg reakcji fotochemicznego rozkładu sertraliny w reaktorze okresowym. Do roztworu tego farmaceutyku, o stężeniu 0,1 g/dm³ dodawano 0,25 g odpowiedniego fotokatalizatora lub umieszczano w nim wkład fotokatalityczny. Po 15 minutach adsorpcji włączano lampy UV-Vis i naświetlano mieszaninę przez maksymalnie 240 minut. W trakcie procesu, w określonych odstępach czasu, pobierano próbki do analizy na spektrofotometrze UV-Vis. W celu porównania, w tych samych warunkach przeprowadzono reakcję bez użycia fotokatalizatora – fotolizę.

WYNIKI

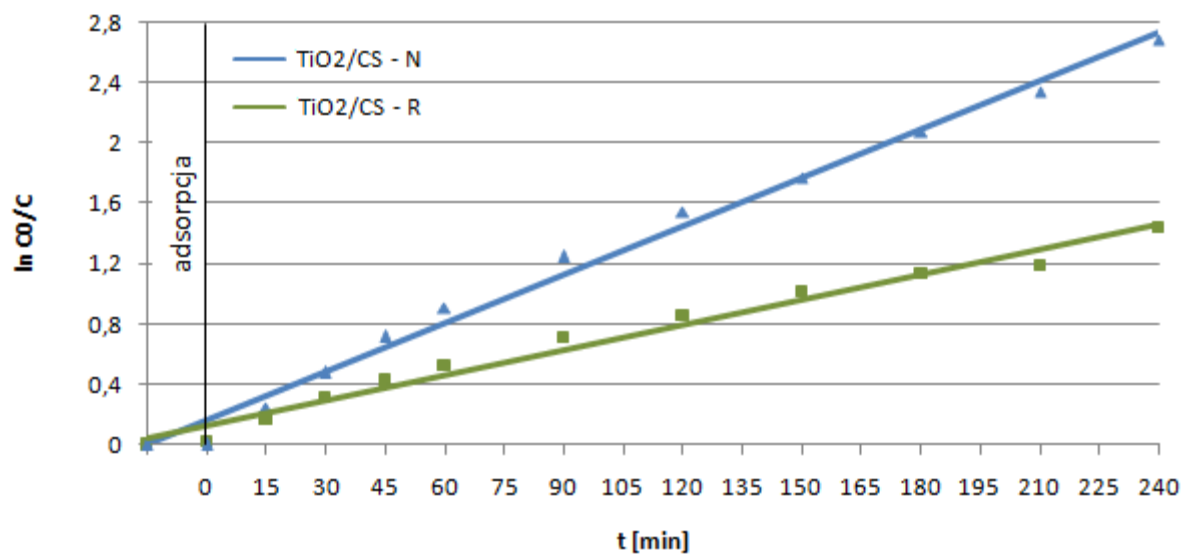
Pierwszym etapem badań było porównanie właściwości fotokatalitycznych materiałów wytworzonych przy użyciu dwóch rodzajów chitozanu: o średniej masie cząsteczkowej (ŚMC) oraz o wysokiej masie cząsteczkowej (WMC), rozdrobionych w mózdzierzu agatowym. Wyniki eksperymentu zostały przedstawione na rysunku 2. Możemy zauważyć, że wyższą aktywność fotokatalityczną wykazuje materiał wytworzony przy użyciu chitozanu o średniej masie cząsteczkowej, gdyż stopień rozkładu sertraliny osiągnął w tym przypadku nieco ponad 76%, w porównaniu do 67% w przypadku drugiego fotokatalizatora.



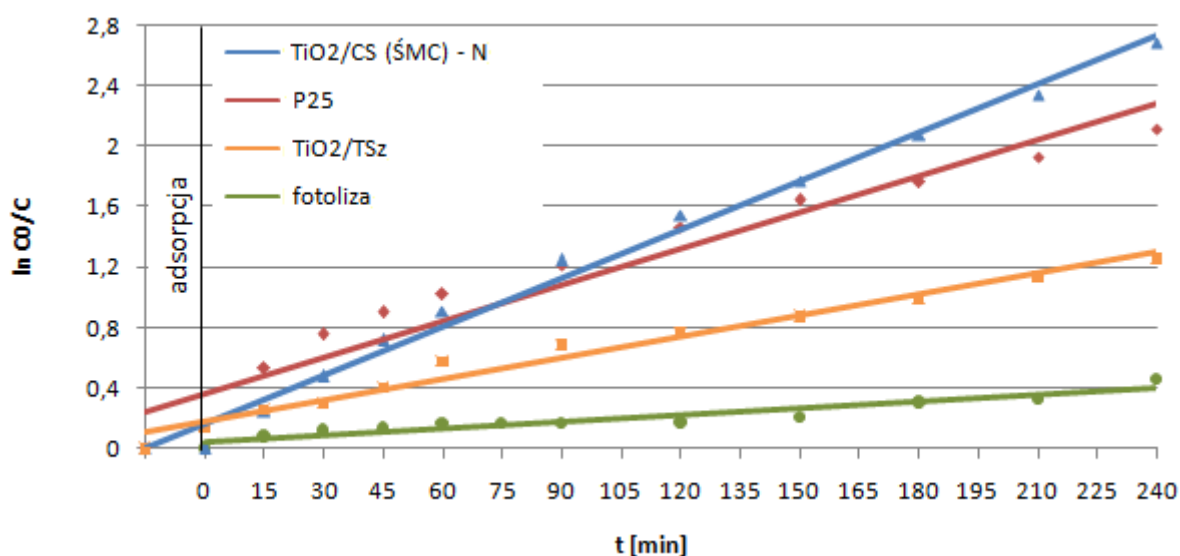
Rys. 2. Kinetyka procesu fotokatalizy przy użyciu materiałów wytworzonych z użyciem chitozanu o wysokiej masie cząsteczkowej (WMC) oraz o średniej masie cząsteczkowej (ŚMC)

Kolejnym etapem było sprawdzenie wpływu rozdrobnienia na właściwości fotokatalityczne fotokatalizatora opartego na chitozanie o średniej masie cząsteczkowej. W tym celu przeprowadzono reakcje rozkładu sertraliny przy użyciu TiO_2/CS nierozdrobnionego (N) oraz rozdrobnionego w mózdzierzu agatowym (R). Wyniki tych badań zostały przedstawione na rysunku 3. Można z niego wywnioskować, że rozdrobnienie fotokatalizatora powoduje spadek jego aktywności fotokatalitycznej aż o 17%.

Ostatnim etapem badań było porównanie efektywności usuwania sertraliny z wody w reakcjach fotokatalitycznych z użyciem różnych fotokatalizatorów: nierozdrobnionego TiO_2/CS (ŚMC), czystego TiO_2 P25 oraz ditlenku tytanu osadzonego na tkaninie szklanej (TiO_2/TSz), oraz bez użycia fotokatalizatora. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 4 i możemy z niego wywnioskować, że największą aktywność fotokatalityczną wykazał nierozdrobniony materiał wytworzony z użyciem TiO_2 i chitozanu o średniej masie cząsteczkowej, który po 240 minutach procesu rozłożył ponad 93% badanego leku. Ditlenek tytanu osadzony na tkaninie szklanej wykazał się o wiele mniejszą aktywnością, mniejszą niż czysty TiO_2 P25, co oznacza, że tkanina szklana jest gorszym niż chitozan nośnikiem dla tego półprzewodnika. Reakcja fotolizy spowodowała jedynie niewielki rozkład sertraliny.



Rys. 3. Kinetyka procesu fotokatalizy przy użyciu rozdrobnionego (R) i nierozdrobnionego (N) TiO₂/CS o średniej masie cząsteczkowej



Rys. 4. Kinetyka procesu fotolizy oraz fotokatalizy przy użyciu różnych fotokatalizatorów opartych na ditlenku tytanu

WNIOSKI

Uzyskane wyniki pokazują, że wszystkie użyte fotokatalizatory charakteryzują się dobrą aktywnością fotokatalityczną w usuwaniu sertraliny z wody. Większą aktywnością spośród materiałów TiO₂/CS charakteryzował się ten wytworzy z użyciem chitozanu o średniej masie cząsteczkowej, a jego rozdrobnienie powoduje spadek aktywności tego fotokatalizatora. Najlepszy okazał się ditlenek tytanu osadzony na chitozanie o średniej masie cząsteczkowej, co oznacza, że polimer ten jest to dobrym nośnikiem dla ditlenku tytanu, gdyż zarówno poprawia jego właściwości fotokatalityczne, jak również ułatwia oddzielenie fotokatalizatora od roztworu ze względu na większy rozmiar cząstki. Proces fotokatalizy można z powodzeniem stosować do oczyszczania wody z sertraliny, a także innych farmaceutyków.

LITERATURA

- [1] Lajeunesse A., Gagnon C., Gagne F., Louis S., Cejka P. Distribution of antidepressants and their metabolites in brook trout exposed to municipal wastewaters before and after ozone treatment – Evidence of biological effects. *Chemosphere* 83, (2011), 564–571.
- [2] Zainal Z., Hui L.K., Hussein M.Z., Abdullah A.H., Hamadneh I.R. Charakterization of TiO₂-Chitosan/Glass photocatalyst for the removal of a monoazo dye via photodegradation-adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 164, (2009), 138–145.
- [3] Fan W., Zhang Q., Wang Y. Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, (2013), 2632–2649.
- [4] Shan A.Y., Ghazi T.I.M., Rashid S.A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Appl. Catal. A: Gen.* 389, (2010), 1–8.

WYBRANE METODY OTRZYMYWANIA OLEJKU ETERYCZNEGO ZE SKÓREK POMARAŃCZY

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

Każdego roku na świecie produkuje się 88 milionów ton owoców cytrusowych, z których 80% stanowią pomarańcze. Owoce te są przetwarzane na soki, dżemy i marmolady. Przetwórstwo cytrusów generuje ogromne ilości odpadów składających w 50–60% ze skórek. W latach 2008–2011 z 21,6 milionów ton przetworzonych cytrusów (głównie pomarańczy i grejpfrutów), powstało 10 milionów ton stałych odpadów. Składowanie odpadów nie jest obojętne dla środowiska. Odpady te mogą być wykorzystane, jako dodatek do pasz dla zwierząt, jednak ich transport przyczynia się do niszczenia w wyniku korozji przyczep transportujących skórki do miejsca ich wykorzystania. Dlatego cenne jest wykorzystanie tych odpadów do otrzymania olejku eterycznego, co nie wymaga stosowania transportu do miejsca przeznaczenia [1, 2].

Olejek ze skórek pomarańczy jest wartościowy, ponieważ ma szerokie zastosowania w produktach, takich jak: lody, napoje gazowane, perfumy, czy odświeżacze powietrza. Zawiera blisko 90 związków, ale jego głównym składnikiem jest limonen, stanowiący ponad 90% olejku. Związek ten posiada właściwości umożliwiające jego medyczne zastosowanie m.in. w leczeniu kamicy żółciowej, czy w leczeniu zgagi. Ponadto związek ten może być substratem do otrzymywania bardziej wartościowych produktów, np. p-cymen [3–6].

Najczęściej stosowanymi metodami do pozyskiwania olejków eterycznych są: destylacja, ekstrakcja rozpuszczalnikami, absorpcja i maceracja tłuszczami. Tradycyjną metodą pozyskiwania olejków eterycznych jest wytlaczanie, które polega na wyciskaniu skórek w prasie lub ocieraniu ich na tarkach. Epiderma i gruczoły olejowe są rozrywane przez ostrza lub sprężane, co powoduje uwolnienie olejku. W ten sposób otrzymuje się wodną emulsję, którą rozdziela się poprzez wymrażanie lub odwirowanie. W artykule wyróżniono dwie metody: „pelatrice” i „sfumatrice”. W metodzie „pelatrice” wykorzystuje się całe owoce, z których zdziera się zewnętrzną część skórki, natomiast w metodzie „sfumatrice” wykorzystuje się skórki pozostałe z wyciśniętego soku [7].

W artykule opisany jest proces ekstrakcji olejku eterycznego z użyciem cieczy nadkrytycznej, w którym jako rozpuszczalnik stosuje się CO₂ w stanie nadkrytycznych, charakteryzujący się stosunkowo niskimi parametrami nadkrytycznymi. Ponadto zastosowanie CO₂ jest przyjazne środowisku ze względu na jego nietoksyczność [8].

Inną metodą pozyskiwania olejku ze skórek pomarańczy jest metoda z zastosowaniem mikrofal wykorzystująca zjawisko hydrodyfuzji i grawitacji. W metodzie tej nie stosuje się

żadnych rozpuszczalników, co pozwala na zaoszczędzenie energii w porównaniu z chociażby metodą destylacji wodnej [3].

W artykule przedstawiono otrzymywanie olejku eterycznego metodą destylacji z parą wodną, która polega na przepuszczeniu pary wodnej przez surowiec, a następnie na skropleniu otrzymanej pary wodnej bogatej w lotne związki zapachowe. Zbliżona do tej metody jest destylacja wodna, której wykonanie i uzyskane wyniki zostały przedstawione w dalszej części artykułu. Przedstawiono również wyniki pozyskiwania olejku eterycznego poprzez ekstrakcję heksanem, w której zastosowano różne wielkości rozdrobnienia surowca, co jak pokazano również miało wpływ na ilość otrzymanego olejku eterycznego. W pracy został przedstawiony sposób przygotowania skórek, wydajności procesu otrzymywania tą metodą olejku eterycznego, a także jego analiza za pomocą chromatografii gazowej. Ponadto przedstawiono wyniki analizy jakościowej niektórych ze składników olejku. Na podstawie zgromadzonych danych literaturowych i przeprowadzonych badań, porównano metodę destylacji wodnej z pozostałymi, wcześniej opisanymi metodami, pod względem czasu prowadzenia procesu oraz wydajności. Przedstawione metody zostały również ocenione pod względem wpływu na środowisko. Na tę ocenę miały wpływ ilość zużywanej energii oraz stosowane rozpuszczalniki.

Przeprowadzone badania wykazały, że uzyskuje się mniej olejku z zamrożonych skórek niż ze świeżych, oraz że im dłuższy jest czas przechowywania w zamrażarce, tym mniejsza wydajność otrzymywanego olejku.

Tabela 1. Porównanie metod otrzymywania olejku ze skórek pomarańczy

Metoda	Czas trwania procesu	Procentowa zawartość olejku	Zalety metody	Wady
Destylacja wodna	3,5 godziny	1,06	Jedynym stosowanym rozpuszczalnikiem jest woda, proces przyjazny środowisku, duża ilość uzyskanego olejku.	Proces wymaga dostarczenia energii
Ekstrakcja heksanem	24 godziny	0,91	Proces nie wymaga dostarczenia energii.	Konieczność stosowania rozpuszczalnika, dość długi czas prowadzenia procesu
Ekstrakcja cieczą nadkrytyczną [9]	15 minut	1,5	Niska temperatura procesu, prowadzenie procesu w warunkach beztlenowych, co zapobiega utlenianiu substancji. Stosowanie nietoksycznych rozpuszczalników, wysoka selektywność procesu.	Wysoki koszt aparatury, konieczność stosowania zwiększonego ciśnienia (100–200 atmosfer)
Wytłaczanie [4]	Olejek otrzymuje się od razu w trakcie trwania procesu	1,02	Szybka metoda, bez konieczności stosowania rozpuszczalników, ewentualnie wody.	Konieczność posiadania specjalnej aparatury, urządzenie często napędzane energią elektryczną.
Ekstrakcja z użyciem mikrofal [3]	15 minut	0,95	Proces umożliwia zaoszczędzenie energii w porównaniu z destylacją wodną. Brak konieczności stosowania rozpuszczalników. Nie stosuje się nawet wody.	Ograniczona wielkość reaktora mikrofalowego, umożliwia prowadzenie procesu na dużą skalę

LITERATURA

- [1] Negro V., Mancini G., Ruggeri B., Fino D. Citrus waste feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. *Biores. Technol.* 214, (2016), 806–815.
- [2] Aguiar L., Marquez-Montesinos F., Gonzalo A., Sanchez J.L., Arauzo J. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Anal. Appl. Pyrolysis* 83, (2008), 124–130.
- [3] Bousbia N., Vian M.A., Ferhat M.A., Meklati B.Y., Chemat F. A new process for extraction of essential oil from Citrus peels: Microwave hydrodiffusion and gravity. *J. Food Engine.* 90, (2009), 409–413.
- [4] Choi H.S. Character Impact Odorants of Citrus Hallabong [(*C. unshiu* Marcov × *C. sinensis* Osbeck) × *C. reticulata* Blanco] Cold-Pressed Peel Oil. *J. Agric. Food Chem.* 51, (2003), 2687–2692.
- [5] Martin R. Natural Relief from Heartburn! *LE Magazine* September, (2006), 1–6.
- [6] Igimi H., Hisatsugu T., Nishimura M. The Use of d-Limonene Preparation as Dissolving Agent of Gallstones. *Digestive Diseases* 21, (1976), 926–939.
- [7] Mehl M., Marti G., Boccard J., Debrus B., Merle P., Delort E., Baroux L., Raymo V., Velazco M.I., Sommer H., Wolfender J.L., Rudaz S. Differentiation of lemon essential oil based on volatile and non-volatile fractions with various analytical techniques: a metabolomics approach. *Food Chem.* 143, (2014), 325–355.
- [8] Jagiełło M. Zastosowanie ekstrakcji w stanie nadkrytycznym do analizy fenoli. *Ochr. Śr.* 26, (2004), 7–12.
- [9] Mira B., Blasco M., Berna A., Subirats S. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition. *J. Supercrit. Fluids* 14, (1999), 95–104.

Anna RZUCHOWSKA¹, Anna SZADY-CHEŁMIENIECKA^{1,1},
Agata MARKOWSKA-SZCZUPAK², Zbigniew ROZWADOWSKI¹

AKTYWNOŚĆ PRZECIWBAKTERYJNA I PRZECIWGRZYBICZNA ZASAD SCHIFFA, POCHODNYCH PRODUKTÓW POCHODZENIA NATURALNEGO WOBEC WYBRANYCH SZCZEPÓW MIKROORGANIZMÓW

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ¹Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Zakład Chemii Analitycznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ²Zakład Biotechnologii

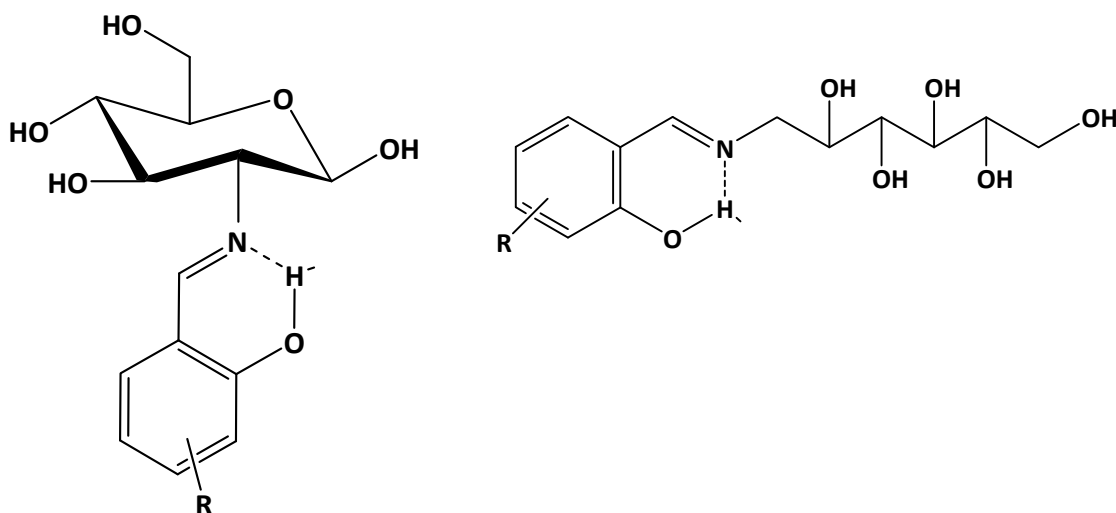
WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania zasadami Schiffa, pochodnymi produktów pochodzenia naturalnego takimi jak aminokwasy czy aminocukry. Związane jest to z wykorzystywaniem optycznie czynnych zasad Schiffa w syntezie kompleksów stosowanych jako enancjoselektywne katalizatory czy związki o charakterze biocydów (o aktywności przeciwgrzybiczej i antibakteryjnej) oraz tworzeniem imin jako produktów pośrednich w wielu procesach biologicznych [1–7]. Szeroki wybór aldehydów umożliwia modyfikację struktury zasad Schiffa, co przekłada się bezpośrednio na ich właściwości fizykochemiczne aktywność biologiczną. Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu budowy części cukrowej oraz modyfikacji w obrębie części aromatycznej na aktywność biologiczną zasad Schiffa. Wybór pochodnych 1-amino-1-deoksy-D-sorbitolu oraz 2-Amino-2-deoksy-D-glukozy podyktowany był stosunkowo niewielką liczbą informacji literaturowych dotyczących tego typu układów [8–12].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane zasady Schiffa (rys. 1) zostały otrzymane zgodnie z informacjami dostępnymi w literaturze [8]. Nowo otrzymane związki zostały w pełni scharakteryzowane z wykorzystaniem spektroskopii ¹H, ¹³C NMR, FT-IR oraz UV-VIS. Badania aktywności biologicznej imin prowadzono metodą dyfuzyjno-krażkową wobec szczepów bakterii *Staphylococcus epidermidis* (ATCC 49461) i *Escherichia coli* K12 (ATCC 25922) oraz grzybów *Candida albicans* (kolekcja ITChNilŚ) i *Penicillium chrysogenum* (kolekcja ITChNilŚ) z wykorzystaniem roztworów DMSO o stężeniu 10 mg/ml. O właściwościach przeciwdrobnoustrojowych badanych zasad Schiffa decydowała wielkość strefy zahamowania wzrostu wokół krajków. Dodatkowo, przeprowadzono również badania porównawcze dla wyjściowych aldehydów aromatycznych.

¹ Adres do korespondencji: Anna Szady-Chełmieniecka, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Al. Piastów 42, 70-310 Szczecin, Polska, e-mail: szadok@zut.edu.pl.

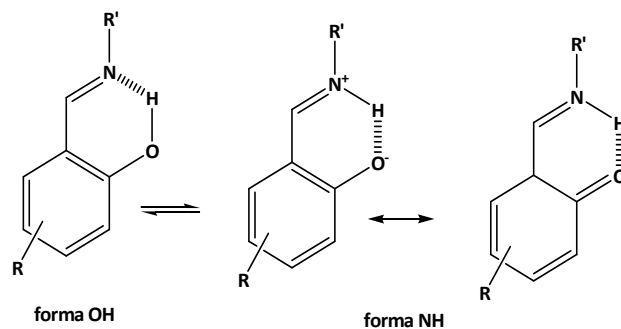


- | | | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------|
| (1) R=H | (8) R=3-OH | (13) R= H |
| (2) R=Naft. | (9) R= 4-N,N'-(Et) ₂ | (14) R= 5-NO ₂ |
| (3) R=4-OMe | (10) R=3,5-diNO ₂ | (15) R= 4-OMe |
| (4) R= 3-CHO (1: 2) | (11) R=3,5-di-t-But | (16) R= 3-OH |
| (5) R= diSchiff (1:1) | (12) R=5-Br | (17) R= 4-OH |
| (6) R=4-OH | | (18) R= 3-CHO |
| (7) R=3-OMe | | (19) R= Naft. |

Rys. 1. Badane zasady Schiffa, pochodne 1-amino-1-deoksy-D-sorbitolu oraz 2-amino-2-deoksy-D-glukozy

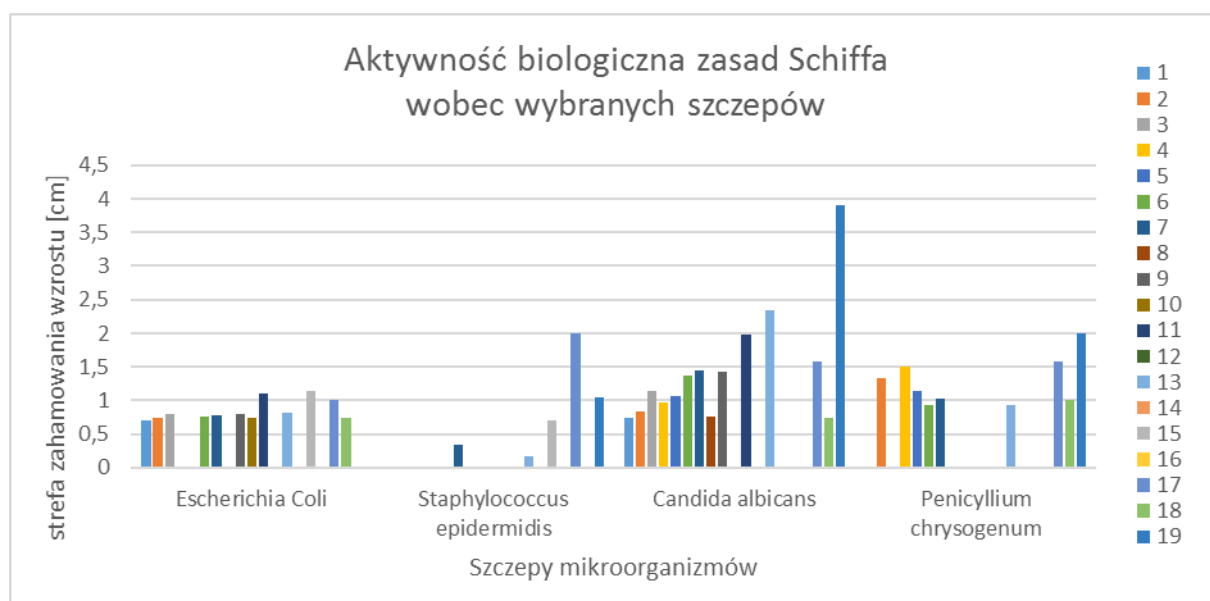
OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW

Większość interesujących właściwości zasad Schiffa wynika z obecności wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego i procesów przenoszenia protonu (rys. 2), stąd w pierwszym etapie badań w oparciu o dane spektroskopowe określono położenie równowagi w badanych związkach. Wartości ułamków molowych formy z przeniesionym protonem (χ) mieściły się w zakresie od 0,1 do 0,8 dla pochodnych 1-amino-1-deoksy-D-sorbitolu oraz w zakresie od 0,1 do 0,8 dla pochodnych 2-amino-2-deoksy-D-glukozy. W przypadku pochodnych glukozaminy obserwowano również występowanie równowagi anomerycznej [11,12].



Rys. 2. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe oraz proces przenoszenia protonu w zasadach Schiffa

Wyniki badań aktywności biologicznej wobec wybranych szczepów bakterii i grzybów przedstawiono na wykresie (rys. 3). Nie zaobserwowano zależności aktywności antygrzybiczej i antybakteryjnej od struktury fragmentu cukrowego. Zasady Schiffa, pochodne takich samych aldehydów z fragmentem łańcuchowym (D-sorbitolu) jak i pierścieniowym (D-glukozy) wykazywały zbliżoną, stosunkowo niską aktywność przeciwdrobnoustrojową. Najbardziej wrażliwym na badane związki organizmem były drożdżaki z gatunku *Candida albicans*. Świadczą o tym największe strefy zahamowania wzrostu wyrażone w mm, które pojawiły się wokół krążków nasączonych 19 badanymi zasadami Schiffa (rys. 1). Związkiem o szczególnej aktywności była imina, pochodna aldehydu 5-bromosalicylowego, której aktywność (rys. 4) była zdecydowanie większa niż wyjściowego aldehydu.



Rys. 3. Aktywność biologiczna badanych związków

Również pochodna aldehydu 5-nitrosalicylowego, w której ułamek molowy formy NH wynosi odpowiednio 0,6 i 0,5 dla pochodnych glukaminy i glukozaminy, posiada wyższą niż przeciętna aktywność antygrzybiczą i antybakteryjną. Ogólnie, położenie protonu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym nie miało większego wpływu na aktywność przeciwdrobnoustrojową badanych zasad Schiffa.

Umiarkowana aktywność biologiczna badanych zasad Schiffa, która w większości badanych związków jest zbliżona do aktywności biologicznej wyjściowych aldehydów [13] oraz brak zależności tej aktywności od typu reszty cukrowej, może wynikać z metabolizmu tego typu układów przez mikroorganizmy, w którym w pierwszym etapie następuje rozpad wiązania iminowego. Na uwagę zasługuje fakt, że większą wrażliwością na badane związki charakteryzowały się bakterie Gram-ujemne, do których należy *E. coli*. Z literatury [14] wiadomo, że ta grupa bakterii wykazuje większą oporność na większość dostępnych antybiotyków.

Tylko 5 spośród 19 badanych związków wyżywiało na zahamowanie wzrostu grzybów pleśniowych *P. chrysogenum*. Testowany gatunek grzyba jest najpowszechniej występującą w powietrzu pomieszczeń zamkniętych pleśnią. Charakteryzuje się wytwarzaniem dużych

ilości zarodników o wysokim potencjale alergennym [15]. Z tego powodu istotne staje się poszukiwanie związków chemicznych, które przyczynią się do pełnej lub częściowej eliminacji zarodników tego grzyba. Uzyskane wyniki zachęcają do kontynuacji prac w zakresie poszukiwania nowych związków, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako biocydy stosowane w różnych gałęziach przemysłu.



Rys. 4. Strefy zahamowania wzrostu *Candida albicans* wokół krążków nasączonych N-(5-bromosalicylideno)-1-amino-1-deoksy-D-sorbitolem

LITERATURA

- [1] Rîmbu C., Danac R., Pui A. Antibacterial activity of Pd(II) complexes with salicylaldehyde-amino acids Schiff bases ligands. *Chem. Pharm. Bull.* 62, (2014), 12–15.
- [2] Varyani M., Khatri P.K., Jain S.L. Amino acid derived ionic liquid supported iron Schiff base catalyzed greener approach for the aerobic oxidation of amines to nitriles. *Tetrahedron Lett.* 57, (2016), 723–727.
- [3] Lu Y., Wu S., Yue Y., He S., Li J., Tang J., Wang W., Zhou H.-B. Gossypol with Hydrophobic Linear Esters Exhibits Enhanced Antitumor Activity as an Inhibitor of Antiapoptotic Proteins. *ACS Med. Chem. Lett.* 7, (2016), 1185–1190.
- [4] Wang Hui, Yuan Haijian, Li Shujun, Li Zhuo, Jiang Mingyue. Synthesis, antimicrobial activity of Schiff base compounds of cinnamaldehyde and amino acids. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 26, (2016), 809–813.
- [5] Metzler D.E. *In Biochemistry. The Chemical Reactions of Living Cells*, Vol. 1, Academic Press, New York, 2001, 737–751.
- [6] Varyani M., Khatri P.K., Jain S.L., Amino acid derived ionic liquid supported iron Schiff base catalyzed greener approach for the aerobic oxidation of amines to nitriles. *Tetrahedron Lett.* 57, (2016), 723–727.
- [7] da Silva C.M., da Silva D.L., Modolo L.V., Alves R.B., de Resende M.A., Martins C.V.B., de Fátima A. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advances Research* 2, (2011), 1–8.
- [8] Ávalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J.L., Light M.E., Palacios J.C., Pérez E.M.S. Chiral *N*-Acylloxazolidines: Synthesis, Structure, and Mechanistic Insights. *J. Org. Chem.* 73, (2008), 661–672.
- [9] Ávalos M., Babiano R., Cintas P., Jiménez J.L., Light M.E., Palacios J.C., Pérez E.M.S. Schiff bases from D-glucosamine and aliphatic ketones. *Carbohydr. Res.* 345, (2010), 23–32.

- [10] Szady-Chelmieńska A., Ossowicz P., Schilf W., Rozwadowski Z. Spectral assignment and proton transfer studies of N-(R-salicylidene)-1-amino-1-deoxy-D-sorbitols. *Magn. Reson. Chem.* 53, (2015), 849–852.
- [11] Costamagna J., Lillo L.E., Matsuhiro B., Nosedá M.D., Villagrán M. Ni(II) complexes with Schiff bases derived from amino sugars. *Carbohydr. Res.* 2003, 338, 1535–1542.
- [12] Kołodziej B., Grech E., Schilf W., Kamieński B., Makowski M., Dziembowska T., Rozwadowski Z. Anomeric and tautomeric equilibria in D-2-glucosamine Schiff bases. *J. Mol. Struct.* 844–845, (2007), 32–37.
- [13] Pelttaria E., Karhumäki E., Langshaw J., Peräkylä H., Elo H. Antimicrobial Properties of Substituted Salicylaldehydes and Related Compounds. *Z. Naturforsch.* 62c, (2007), 487–497.
- [14] Buczek K., Marć M. Antybiotykooporność bakterii – przyczyny i skutki. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska LXIV*, (2004), 1–8.
- [15] Schwab C.J., Cooley J.D., Jumper C.J., Graham S.C., Straus D.C. Allergic inflammation induced by a *Penicillium chrysogenum* conidia-associated allergen extract in a murine model. *Allergy* 59, (2004), 758–765.

Adam SARNECKI

WYZNACZANIE PARAMETRÓW NANOCZĄSTEK MAGNETYCZNYCH W POMIARACH MAGNETOOPTYCZNYCH

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska,
Uniwersytet Warszawski, Wydział Fizyki

Substancje wykazujące silne efekty magnetoptyczne są poszukiwane ze względu na szereg zastosowań w technice oraz w medycynie. Szczególną uwagę poświęca się ferrofluidom, tzn. zawiesinom nanocząstek magnetycznych. Możliwe jest tworzenie nośników pamięci z wykorzystaniem ferrofluidów czy zastosowanie ich jako katalizatorów [1, 2]. Nanocząstki magnetyczne mogą być także wykorzystywane jako szybkie przełączniki czy regulowane opóźniacze fazowe. Bardzo szeroką grupą zastosowań nanocząstek magnetycznych jest medycyna i diagnostyka medyczna. Prowadzone są badania, w których wykorzystuje się je jako precyzyjne nośniki leków, jako kontrast w obrazowaniu zmian nowotworowych czy kuracji nowotworowej [3, 4]. Pochodzenie efektów magnetoptycznych nie zostało jeszcze w pełni wyjaśnione.

Wykonane przeze mnie pomiary magnetoptyczne dotyczyły aktywności optycznej (efekt Faradaya) i dwójłomności (efekt Cottona-Moutona) zawiesin nanocząstek magnetycznych: ferrytu niklowo-cynkowego ($\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$) w wodzie oraz ferrytu manganowego (MnFe_2O_4) w heksanie. Polegały one na rejestracji zmian stanu polaryzacji światła przechodzącego przez próbkę, w zależności od indukcji zewnętrznego pola magnetycznego oraz długości fali.

Tego typu badania wykonuje się stosunkowo szybko, są niedrogie i nie zmieniają właściwości badanej substancji. Ważnym atutem metody jest możliwość badania właściwości nanocząstek zawieszonych w roztworze, a więc w takim stanie, w jakim zostały one zsyntetyzowane. Dzięki temu możliwe jest szybkie określenie właściwości nanocząstek otrzymywanych na bieżąco podczas syntezy.

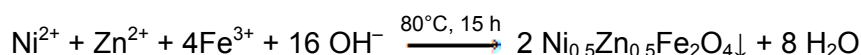
Model teoretyczny, dotyczący efektu Faradaya, wykorzystywał teorię efektywnego tensora dielektrycznego [5]. Tensor ten zawierał informacje zarówno o nanocząstkach (inkluzyje) jak i ośrodku, w którym zostały zawieszzone. Składowe inkluzyje zostały wzięte z modelu Drudego, zakładając swobodne elektrony w statycznym polu magnetycznym i obecność zmiennego pola elektrycznego pochodzącego od światła padającego na nanocząstki. Założono, że zewnętrzne pole magnetyczne porządkuje momenty magnetyczne nanocząstek ferromagnetycznych. Umożliwiał wyznaczenie częstości plazmowej nanocząstek metalicznych, współczynnika wypełnienia ferrofluidu (stosunku objętości nanocząstek do objętości ośrodka,

Część badań została wykonana w ramach pracy licencjackiej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, pod opieką dr. hab. Jacka Szczytko. Adres do korespondencji: Adam Sarnecki, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: adam.sarnecki@zut.edu.pl

w którym są zawieszony), wewnętrznego pola magnetycznego, namagnesowania, a pośrednio rozmiaru nanocząstek.

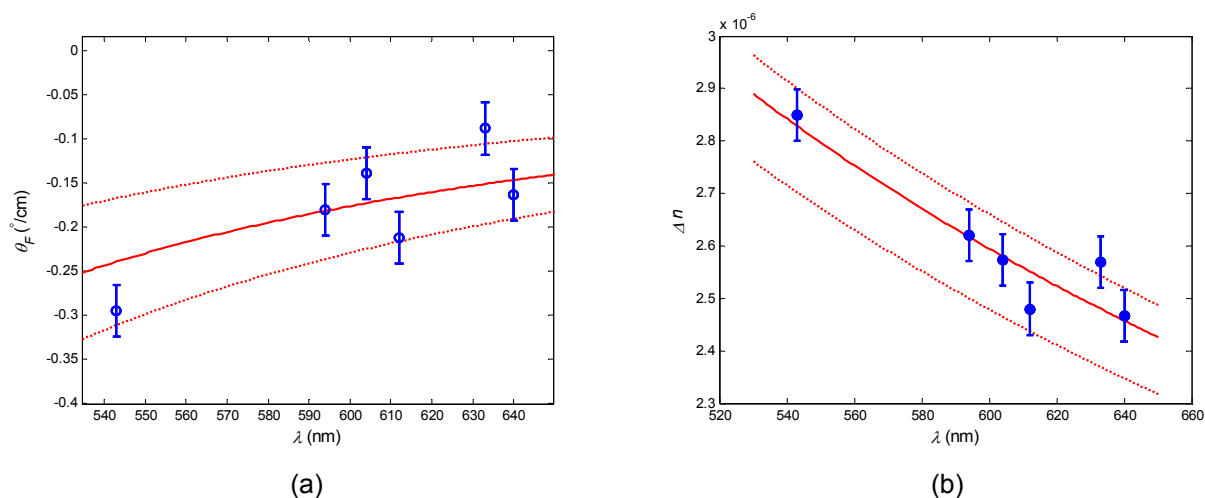
Model teoretyczny, dotyczący efektu Cottona-Moutona, uwzględniał anizotropię wynikającą z tworzenia się dimerów nanocząstek, skierowanych zgodnie z liniami sił pola magnetycznego [6]. Umożliwił on wyznaczenie częstości plazmowej, współczynnika wypełnienia ferrofluidu i namagnesowania dla dimerów nanocząstek.

Nanocząstki ferrytu niklowo-cynkowego zostały zsyntetyzowane poprzez strącenie nanokrystalicznego osadu ferrytów z roztworu prekursorów (sole azotanowe niklu, cynku i żelaza(III)) w podwyższonej temperaturze, przy użyciu zasady sodowej [7]:



Z uwagi na fakt, że otrzymany ferrofluid jest koloidem hydrofobowym, stabilizowany był poprzez zjonizowanie grup tlenkowych znajdujących się na powierzchni nanocząstek ferrytowych za pomocą wodorotlenku tetrametyloamoniowego (TMAH) – silnej zasady organicznej. Następnie stosowano wielokrotne przemywanie wodą i sedymentację z użyciem silnego magnesu w celu poprawy stabilizacji ładunku powierzchniowego.

Wyniki badań ferrytu niklowo-cynkowego przedstawiono na rysunku 1, a dopasowane parametry w tabelach 1 i 2.



Rys. 1. Wyniki pomiarów wraz z dopasowanym modelem teoretycznym dla zawiesiny nanocząstek ferrytu niklowo-cynkowego w wodzie: (a) efekt Faradaya, (b) efekt Cottona-Moutona

Tabela 1. Wyniki dopasowania modelu teoretycznego do efektu Faradaya dla nanocząstek ferrytu niklowo-cynkowego

Częstość plazmowa $\bar{\lambda}_p$ (nm)	Współczynnik wypełnienia ferrofluidu f	Namagnesowanie \bar{N}_{at} (μ_B)	Wewn. pole magnet. \bar{B}_i (T)
123 ± 10	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$	3 ± 1

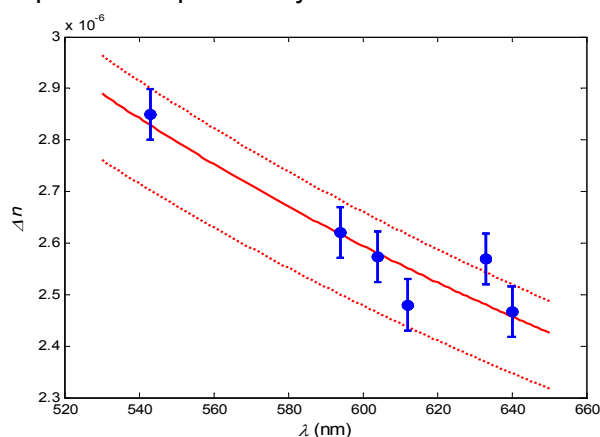
Tabela 2. Wyniki dopasowania modelu teoretycznego do efektu Cottona-Moutona dla nanocząstek ferrytu niklowo-cynkowego

Częstość plazmowa $\bar{\lambda}_p$ (nm)	Współczynnik wypełnienia ferrofluidu dimerami $f(2)$	Namagnesowanie dimeru $\bar{N}_{at}(2)$ (μ_B)
3700 ± 500	$1,3 \cdot 10^{-7} \pm 0,05 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^4 \pm 1,0 \cdot 10^4$

Duża niepewność pomiaru wyznaczania częstości plazmowej i wewnętrznego pola magnetycznego dla nanocząstek ferrytu niklowo-cynkowego wskazuje, że używany model teoretyczny nie jest w pełni dostosowany do tego rodzaju nanocząstek. Otrzymane parametry powinny być sprawdzone za pomocą innych technik pomiarowych.

W przypadku ferrytu manganowego, jego synteza polegała na dekompozycji związków kompleksowych acetyloacetonu z żelazem ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) i manganem ($\text{Mn}(\text{acac})_2$) w stosunku molowym 2 : 1, w temperaturze 220°C – 280°C z użyciem oleiloaminy jako rozpuszczalnika i stabilizatora. Po syntezie nastąpiło rozdzielanie nanocząstek przy pomocy magnesu i przeniesienie ich do heksanu, w celu utworzenia stabilnej zawiesiny [8].

Ferryt manganowy wykazał jedynie efekt Cottona-Moutona. Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 2, a dopasowane parametry w tabeli 4.



Rys. 2. Efekt Cottona-Moutona dla zawiesiny nanocząstek ferrytu manganowego w heksanie, wraz z dopasowanym modelem teoretycznym

Tabela 2. Wyniki dopasowania modelu teoretycznego do efektu Cottona-Moutona dla nanocząstek ferrytu manganowego

Częstość plazmowa $\bar{\lambda}_p$ (nm)	Współczynnik wypełnienia ferrofluidu dimerami $f(2)$	Namagnesowanie dimeru $\bar{N}_{at}(2)$ (μ_B)
4500 ± 500	$4,1 \cdot 10^{-9} \pm 0,5 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^4 \pm 0,4 \cdot 10^4$

Również w przypadku ferrytu manganowego otrzymano wartości parametrów obarczone dużym błędem. Szczególnie wątpliwości budzi wyznaczona wartość częstości plazmowej, która powinna być związana z nanocząstkami metalicznymi, a nie półprzewodnikowymi jak np. ferryty. Pomimo dużej niepewności w wyznaczaniu różnych parametrów, używane modele teoretyczne okazały się przydatne. W szczególności udowodniono, że w polu magnetycznym tworzą się dimery nanocząstek, ponieważ efekt Cottona-Moutona zaobserwowano dla obu badanych substancji. Planowane jest udoskonalenie modelu teoretycznego, aby

możliwe było uwzględnienie przerwy energetycznej badanych materiałów i dokładniejsze wyznaczenie parametrów nanocząstek o dowolnym składzie.

PODZIĘKOWANIA

Chciałbym serdecznie podziękować dr. hab. Jackowi Szczytko za umożliwienie mi pracy na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego i owocną współpracę.

Część badań została wykonana w ramach pracy licencjackiej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, pod opieką dr. hab. Jacka Szczytko.

LITERATURA

- [1] Song Q., Zhang Z.J. Shape Control and Associated Magnetic Properties of Spinel Cobalt Ferrite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 126, (2004), 6164–6168.
- [2] Kidwai M., Jain A., Bhardwaj S. Magnetic nanoparticles catalyzed synthesis of diverse N-Heterocycles. *Molecular Div.* 16, (2012), 121–128.
- [3] Luo W., Du T., Huang J. Novel Convective Instabilities in a Magnetic Fluid. *Phys. Rev. Lett.* 82, (1999), 4134.
- [4] Canfarotta F., Piletsky S. Engineered magnetic nanoparticles for biomedical applications. *Adv. Health.* 3, (2014), 160–175.
- [5] Szczytko J., Vaupotič N., Madrak K., Sznajder P., Górecka E. Magnetic moment of a single metal nanoparticle determined from the Faraday effect. *Phys. Rev. E.* 87, (2013), 033201.
- [6] Szczytko J., Vaupotič N., Osipov M., Madrak K., Górecka E. Effect of dimerization on the field-induced birefringence in ferrofluids. *Phys. Rev. E.* 87, (2013), 062322.
- [7] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Trans Magn.* 17, (1981), 1247–1248.
- [8] Pérez-Mirabet L., Solano E., Martínez-Julián F., Guzmán R., Arbiol J., Puig T., Obradors X., Pomar A., Yáñez R., Ros J., Ricart S. One-pot synthesis of stable colloidal solutions of MFe_2O_4 nanoparticles using oleylamine as solvent and stabilizer. *Mater. Res. Bull.* 48, (2013), 966–972.

Agata WASAK^{1,1}, Radosław DROZD¹, Rafał RAKOCZY²

WPŁYW WIRUJĄCEGO POLA MAGNETYCZNEGO NA SPRAWNOŚĆ KATALITYCZNĄ OKSYDAZY DI-FENOLOWEJ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ¹Katedra Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej, ²Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Pola elektromagnetyczne (PEM), w tym magnetyczne (PM) są zdolne do indukowania oraz modyfikowania przebiegu podstawowych procesów życiowych już na poziomie komórkowym. Za kształtowanie się tempa oraz kierunku wszystkich przemian metabolicznych w komórkach, odpowiadają głównie enzymy. Obecnie przebadano wpływ głównie statycznego pola magnetycznego na aktywność ponad 20 różnego rodzaju enzymów. Zdecydowana większość badań dotyczy analizy *in vivo*, natomiast badania *in vitro* wyizolowanych, oczyszczonych, natywnych form enzymów, są bardzo nieliczne [1]. Jednocześnie, nie są dostępne doniesienia dotyczące analizy wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na ich aktywność.

Oksydoreduktazy stanowią ok. 20% enzymów wykorzystywanych w przemyśle oraz biotechnologii. Jednymi z ważniejszych zaliczanych tutaj biokatalizatorów są lakazy (EC 1.10.3.2; oksydazy di-fenolowe). Są one enzymami szeroko występującymi w przyrodzie, wytwarzanymi głównie przez grzyby białego rozkładu drewna (ang. White rot fungi), ale i rośliny wyższe, bakterie oraz owady. Charakteryzują się one szerokim zakresem specyficzności substratowej, katalizując reakcję utleniania wielu związków organicznych i nieorganicznych, w tym również aromatycznych, z jednoczesną redukcją tlenu cząsteczkowego do wody [2]. Lakazy posiadają ogromny potencjał aplikacyjny, znajdując zastosowanie w: przemyśle chemicznym, spożywczym, tekstylnym (wybielanie materiałów), kosmetycznym, papierniczym (delignifikacja) w syntezach organicznych wysoce specyficznych i homogennych polimerów, przy produkcji biopaliw i bioogniw jako akceptory elektronów oraz ochronie środowiska w procesach bioremediacji i biodegradacji [3]. W związku szerokim ich wykorzystaniem poszukuje się efektywnych metod pozwalających na kontrolę aktywności tych enzymów.

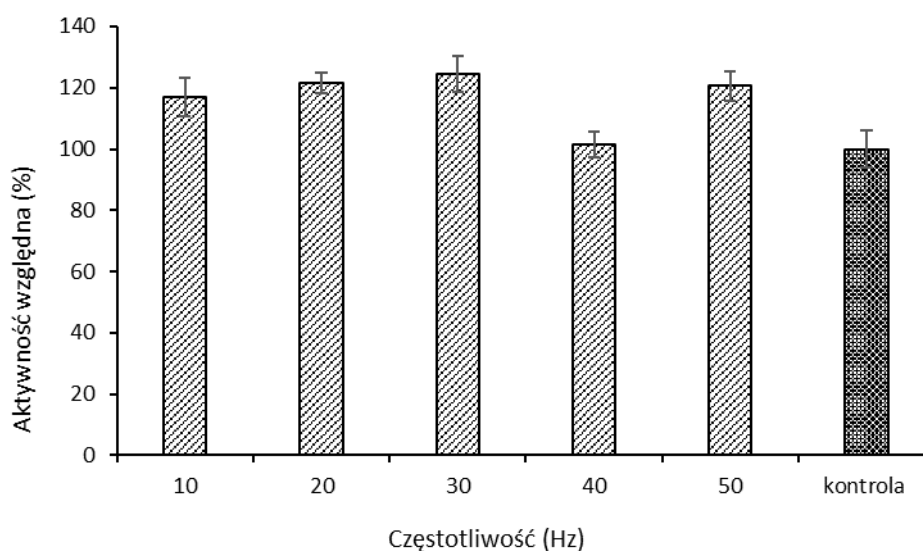
Do dzisiaj nie został poznany dokładny mechanizm oddziaływania pól magnetycznych na strukturę oraz aktywność enzymów. Ekspozycja enzymu na zewnętrzne źródło PM może prawdopodobnie nadać energię kinetyczną niesparowanym elektronom jonów metali i zorientować ich przepływ w jego cząsteczce, a następnie w kolejnych cząsteczkach łańcucha reakcyjnego, zmieniając tym samym tempo i kierunek katalizowanej reakcji [1]. Obecnie prowadzi się intensywne badania dotyczące wykorzystywania PEM i PM o niskiej częstotliwości do optymalizacji i modyfikacji przebiegu reakcji enzymatycznych [6, 7].

Celem badań była analiza wpływu wirującego pola magnetycznego (WPM) na aktywność oksydazy di-fenolowej (lakazy) pochodzenia grzybowego.

¹ Adres do korespondencji: Agata Wasak, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Al. Piastów 45, 70-311 Szczecin, Polska, e-mail: agata.wasak@zut.edu.pl

Do badań wykorzystano lakazę z grzyba *Trametes versicolor* należącego do kolekcji mikroorganizmów Katedry Immunologii, Mikrobiologii i Chemii Fizjologicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W procesie oczyszczania zewnątrzkomórkowej lakazy wykorzystano chromatografię jonowymienną oraz sączenie molekularne. Po procesie oczyszczania wykonano charakterystykę podstawowych właściwości katalitycznych oraz strukturalnych enzymu. Po przeprowadzeniu badań wstępnych w laboratorium, wykonano analizy z zastosowaniem aparatury badawczej generującej wirujące pole magnetyczne. Badano wpływ różnej częstotliwości (50, 40, 30, 20 i 10 Hz), indukcji magnetycznej (16–19 mT) oraz czasu ekspozycji na aktywność natywnej formy lakazy.

Wyniki wpływu WPM na aktywność badanej lakazy pokazały wzrost aktywności enzymu w stosunku do kontroli (nie poddanej ekspozycji na WPM) we wszystkich zastosowanych częstotliwościach pola magnetycznego za wyjątkiem 40 Hz (rys. 1). Najwyższy wzrost aktywności zaobserwowano przy ekspozycji enzymu w 30 Hz.



Rys. 1 Wpływ wirującego pola magnetycznego na aktywność lakazy z *Trametes versicolor*

Nie zaobserwowano, wpływu WPM na zmianę stabilności oraz optimum katalitycznego enzymu, względem pH. W próbach kontrolnych i poddawanych ekspozycji na WPM wartości te wynosiły odpowiednio pH = 6,5 oraz pH = 4,0.

Poznanie mechanizmów oddziaływania PEM na reakcję katalizowane przez enzymy, może okazać się istotnym narzędziem dla różnych gałęzi przemysłu pozwalając na zwiększenie efektywności wielu procesów technologicznych.

LITERATURA

- [1] Albuquerque W.W., Costa R.M., Fernandes T.S., Porto A.L. Evidences of the static magnetic field influence on cellular systems. *Prog. Biophys. Molec. Biol.* 121, (2016), 16–28.
- [2] Fernández-Fernández M., Ángeles Sanromán M., Moldes D. Recent developments and applications of immobilized laccase. *Biotech. Adv.* 31, (2013), 1808 – 1825.

- [3] Rivera-Hoyos C.M., Morales-Álvarez E.D., Poutou-Piñales R.A., Pedroza-Rodríguez A.M., Rodríguez-Vázquez R., Delgado-Boada J.M. Fungal laccases. *Fung. Biol. Rev.* 27, (2013), 67–82.
- [4] Büyükslu N., Çelik Ö, Atak Ç. The effect of magnetic field on the activity of superoxide dismutase. *J. Cell Molec. Biol.* 5, (2006), 57–62.
- [5] Çelik Ö., Büyükslu N., Atak Ç., Rzakoulieva A. Effects of magnetic field on activity of superoxide dismutase and catalase in glycine max (L.) Merr. Roots. *J. Environ. Stud.* 18, (2009), 175–182
- [6] Portaccio M., De Luca P., Durante D., Rossi S., Bencivenga U., Canciglia P., Lepore M., Mattei A., De Maio A., Mita D.G. In Vitro Studies of the Influence of ELF Electromagnetic Fields on the Activity of Soluble and Insoluble Peroxidase. *Bioelectromagnetics* 24, (2003), 449–456.
- [7] Portaccio M., De Luca P., Durante D., Grano V., Rossi S., Bencivenga U., Lepore M., Mita D.G. Modulation of the Catalytic Activity of Free and Immobilized Peroxidase by Extremely Low Frequency Electromagnetic Fields: Dependence on Frequency. *Bioelectromagnetics* 26, (2005), 145–152.

Badania zrealizowano w ramach projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki, PRELUDIUM 11 (nr grantu 2016/21/N/ST8/02343).

Patrycja WILCZEWSKA¹, Agnieszka FISZKA-BORZYSZKOWSKA,
Aleksandra PIECZYŃSKA, Ewa Maria SIEDLECKA

IDENTYFIKACJA CHEMICZNYCH INDYWIDUÓW UTLENIAJĄCYCH BIORĄCYCH UDZIAŁ W ROZKŁADZIE CYTOSTATYKÓW W OBECNOŚCI Bi-TiO₂ MODYFIKOWANYCH MWCNTs

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Związki farmaceutyczne charakteryzują się opornością na procesy biochemicznego utleniania, adsorpcji czy fotolizy. Utrudnia to usuwanie ich ze środowiska za pomocą tych procesów. Do farmaceutyków szczególnie szkodliwych należą leki cytostatyczne, których obecność potwierdzono w odpływach z miejskich oczyszczalni ścieków, osadach ściekowych, a także w wodach powierzchniowych i wodzie pitnej. Ze względu na wzrastające stężenie cytostatyków w środowisku należy podjąć badania nad metodą umożliwiającą efektywne ich usunięcie [1]. Fotokataliza heterogeniczna, która należy do zaawansowanych metod utleniania, umożliwia generację *in situ* silnych utleniających indywiduów chemicznych zdolnych do rozkładu substancji trudno biodegradowalnych. Poznanie mechanizmu fotokatalicznego utleniania cytostatyków pozwoli na rozwój tych metod AOP i w dalszej perspektywie na ich aplikację w skali przemysłowej.

Celem pracy było poznanie mechanizmu fotokatalicznego rozkładu cyklofosfamidu (CF) i imatynibu (IMA) w obecności Bi-TiO₂ modyfikowanych wielościennymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs) poprzez identyfikację fotogenerowanych indywiduów chemicznych biorących udział w tym procesie. Spreparowano fotokatalizator zawierający 3% molowe bizmutu i 5% molowe MWCNTs względem Ti. Procesy fotokatalicznego rozkładu leków prowadzono w roztworach ze zmiataczami różnych rodzajów indywiduów, co przedstawiono w tabeli 1.

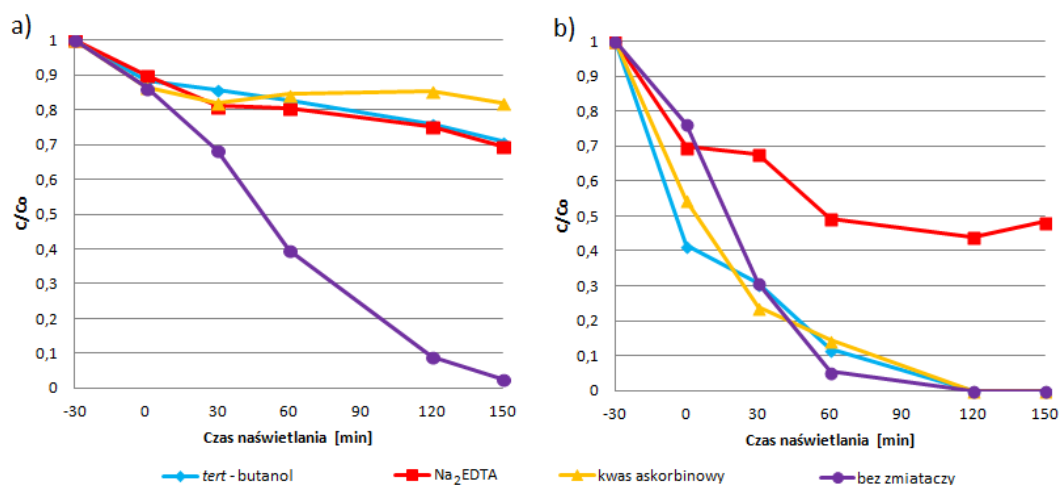
Tabela 1. Zmiatacze fotogenerowanych rodników użyte w fotokatalicznym rozkładzie cyklofosfamidu i imatynibu w obecności nanokompozytu 5% MWCNTs/3% Bi-TiO₂ w ilości 10 mmol/L.

Zmiatacze	Rodzaj zmiatanych indywiduów chemicznych
<i>Tert</i> -butanol	Rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$)
Na ₂ EDTA	Dziury (h^+)
Kwas askorbinowy	Anionorodniki nadtlenkowe ($\text{O}_2^{\cdot-}$)

Badania przeprowadzono przy użyciu średniociśnieniowej lampy Hg o maksimum promieniowania z zakresu światła ultrafioletowego A. Aktywność nanokompozytu MWCNTs/ Bi-TiO₂ oceniono na podstawie fotodegradacji cytostatyków (CF, IMA) o stężeniu wyjściowym C₀ = 20 mg/l. Stopień degradacji CF po 150 minutach naświetlania wynosił 98%, a IMA 100%.

¹ Adres do korespondencji: Patrycja Wilczewska, Uniwersytet Gdański, Wydział ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk Polska, e-mail: p.wilczewska@gmail.com.

Następnie przeprowadzono badania z wyłapywaczami fotogenerowanych indywiduów chemicznych (rys. 1a i 1b).



Rys. 1. a) Rozkład cyklofosfamidu w obecności 5% MWCNTs/3% Bi-TiO₂, b) rozkład imatynibu w obecności 5% MWCNTs/3% Bi-TiO₂

W przypadku fotokatalicznego rozkładu cyklofosfamidu zahamowanie reakcji z $\cdot\text{OH}$, h^+ i $\text{O}_2^{\cdot-}$ spowodowało znaczący spadek szybkości i wydajności reakcji. Efektywne utlenianie cyklofosfamidu wymaga obecności i współdziałania wszystkich trzech badanych indywiduów. Dziury (h^+) biorą raczej udział w rozkładzie wody do $\cdot\text{OH}$ niż w bezpośrednim utlenianiu CF. Natomiast w przypadku imatynibu wprowadzenie do układu reakcyjnego wyłapywaczy takich jak *tert*-butanol i kwas askorbinowy nie spowodowały istotnego zahamowania reakcji rozkładu leku. Można więc stwierdzić, iż $\text{O}_2^{\cdot-}$ oraz $\cdot\text{OH}$ nie są głównymi reagentami w utlenianiu tego związku. Natomiast wprowadzenie Na₂EDTA zahamowało reakcje i po 150 min uzyskano efektywność rozkładu IMA wynoszący tylko 46%, wskazuje to na znaczny bezpośredni udział dziur w utlenianiu tego leku.

WNIOSKI

Cyklofosfamid charakteryzuje się odmiennym mechanizmem fotokatalicznego rozkładu od imatynibu. CF ulega rozkładowi dzięki współdziałaniu rodników hydroksylowych i anionorodników nadtlenkowych. Natomiast utlenianie imatynibu zależy w dużym stopniu od dziur oraz w mniejszym od innych form utleniających. Badania mechanizmu rozkładu umożliwiają optymalizację procesów utleniania i mineralizacji związków trudno usuwalnych ze środowiska wodnego.

LITERATURA

- [1] Zwiener C., Glauner T., Frimmel F.H. Biodegradation of Pharmaceutical Residues Investigated by SPE-GC/ITD-MS and On-Line Derivatization. *J. Sep. Sci.* 23, (2000), 474–478.

Plakaty

Michalina ADASZYŃSKA-SKWIRZYŃSKA¹, Mateusz BUCŁAW

SKŁAD MINERALNY RÓŻNYCH ODMIAN I CZĘŚCI MORFOLOGICZNYCH LAWENDY LEKARSKIEJ (*LAVANDULA ANGUSTIFOLIA*)

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt

Składniki mineralne są to niezbędne dla życia człowieka i zwierząt związku, zapewniające prawidłowy rozwój, reprodukcję oraz zdrowie przez cały okres trwania życia. Składnikami mineralnymi organizmów roślinnych i zwierzęcych nazywa się składniki, które po spaleniu pozostają w postaci popiołu. Informacje o rodzaju i zawartości pierwiastków w roślinach leczniczych są istotne, ze względu na coraz szersze ich wykorzystanie w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Obecność wybranych składników mineralnych ma znaczenie z punktu widzenia suplementacji diety, dlatego celem badań było określenie zawartości wybranych mikro- i makroelementów w różnych odmianach i częściach morfologicznych lawendy lekarskiej (*Lavandula angustifolia*).

Materiał do badań stanowiły kwiaty i ulistnione łodygi lawendy lekarskiej odmian *Blue River* (BR) i *Ellagance Purple* (EP) pochodzące z uprawy doświadczalnej Katedry Ogrodnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego (ze zbiorów przeprowadzonych w 2012–2014 r.) oraz kwiaty pochodzenia handlowego – nieznaney odmiany (H). Pierwszym etapem było oznaczenie suchej masy lawendy przeprowadzone zgodnie z metodyką opisaną w PN-88/R-04013 [1]. W celu oznaczenia zawartości składników mineralnych w materiale roślinnym próbki lawendy poddano mineralizacji. Do oznaczeń zastosowano metodykę opisaną przez Kamińską i in. oraz PN-EN ISO 6869:2002 [2, 3]. Do analizy składu mineralnego poszczególnych odmian użyto fotometru płomieniowego AFP-100 firmy Biotach Engineering Management (oznaczenie Na, K) oraz spektrofotometru do absorpcji atomowej AAS-30 firmy Carl-Zeiss Jena (oznaczenie Ca, Mg, Fe, Zn, Cu, Mn).

W badaniach składu mineralnego wykazano, iż ilości poszczególnych pierwiastków są zróżnicowane, co może być spowodowane różną zdolnością sorpcyjną odmian i części morfologicznych lawendy. Arceusz i Wesołowski [4] wskazują, że na stężenia pierwiastków w roślinie wpływ mają gleba, wilgotność powietrza czy stopień zanieczyszczenia terenu. Lawenda może być cennym źródłem mikroelementów (Fe, Mn, Cu, Zn), a forma w jakiej występują jest z reguły łatwo przyswajalna dla organizmu człowieka [5]. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków w próbkach kwiatów i ulistnionych łodyg lawendy zostały zebrane w tabeli 1.

Badania mikroelementów wykazały, iż zawartość cynku jest różna dla poszczególnych odmian i części rośliny. Najwyższą zawartość cynku oznaczono w ulistnionej łodydze lawendy EP, średnio 55,41 mg/kg s.m. Najmniej cynku zawierały kwiaty BR – średnio 29,40 mg/kg. Badane surowce zawierały stosunkowo niewielkie ilości miedzi. Najwięcej miedzi miała

¹ Adres do korespondencji: Michalina Adaszyńska-Skwirzyńska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, ul. Doktora Judyma 20, 71-466 Szczecin, Polska, e-mail: madaszynska@zut.edu.pl

w składzie ulistniona łądyga EP 13,02 mg/kg. Najmniej miedzi oznaczono w kwiatach H 6,9 mg Cu/kg. Kwiaty lawendy H charakteryzowały się najwyższym nagromadzeniem manganu 48,6 mg/kg, najmniej manganu oznaczono w kwiatach BR 9,42 mg/kg. Zawartość żelaza w surowcach mieściła się w przedziale od 88,2 do 374,0 mg Fe/kg. Największą ilość żelaza oznaczono w kwiatach BR średnio 374,0 mg/kg, tymczasem najmniej w kwiatach lawendy H 88,2 mg/kg. Uzyskane oznaczenia wykazały znaczne zróżnicowanie żelaza w poszczególnych odmianach i częściach lawendy.

Makroelementy oznaczono w ilości: 7,27–13,30 mg K/kg, 16,8–24,58 mg Ca/kg, 4,68–7,47 mg Mg/kg oraz 0,26–0,6 mg Na/kg. Zawartości sodu w różnych odmianach i częściach lawendy wąskolistnej były zbliżone i mieściły się w przedziale, średnio od 0,26 g/kg w kwiatach EP do 0,60 mg/kg dla kwiatów i ulistnionych łądyg BR. Oznaczone zawartości potasu były znacznie większe od zawartości sodu. Zawartość potasu w ziołach wahała się, średnio od 7,27 mg/kg w kwiatach BR do 13,30 mg/kg w ulistnionych łądygach EP. Zawartość wapnia w badanych odmianach lawendy wahała się średnio od 8,10 mg/kg do 13,80 g/kg. Najniższą zawartość wapnia stwierdzono w kwiatach BR 17,8 mg/kg s.m. W pozostałych odmianach zawartość tego pierwiastka była wyższa, a największe ilości wapnia zawierały ulistnione łądygi EP – 24,58 mg/kg. Badane odmiany lawendy charakteryzowały się niską zawartością magnezu. Ilość magnezu w badanych próbkach nie wykazywała większego zróżnicowania i mieściła się w przedziale od 4,68 do 7,47 mg/kg.

Podsumowując, w badanym materiale roślinnym oznaczono zawartość ośmiu składników mineralnych, których koncentracja różniła się w zależności od odmiany i części morfologicznej.

Tabela 1. Porównanie zawartości wybranych biopierwiastków w różnych odmianach i częściach morfologicznych lawendy (*Lavandula angustifolia*)

Zawartość makro- i mikroelementów [mg/kg s.m. ± SD]	Blue River		Ellagance Purple		Handlowa
	K	UL	K	UL	K
K	7,27 ±1,88	12,26 ±3,16	8,53 ±2,39	13,30 ±2,15	8,78 ±2,46
Ca	17,8 ±4,43	22,95 ±5,71	16,8 ±4,20	24,58 ±6,15	23,5 ±5,90
Mg	4,68 ±1,16	5,80 ±1,44	4,82 ±1,20	7,29 ±1,60	7,47 ±1,85
Na	0,6 ±0,12	0,6 ±0,12	0,26 ±0,05	0,30 ±0,07	0,28 ±0,06
Zn	29,40 ±3,17	48,7 ±5,30	31,0 ±3,30	55,41 ±5,70	34,1 ±3,70
Cu	9,58 ±1,19	12,76 ±1,58	9,6 ±1,20	13,02 ±1,45	6,9 ±0,69
Mn	9,42 ±1,11	17,0 ±2,00	10,1 ±1,20	30,15 ±3,90	48,6 ±5,70
Fe	374,0±68,0	264,0 ±48,3	141,0 ±10,80	151,0 ±13,40	88,2 ±10,10

n = 9; K – kwiaty; UL – ulistniona łądyga.

LITERATURA

- [1] PN-88/R-04013. Analiza chemiczno-rolnicza roślin. Oznaczanie powietrznie suchej i suchej masy.
- [2] Kamińska W., Kardasz T., Strahl A., Bałuka T., Walczak H. *Metody badań laboratoryjnych w Stacjach Chemiczno-Rolniczych*. Cz. II. Badanie materiału roślinnego. 1972, IUNG, Puławy.
- [3] PN-EN ISO 6869:2002. Oznaczanie zawartości wapnia, miedzi, żelaza, magnezu, manganu, potasu, sodu i cynku. Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [4] Arceusz A., Wesółowski M. 2011. Wybrane kwasy fenolowe i biopierwiastki w roślinnych surowcach leczniczych. *Ann. Acad. Med. Siles.* 64, (2011), 7–13.
- [5] Ozcan M. Mineral contents of some plants used as condiments in Turkey. *Food Chem.* 84, (2004), 437–440.

Aleksandra ANTONIEWICZ¹

TECHNIKI OLFAKTOMETRYCZNE W OCENIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA ADSORBENTÓW

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Pracownia Zapachowej Jakości Powietrza, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

WSTĘP

W związku z ciągłym rozwojem przemysłu problem uciążliwości zapachowej obiektów rzeczywistych zauważalnie wzrasta. Brak uregulowań prawnych dotyczących zapachowej jakości powietrza bardzo często prowadzi do pogorszenia jakości życia ludności, co generuje poważne konflikty społeczne oraz blokowanie inwestycji. Duża liczba skarg składanych do instytucji takich jak Stacje Sanitarно-Epidemiologiczne czy Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska powoduje, że skala problemu eskaluje.

Złożoność procesów technologicznych powoduje, że nie ma możliwości pełnego poznania rodzaju zanieczyszczeń i ich stężeń emitowanych do atmosfery. Analiza gazów odlotowych zazwyczaj ogranicza się do oznaczenia substancji toksycznych oraz szkodliwych dla życia i zdrowia ludzi. Bardzo często pomijane są związki, których zawartość jest nieoznaczalna analitycznie ze względu na śladową ich zawartość oraz brak prawnego obowiązku. Mogą one mieć jednak wpływ na zapachową jakość powietrza. Dodatkowo nie są brane pod uwagę interakcje, jakie zachodzą pomiędzy składnikami rzeczywistej mieszaniny gazów (maskowanie, synergizm, sumowanie czy neutralizacja zapachów).

Propozycją rozwiązania problemu jest zastosowanie dezodoryzacji, która pozwala na oczyszczenie gazów odlotowych na takim poziomie, aby nie stanowiły one uciążliwości zapachowej. Do usuwania lotnych związków o niewielkim stężeniu znakomicie nadają się procesy adsorpcyjne z wykorzystaniem różnych adsorbentów. W niniejszej pracy przedstawiono metodykę oceny adsorbentów pod kątem skuteczności dezodoryzacji z zastosowaniem trzech technik olfaktometrycznych: olfaktometrii dynamicznej, oceny intensywności zapachu oraz oceny jakości hedonicznej [1].

ADSORPCJA GAZÓW

Adsorbenty opisywane są przez szereg właściwości, jakimi się charakteryzują. Należą do nich przede wszystkim: powierzchnia właściwa, objętość i rozmieszczenie porów, a także rodzaj adsorbowanej substancji. Skuteczność działania danego adsorbentu, wynikająca z jego właściwości, jest określana na podstawie skuteczności usuwania z gazu poje-

¹ Adres do korespondencji: Aleksandra Antoniewicz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: aleksandra_antoniewicz@zut.edu.pl

dynczego związku chemicznego. Dobór adsorbentu polega przede wszystkim na określeniu równowagowej i dynamicznej pojemności adsorpcyjnej oraz szybkości osiągania stanu nasycenia dla danego układu adsorbent-adsorptyw w warunkach laboratoryjnych. Badania równowagowe, kinetyczne i dynamiczne dla adsorbentów przemysłowych prowadzone są zazwyczaj na modelowych roztworach gazowych o ściśle określonym składzie. Na ich podstawie można określić skuteczność działania danego adsorbentu wobec pochłaniania konkretnego związku chemicznego.

W praktyce skład gazów emitowanych z obiektu rzeczywistego jest zmienny w czasie i zależy od warunków prowadzenia procesu. W związku z tym w przypadku oceny skuteczności dezodoryzacji oczyszczany gaz traktujemy jako mieszaninę różnych związków. Chcąc ocenić, czy dany adsorbent może być z powodzeniem stosowany do dezodoryzacji gazów, należy sprawdzić jego skuteczność przy pomocy technik olfaktometrycznych. Metodyka ta może pozwolić na rozszerzenie zakresu zastosowania istniejących adsorbentów do dezodoryzacji (bez konieczności opracowania nowych adsorbentów).

Adsorbent dobrany dla konkretnego związku chemicznego może zapewniać całkowite pochłanianie tego składnika. Dla mieszaniny gazów sytuacja jest bardziej skomplikowana, z powodu występowania zjawisk wyparcia, czy konkurencyjnej adsorpcji. Efekt adsorpcji mieszaniny gazów z powietrza odlotowego na danym adsorbencie jest trudny do przewidzenia [2]. W związku z powyższym kluczowym narzędziem do oceny skuteczności dezodoryzacji rzeczywistych strumieni gazów odlotowych są techniki olfaktometryczne.

TECHNIKI OLFAKTOMETRYCZNE

Podstawową metodą oceny skuteczności dezodoryzacji jest olfaktometria dynamiczna, która jest zgodna z europejską normą PN-EN 13725 „Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej”. Dodatkowo oceniając gazy rzeczywiste określa się jakościowe cechy zapachu: jego rodzaj, intensywność oraz jakość hedoniczną.

Olfaktometria dynamiczna pozwala na określenie stężenia zapachowego w wonnej próbce gazu (c_{od} [ou_E/m³]). Podstawę do przeprowadzania takich pomiarów stanowi europejska norma PN-EN 13725. Zgodnie z jej wytycznymi, próbkę wonnego gazu rozcieńcza się obójnym gazem za pomocą olfaktometru. Dzięki temu uzyskuje się serię malejących rozcieńczeń, która następnie jest prezentowana odpowiednio wyselekcjonowanemu zespołowi oceniającemu zapach, w celu wyznaczenia stopnia rozcieńczenia odpowiadającego zespołowemu progowi wyczuwalności. Oznaczenie stężenia zapachowego w surowym gazie oraz po oczyszczeniu z użyciem adsorbentu pozwala na określenie skuteczności dezodoryzacji [3].

Ocena intensywności zapachu w odróżnieniu od olfaktometrii dynamicznej nie jest metodą znormalizowaną. Dlatego też w celu ograniczenia jej subiektywizmu intensywność zapachu określa się z zastosowaniem odpowiednich skal, np. werbalnych, liczbowych, graficznych lub skali wzorców. Jedną z dostępnych metod jest, opracowana przez profesora Kośmider, roztworowa wodna skala wzorców *n*-butanolowych. Metoda ta polega na wskazywaniu wzorców o intensywności porównywalnej do intensywności ocenianej próbki.

Ostatnią proponowaną metodą oceny skuteczności adsorbentu, pod kątem usuwania odorów jest ocena jakości hedonicznej. Z racji na jej nieznormalizowany charakter, przy pomocy skali wzorców, określa się jakość zapachu. Przykładem jest 9-stopniowa skala jakości hedonicznej opisana przez Zrzeszenie Inżynierów Niemieckich. W tej metodzie oceniający zapach stwierdza czy oceniany zapach jest skrajnie nieprzyjemny (1) lub skrajnie przyjemny (9) [4].

PODSUMOWANIE

Nie ulega wątpliwości, że problem uciążliwości obiektów rzeczywistych osiągnął tak dużą skalę, że należy skupić wszelkie działania na jego rozwiązaniu. Obecnie obowiązujące prawo nie wskazuje narzędzi mogących pomóc w kwestii odorów, nie oznacza to jednak braku technik, które umożliwiają rzetelną ocenę uciążliwości zapachowej. Dlatego też ważne jest, aby podjąć próbę rozszerzenia zastosowania adsorbentów do procesów dezodoryzacji gazów odlotowych oceniając przy tym ich skuteczność technikami oflaktometrycznymi.

LITERATURA

- [1] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wszyński B. *Odory*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [2] Duong D.Do. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Chem. Engine. Series Vol. 2, London, 1998.
- [3] Polski Komitet Normalizacyjny. PN-EN 13725: 2007: Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą oflaktometrii dynamicznej. Warszawa, 2007.
- [4] VDI-Standard: VDI 3940 Part 3. *Measurement of odour impact by field inspection. Determination of odour intensity and hedonic odour tone*. Verein Deutscher Ingenieure. Dusseldorf, 2010.

SKURCZ SILIKONOWYCH KLEJÓW SAMOPRZYLEPNYCH

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

WSTĘP

Pojęcie zjawiska skurczu jest szeroko opisywane w dostępnej literaturze, również w odniesieniu do materiałów samoprzylepnych takich jak kleje samoprzylepne. W odniesieniu do klejów samoprzylepnych (PSA) w ogólnym ujęciu, definicja skurczu jest rozumiana jako „staże się mniejszy niż jego pierwotny rozmiar” i jest ściśle związana z procesem sieciowania oraz wpływem związku sieciującego na badany klej. Skurcz obok właściwości klejących (adhezja, kleistość) i mechanicznych (kohezja) jest jedną z najważniejszych właściwości charakteryzującą klej samoprzylepny. Jest bardzo ważny pod względem produkcyjnym przy otrzymywaniu, np. dekoracyjnych banerów czy folii samoprzylepnych, gdzie usieciowany klej samoprzylepny, a tym samym jego skurcz może oddziaływać na powierzchnię materiału samoprzylepnego i tworzyć deformacje. W przypadku PSA akceptowalny skurcz kleju samoprzylepnego nie może być większy niż 0,5%. Skurcz jest ważnym kryterium oceny odporności na starzenie materiałów z PSA. Jest on zjawiskiem zależnym od czasu oraz parametrem stabilności samoprzylepnych filmów klejowych [1–5].

Pierwsze wzmianki o silikonach pojawiły się przed drugą wojną światową, podczas której były wykorzystywane jako smary do mechanizmów pojazdów lotniczych. Silikony znalazły wiele zastosowań w przemyśle medycznym, elektrycznym, kosmetycznym, jako dodatki do środków czystości, środków pielęgnacyjnych, preparatów kondycjonujących do włosów, make-up, środków promieniochronnych, antyperspirantów oraz artykułów spożywczych. Związki krzemooorganiczne są produkowane w postaci: olejów, twardych żywic, pianek oraz kauczków. W polskim przemyśle farmaceutycznym silikonów zastosowano po raz pierwszy w latach 60. XX wieku jako środek pomocniczy hydrofobizacji ampułek do antybiotyków, co umożliwiło całkowite opróżnienie ampułek z leków. Silikonowe kleje samoprzylepne były początkowo opracowane na bazie klejów rozpuszczalnikowych. Patent Dextera z 1956 r. dotyczący klejów, opisuje je jako mieszaninę żywicy silikonowej i polimeru silikonowego otrzymaną skutkiem usunięcia rozpuszczalnika przy pomocy tlenku metalu lub katalizatora tytanowego. Kleje te znalazły zastosowanie przy produkcji taśm izolujących stosowanych w ekstremalnie wysokich temperaturach. Samoprzylepne kleje silikonowe (Si-PSA) charakteryzują się wysoką sprężystością, elastycznością oraz hydrofobowością (nie przepuszczają wody). Wykazują niską temperaturę zeszklenia, a w temperaturze pokojowej zachowują stabilną elastyczną konsystencję. Niskie napięcie powierzchniowe samoprzylepnych klejów silikonowych pozwa-

ła na ich łatwe rozprowadzanie na powierzchni różnorodnych materiałów. Znalazły one zastosowanie do produkcji plastrów i innych wyrobów medycznych, wykazujących brak negatywnego oddziaływania na skórę ludzką. Si-PSA wykazują doskonałe właściwości barierowe dla jonów. Silikonowe kleje samoprzylepne są wytwarzane przez kontrolowaną polikondensację. Monomery silikonowe polimeryzują, tworząc polimery silikonowe wykazujące właściwości adhezyjne i kohezyjne [6–8].

Celem pracy było zbadanie skurczu komercyjnych silikonowych klejów samoprzylepnych na różnych nośnikach (PVC i PET).

MATERIAŁ

W badaniu użyto komercyjnie dostępnych klejów silikonowych firmy Dow Corning (USA) i Momentive (USA) o symbolach odpowiednio Q2-7566 i PSA590. Dichloronadtlenek benzoilu (DCIBPO) produkcji Peroxid-Chemie (Niemcy) był w obydwu przypadkach stosowany jako związek sieciujący.

OTRZYMYWANIE Si-PSA

Mieszaninę nadtlenku dichlorobenzoiłu z toluenem (użytym w celu obniżenia lepkości Si-PSA) wprowadzono do zlewki z samoprzylepnym klejem silikonowym i mieszano do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Tak przygotowaną kompozycję klejową powlekano, za pomocą półautomatycznej powlekarki, skonstruowanej w Laboratorium Klejów i Materiałów Samoprzylepnych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, z prędkością 5 m/s, na folię poliestrową o grubości 50 μm . Folię z naniesioną warstwą kleju umieszczano w kanale suszącym w temperaturze 125°C na 10 minut w celu jej usieciowania. Następnie warstwę klejącą zabezpieczano folią poliestrową o grubości 36 μm . Analogiczny sposób przygotowania próbek zastosowano w odniesieniu do wszystkich innych badanych klejów oraz nośnika PVC. Gramatura warstwy badanych Si-PSA wynosiła 45 g/m².

METODY

Pomiary adhezji, kohezji, kleistości i skurczu przeprowadzono według międzynarodowych norm (Association des Fabricants Europeens de Rybans Auto-Adhesifs i Fédération Internationale des Fabricants et Transformateurs d'adhesifs et thermocollants sur papiers et autres support) odpowiednio AFERA 4001, FTM 8, AFERA 4015 oraz metody krzyżowej opracowanej w niemieckiej firmie BASF.

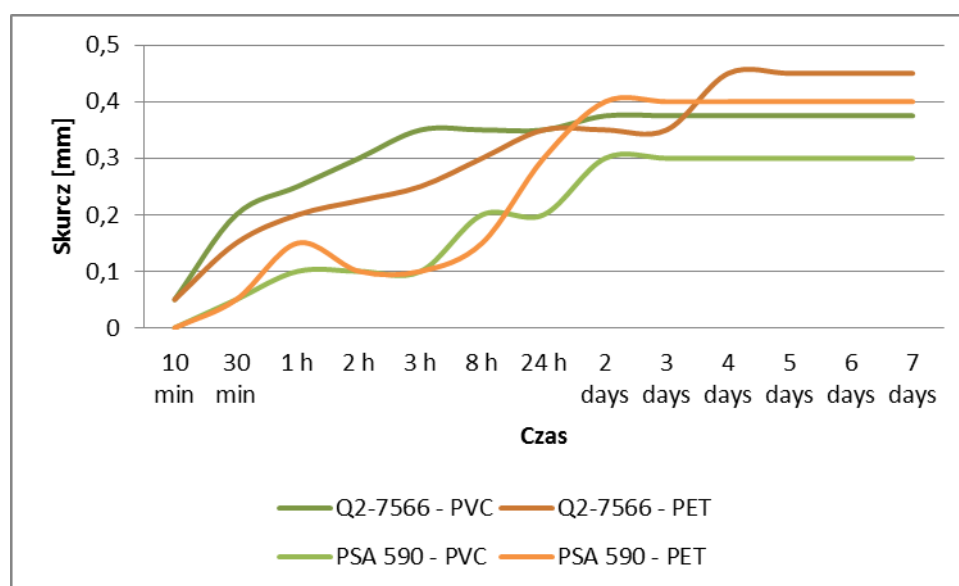
WYNIKI

Obydwie badane kompozycje charakteryzowały się doskonałą adhezją i kleistością (powyżej 10 N/25 cm oraz 10 N). Ponadto filmy klejowe posiadały bardzo wysoką kohezję zarówno w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej.

Tabela 1. Wyniki adhezji, kohezji i kleistości dla najlepszych kompozycji silikonowych klejów samoprzylepnych Q2-7566 i PSA 590

Badanie	Kompozycje	
	Q2-7566	PSA 590
Adhezja	10,6 N/25 mm	10,4 N/25 mm
Kohezja w temperaturze pokojowej	>72 h	>72 h
Kohezja w 70°C	>72 h	>72 h
Kleistość	10,2 N	10,3 N

We wszystkich badanych przypadkach skurcz rósł do około trzeciego dnia po rozpoczęciu badania, a następnie stabilizował się. Obydwie kompozycje wykazały skurcz poniżej 0,5%, czyli poniżej dopuszczalnej dla materiałów samoprzylepnych granicy, umożliwiającej ich przemysłową aplikację.



Rys. 1. Skurcz najlepszych kompozycji silikonowych klejów samoprzylepnych Q2-7566 i PSA 590 na podłożu PET i PVC

PODSUMOWANIE

Badane kompozycje komercyjnych silikonowych klejów samoprzylepnych charakteryzowały się bardzo dobrą adhezją, kohezją i kleistością oraz wysoką kohezją w temperaturze pokojowej jak i podwyższonej.

Wszystkie badane kompozycje (na różnych podłożach – PET i PVC) wykazały bardzo mały skurcz, poniżej 0,5%, który ulegał stabilizacji po około 3 dniach.

Przeprowadzone badania potwierdziły wysoką jakość komercyjnych silikonowych klejów samoprzylepnych.

LITERATURA

- [1] Czech Z. Synthesis of new solvent-borne acrylic pressure-sensitive adhesives. *Polimery* 50, (2005), 1–8.
- [2] Czech Z, Witczak M., Kowalczyk A., Kowalska J. The influence of residual monomers on selected properties of acrylic pressure-sensitive adhesives. *Drewno* 55, (2012), 59–70.
- [3] Czech Z., Martysz D. UV-crosslinkable solvent-based pressure-sensitive adhesives with very low shrinkage. *Int. J. Adhes. Adhes.* 24, (2004), 533–534.
- [4] Czech Z., Kowalczyk A., Gąsiorowska M., Soroka J., Kabatc J. Novel pyridinium derivatives as very efficient photoinitiators for UV-activated synthesis of acrylic pressure-sensitive adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* 31, (2011), 634–638.
- [5] Czech Z., Kowalczyk A., Kabatc J., Świdorska J. Photoreactive UV-crosslinkable solvent-free acrylic pressure-sensitive adhesives containing copolymerizable photoinitiators based on benzophenones. *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1446–1154.
- [6] Lin S.B., Durfee L.D., Ekeland R.A., McVie J., Schallau G.K. Recent advances in silicone pressure-sensitive adhesives. *J. Adhes. Sci. Tech.* 21, (2007), 605–623.
- [7] Tolia G., Li S.K. Silicone adhesive matrix of verapamil hydrochloride to provide pH-independent sustained release. *J. Am. Ass. Pharm. Sci.* 15, (2013), 1–10.
- [8] Pang B., Ryu Ch.-M., Him H.-I. Improvement wettability of pressure-sensitive adhesive on silicon water using crosslinking agent with siloxane groups. *J. App. Polym. Sci.* 123, (2012), 276–281.

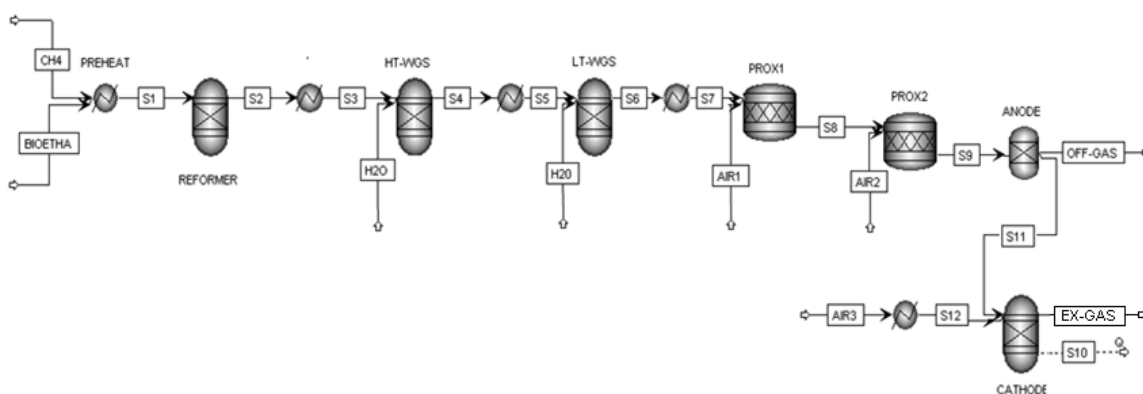
SYMULACJA SYSTEMU WYPOSAŻONEGO W OGNIWA PALIWOWE TYPU PEMFC PRZY UŻYCIU SYMULATORA PROCESOWEGO ASPEN PLUS

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

Myślą przewodnią pracy była ocena wydajności systemu opartego na polimerowych ogniwach paliwowych typu PEMFC (ang. Proton Exchange Membrane Fuel Cell). W pracy przedstawiono symulację złożonego systemu, obejmującego procesy reformingu paliwa, reakcje utleniania CO do CO₂ oraz reakcje chemiczne w stosie ogniw paliwowych. Dokonano także oceny wielkości wpływu parametrów operacyjnych takich, jak temperatura i stosunek O₂/C, stężenie wodoru i tlenku węgla w gazach reformowanych na wydajność systemu.

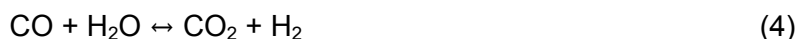
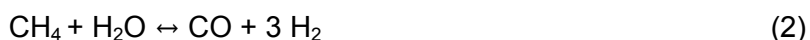
Symulację przeprowadzono za pomocą komercyjnego symulatora procesowego typu Aspen Plus. Program ten pozwolił na modelowanie procesów realizowanych w ramach analizowanego systemu do produkcji energii elektrycznej. Pomimo, iż komercyjne symulatory procesowe nie mają wbudowanych zaawansowanych modeli matematycznych, umożliwiających modelowanie pracy ogniw paliwowych możliwe było zastosowanie uproszczonego podejścia, które zakłada symulację stosu ogniw typu PEMFC w postaci odrębnego modelu dla anody i katody. Modele zastosowane w symulatorze procesowym bazują na bilansach masowym i energetycznym. W ramach analizy systemu opartego na ogniwach PEMFC wykorzystano dostępne w symulatorze procesowym modele: Heater – w przypadku wymiennika ciepła, RGibbs – dla reformer i reaktorów konwersji CO, RStoic – dla reaktora utleniającego oraz Sep – do rozdziału strumieni w stosie ogniw. W zastosowanym w symulacji modelu pominięto model elektrochemiczny, co oznaczało pominięcie strat napięcia i wpłynęło zarówno na wielkość wyprodukowanej energii, jak i wysokość stopnia zużycia paliwa i utleniacza. Ocenę poprawności predykcji zastosowanego modelu matematycznego zaimplementowanego do symulatora procesowego Aspen Plus przeprowadzono w oparciu o analizę wartości wybranych strumieni na wyjściu z kolejnych węzłów instalacji. Uzyskane z symulacji wyniki porównano z dostępnymi danymi literaturowymi [1, 2].

Schemat technologiczny systemu reformingu parowego i układu ogniw paliwowych typu PEMFC zaprezentowano na rysunku 1. Proces konwersji paliwa (mieszanina etanolu, metanu, wodoru) w systemie odbywa się w reformerze parowym. Po procesie reformingu następuje dalsze procesy towarzyszące obejmujące między innymi konwersję CO, mające na celu procesy utleniania preferencyjnego umożliwiające usuwanie CO z systemu.



Rys. 1. Schemat technologiczny systemu reformingu parowego i układu ogniwa typu PEMFC wykorzystującego mieszaninę bioetanolu i metanu jako źródło paliwa

Głównym celem reformingu parowego jest proces rozkładu paliwa (etanolu, metanu) na związki proste, głównie uzyskanie wodoru. Zrównoważony skład reformowanego gazu otrzymanego w procesie parowego reformingu metanu i etanolu jest wyliczany przy pomocy minimalizacji funkcji Gibbisa, zwanej także entalpią swobodną. Gazowe związki pojawiające się w układzie to: C_2H_5OH , CH_4 , H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 i H_2O . Reakcje, które mogą zajść w mieszaninie bioetanolu z metanem w procesie reformingu przedstawiono za pomocą równań (1)–(4):

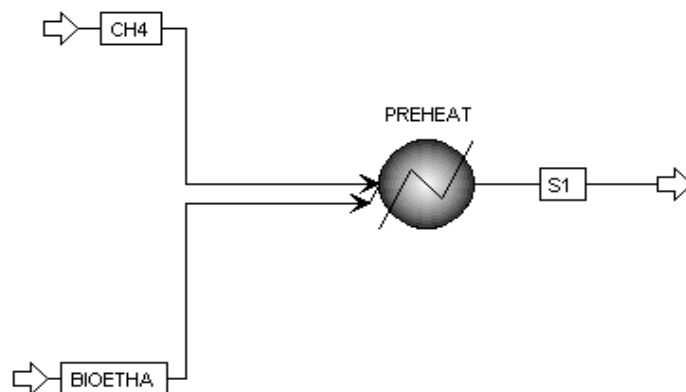


Gazy otrzymane z reformera zwykle zawierają CO , który silnie adsorbuje na powierzchni, co skutkuje dezaktywacją katalizatora. W związku z tym do procesu oczyszczania wodoru wykorzystano wysoko- i niskotemperaturową konwersję CO (HT-WGS; LT-WGS) oraz dwustopniowe preferencyjne reaktory utleniające (PROX1; PROX2). Proces wysoko- i niskotemperaturowej konwersji CO przeprowadzono przy użyciu modułu obliczeniowego RGibbs, a CH_4 potraktowano jako gaz idealny. Preferencyjne reaktory utleniające reprezentowane są w systemie za pomocą reaktora RStoic. Moduł ten jest stosowany, gdy znana jest stechiometria reakcji i stopień przereagowania, z kolei nieznaną lub nieistotną jest kinetyka reakcji. Obliczenia można w takim przypadku wykonać zarówno dla reakcji prostych, jak i złożonych, a także dla stechiometrycznie zależnych. W przypadku modelowania ogniwa paliwowych typu PEMFC posłużono się idealnym separatorem Sep, który posłużył jako model anody do oddzielenia wodoru od gazów reformowanych. Moduł ten znajduje zastosowanie do obliczeń absorpcji czy destylacji. W przypadku modułu Sep konieczne jest zadanie strumieni masy na wlocie i przynajmniej dwóch strumieni na wylocie.

Obliczenia prowadzono sekwencyjnie, dokonując analizy wyników po każdym etapie, tak aby we właściwy sposób dobrać parametry pracy poszczególnych aparatów.

Na rysunku 2 przedstawiono schemat podgrzewacza (PREHEAT) z oznaczeniem strumieni, w którym strumienie surowców są podgrzewane i mieszane. W obliczeniach przyjęto, że do podgrzewacza doprowadzane są dwa strumienie: strumień metanu w fazie gazowej

w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem 1,01325 bar oraz strumień bioetanolu w fazie ciekło-parowej w temperaturze 30°C i pod ciśnieniem 1,01325 bar. Założono, że aparat pracuje w temperaturze 500°C i pod ciśnieniem 1,01325 bar. Podgrzewacz jest obliczany za pomocą modułu Heater.



Rys. 2. Schemat podgrzewacza

W wyniku zmieszania fazy ciekło-parowej bioetanolu w temperaturze 30°C z metanem w fazie gazowej uzyskano strumień w fazie gazowej w temperaturze 500°C. Molowe natężenie przepływu strumienia „S1” wynosi 2,437 mol/s. W skład strumienia „S1” wchodzi następujące związki: CH₄ – 1,091 mol/s, H₂O – 0,871 mol/s, H₂ – 0,306 mol/s, O₂ – $2,86 \cdot 10^{-29}$ mol/s, CO₂ – 0,010 mol/s, CO – 0,158 mol/s oraz C₂H₅OH – $7,20 \cdot 10^{-12}$ mol/s. Otrzymany strumień „S1” jest podawany do reformera pod ciśnieniem 1,01325 bar, w temperaturze 500°C. Do obliczeń przyjęto, że reformer pracuje w temperaturze 900°C i pod ciśnieniem 1,01325 bar.

W dalszej kolejności porównano wartości strumieni wyjściowych składników po reformingu, obejmujących wodór i tlenek węgla. Porównania dokonano dla trzech różnych wartości stosunku molowego natężenia przepływu bioetanolu do metanu wynoszącego odpowiednio 0,5; 1,0 i 1,5. Średnie odchylenie kształtuje się na poziomie kilku procent. Wartości liczbowe wraz z odchyleniami standardowymi przedstawiono w tabeli 1. Wyniki przeprowadzonych obliczeń numerycznych najbardziej zbliżone do danych z publikacji [1] uzyskano dla temperatury 900°C i stosunku bioetanolu to metanu wynoszącego 1,0, które zdefiniowano jako optymalne warunki pracy.

Tabela 1. Wartości molowych strumieni H₂ i CO na wyjściu z reformera wyznaczone w symulatorze procesowym i porównane z danymi literaturowymi [1]

Stosunek molowego natężenia przepływu bioetanolu do metanu	Przeptyw molowy H ₂ [mol/s]			Przeptyw molowy CO [mol/s]		
	Wartość z symulatora	Wartość [1]	Odchylenie standardowe, %	Wartość z symulatora	Wartość [1]	Odchylenie standardowe, %
0,5	1,58	1,46	8	0,61	0,52	17
1,0	2,92	2,94	1	1,04	1,01	3
1,5	3,32	3,30	1	1,16	1,03	11

W następnym kroku dołączono węzeł usunięcia tlenku węgla z systemu, a także węzeł dwustopniowego preferencyjnego reaktora utleniającego. Tabela 2 przedstawia wartości ułamków molowych wodoru i tlenku węgla w procesie przetwarzania paliw w układzie ogniw PEMFC dla optymalnych warunków funkcjonowania aparatu. Zbiorcze wyniki obliczeń przedstawione w tabeli 2 wskazują, że najlepsze dopasowanie wyników obliczeń do wartości z publikacji [1] otrzymano w procesie konwersji CO oraz w przypadku pierwszego preferencyjnego reaktora utleniającego.

Tabela 2. Ułamek molowy H₂ i CO w procesie przetwarzania paliw w optymalnych warunkach operacyjnych

	Ułamek molowy H ₂ [mol/mol]			Ułamek molowy CO [mol/mol]		
	Wartość z symulatora	Wartość [1]	Odchylenie standardowe, [%]	Wartość z symulatora	Wartość [1]	Odchylenie standardowe, [%]
Reformer	0,6979	0,6700	1	0,2489	0,2300	1
WGSR	0,6500	0,6552	1	0,0027	0,00267	1
First PROX	0,6401	0,6401	–	0,008	0,000132	2
Second PROX	0,6390	0,6394	0,06	0,0009	< 10 ppm	1

Całkowity strumień energii cieplnej pokazano w tabeli 3. Otrzymano idealne dopasowanie dla wartości strumienia energii cieplnej z danymi literaturowymi [1].

Tabela 3. Wydajność systemu

Parametr	Wartość z symulatora	Wartość [1]
Całkowita energia cieplna [kW]	351,03	351,2

W wyniku przeprowadzonych obliczeń numerycznych, bazujących na uproszczonym modelu PEMFC, uzyskano zbliżone wartości do publikacji [1, 2]. Na obecnym etapie z sukcesem zdefiniowano złożony model, obejmujący węzeł reformingu parowego, węzeł usunięcia tlenku węgla z systemu oraz węzeł preferencyjnego reaktora utleniającego, a także zaimplementowano uproszczony model anody i katody dla PEMFC. Stwierdzono, że przy optymalnych warunkach operacyjnych wydajność układu ogniw paliwowych kształtuje się na poziomie 30%. Zdefiniowane modele dla kolejnych węzłów pozwoliły na przeprowadzenie symulacji dla złożonego ciągu procesowego i uzyskanie poprawnych wyników, w oparciu o które możliwy jest dobór odpowiednich parametrów procesowych systemu i jego dalsza optymalizacja.

Przedstawiona w niniejszej pracy problematyka nie wyczerpuje w całości zagadnienia dotyczącego modelowania ogniw paliwowych, dlatego też w dalszej perspektywie rozwoju modelu ogniw paliwowych w symulatorze procesowym Aspen Plus uzasadnione wydaje się ujęcie modelu elektrochemicznego, który w sposób bardziej rzeczywisty opíše warunki pracy stosu ogniw paliwowych typu PEMFC.

LITERATURA

- [1] Arpornwichanop A., Suwanmanee U., Saebea D., Patcharaworachot Y., Authayanun S. Study on a proton exchange membrane fuel cell system fuelled by a mixture of bio-ethanol and methane. *Chem. Engine. Trans.* 39, (2014), 1033–1038.
- [2] Chutichai B., Tiraset S., Assabumrungrat S., Arpornwichanop A. Analysis of biomass gasification and pemfc integrated systems for power generation: a combined heat and power approach. *Chem. Engine. Trans.* 29, (2012), 283–288.

PROTONOWE SOLE DIFENOKONAZOLU JAKO NOWE FUNGICYDY

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

Ciecze jonowe to związki chemiczne o budowie jonowej, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C [1]. Interesującą cechą cieczy jonowych jest to, że właściwy dobór kationu oraz anionu umożliwia otrzymanie związków o pożądanym właściwościach fizycznych, chemicznych lub biologicznych [2]. Dlatego też, ciecze jonowe można określić jako związki „projektowalne”. Możliwość kombinacji kation-anion szacuje się na 10¹⁸. W związku z tak szeroką grupą związków w 2007 roku zaproponowano ich podział na trzy generacje, które różnią ich właściwości i zastosowanie [3]. Intensywne badania prowadzone nad cieczami jonowymi pozwalają stwierdzić, że są to związki wielofunkcyjne, o różnorodnych potencjalnych zastosowaniach, między innymi jako środki powierzchniowo czynne, rozpuszczalniki, ekstrahenty czy środki ochrony roślin.

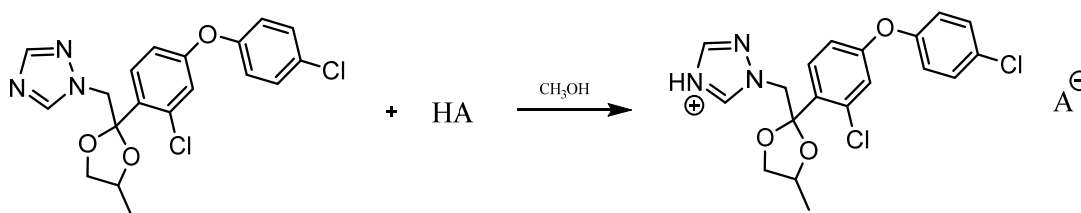
Zapewnienie plonów o odpowiedniej wysokości i jakości to jedno z najważniejszych zadań w udanej uprawie zbóż. Rolnicy zmagają się z wieloma problemami podczas uprawy roślin jakimi są między innymi wyleganie zbóż, zachwaszczenie pól czy choroby zbóż powodowane przez grzyby [4]. Nierozpoznane zagrożenia mogą spowodować ogromne straty w plonach. Choroby grzybowe obniżają bezpośrednio powierzchnię asymilacyjną liści i kłosów, przez co następuje rozdrobnienie ziarna, a także spadek ilości ziaren w kłosach. Choroby mogą także powodować wczesne zamieranie pędów zbóż. Obecność chwastów na polu uprawnym prowadzi z kolei do konkurencji obu roślin o wodę, światło oraz mikro- i makroelementy zawarte w glebie. Występowanie chwastów powoduje dłuższy i trudniejszy zbiór plonów. Bardzo ważnym elementem skutecznej ochrony zbóż przed chorobami i chwastami jest prawidłowy dobór preparatu, jego dawki, a także terminu wykonania zabiegu.

Poprzez wprowadzenie w strukturę cieczy jonowej anionu o właściwościach chwastobójczych otrzymuje się herbicydowe ciecze jonowe (ang. *herbicidal ionic liquids*), które po raz pierwszy zostały opisane w 2011 r. [5]. Dzięki temu, że wykazują one aktywność w stosunku do roślin mogą przyczyniać się do poprawy zarówno wielkości, jak i jakości plonów, poprzez wyeliminowanie niepożądanych gatunków roślin. Ważnym aspektem jest także to, że są to związki nietotne, wskutek czego nie wykazują negatywnego wpływu na sąsiadujące rośliny, a także ograniczeniu ulega zagrożenie dla operatora wykonującego zabiegi. Nowatorskim pomysłem okazały się również dwufunkcyjne ciecze jonowe, gdzie źródłem kationu był tebukonazol lub propikonazol jako związki o właściwościach grzybobójczych, natomiast źródłem anionu były popularne herbicydy takie jak kwas 4-chloro-2-metylofenoksyoctowy (MCPA), kwas 2-(4-chloro-2-metylofenoksy)propionianowy (MCP), kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) oraz kwas 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowy (Dikamba) [6].

¹ Adres do korespondencji: Agnieszka Biedziak, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska, e-mail: agnieszka.l.biedziak@doctorate.put.poznan.pl

Do przeprowadzenia syntez wytypowano difenokonazol, który należy do związków chemicznych z grupy triazoli. Czwartorzędowe sole triazolowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na niską cenę i unikalne właściwości bakterio- i grzybobójcze. Difenokonazol jest ciałem stałym o żółto-brązowej barwie, a jego temperatura topnienia wynosi 78–79°C. Związek ten wykazuje aktywność biologiczną na patogeny, wnika do tkanek roślinnych i jest w nich rozprzestrzeniany.

Synteza nowych fungicydowych cieczy jonowych polegała na reakcji protonowania difenokonazolu wybranymi kwasami organicznymi oraz nieorganicznymi. Do reakcji użyto następujące kwasy: kwas chlorowodorowy, kwas azotowy(V), kwas siarkowy(VI), kwas tetrafluoroborowy, kwas winowy, kwas salicylowy, kwas szczawiowy, kwas dichlorooctowy oraz kwas cytrynowy. Schemat syntezy przedstawiono na rysunku 1.



A: NO₃⁻; Cl⁻; HSO₄⁻; H₂PO₄⁻; BF₄⁻; wodorowinian; salicylan; wodoroszczawian; dichlorooctan; diwodorocytrynian

Rys. 1. Schemat syntezy otrzymywania protonowych soli difenokonazolu

W toku badań otrzymano dziewięć protonowych soli difenokonazolu z wysokimi wydajnościami. Struktury otrzymanych związków potwierdzono za pomocą widm protonowego i węglowego magnetycznego rezonansu jądrowego. Zbadano temperatury topnienia otrzymanych związków, a także wykonano szereg badań mających na celu określenie wybranych właściwości fizykochemicznych otrzymanych czwartorzędowych soli difenokonazolu. Wybrane związki poddano badaniom mającym na celu określenie aktywności biologicznej. Syntezowane sole są dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, jednak nie rozpuszczają się w wodzie. Stopień zahamowania wzrostu grzybni zależał od zastosowanego preparatu, jego stężenia, jak również od gatunku grzyba.

LITERATURA

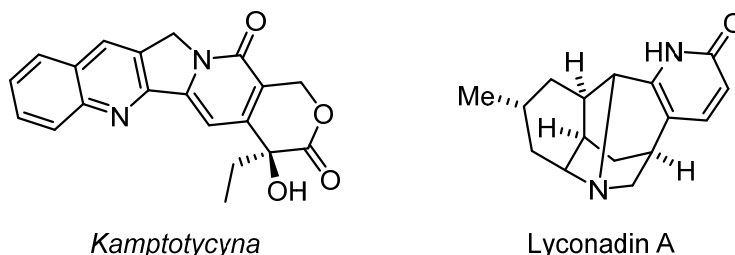
- [1] Wassercheid P., Keim W. Ionic Liquids-New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Ange. Chem.* 39, (2000), 3772–3789.
- [2] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids “in a nutshell” (history, properties and development). *CHEMIK* 9, (2016), 471–480.
- [3] Hough W.L., Śmiglak M., Rodriguez H., Swatloski R.P., Spear S.K., Daly D.T., Pernak J., Grisel J. E., Carliss R.D., Soutullo M.D., Davis J.H., Rogers R.D. The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients. *New J. Chem.* 31, (2007), 1429–1436.
- [4] Praczyk T., Skrzypczak G. *Herbicydy*. Poznań: Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, (2004).
- [5] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67, (2011), 4838–4844.
- [6] Pernak J., Markiewicz B., Zgoła-Grześkowiak A., Chrzanowski Ł., Gwiazdowski R., Marcinkowska K., Praczyk T. Ionic liquids with dual pesticidal function. *RSC Adv.* 4, (2014), 39751–39754.

SYNTEZA I REAKTYWNOŚĆ ARYLOWO-BENZYLOWYCH POCHODNYCH DIHYDROPIRYDYN-2-ONU(TIONU) O POTENCJALNEJ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

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

Wprowadzanie grup arylowych oraz benzytowych do związków organicznych, a zwłaszcza heterocyklicznych stanowi przedmiot badań wielu naukowców, po stwierdzeniu, że stopień aktywności biologicznej jest zależny od obecności tych podstawników w cząsteczce.

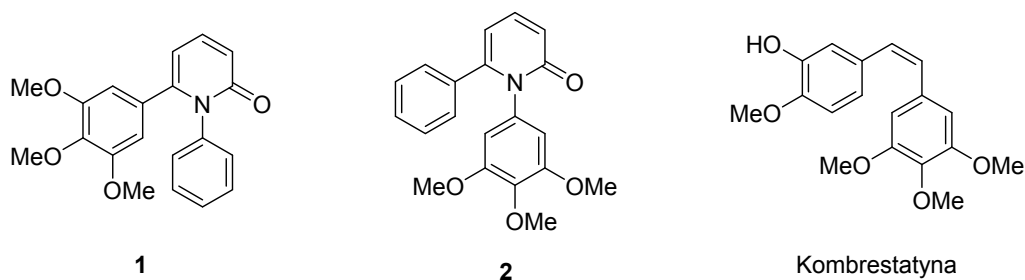
Substancje zawierające układ 2-pirydonu (pirydyn-2-onu) są uważane za jedne z najbardziej obiecujących środków przeciwnowotworowych ostatnich lat [1]. Ponadto struktura 2-pirydonu występuje jako podstawowy segment wielu naturalnych związków przeciwnowotworowych, takich jak Kamptotycyna (wyizolowana z kory i łądygi *Camptotheca acuminata*, drzewa występującego w Chinach) [2]. Innym przykładem jest alkaloid *Lyconadin A* wyizolowany z widłaka jałowcowatego, który wykazuje cytotoksyczność wobec komórek raka nabłonka [3].



Rys. 1. Naturalne pochodne 2-pirydonów, wykazujące aktywność przeciwnowotworową

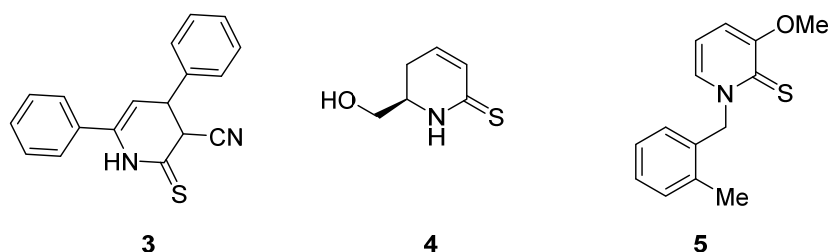
Układ 2-pirydonu bardzo często obecny jest w środkach wykazujących aktywność biologiczną. Dlatego jest on dobrym prekursorem w syntezie środków leczniczych takich jak: cyklopiroks (przeciwzapalne, przeciwbakteryjne), perampanel (przeciwepileptyczne) czy milrinon (pobudzający czynność serca) [5] i wielu innych. Związki numer (1) i (2), uznawane za analogi kombrestatyny (posiadającej aktywność przeciwnowotworową wobec różnych linii ludzkich komórek rakowych [5]), wykazują aktywność przeciwnowotworową wobec raka jajnika oraz wątroby.

¹ Adres do korespondencji: Aleksandra Borzyszkowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: Aleksandra.Borzyszkowska@zut.edu.pl



Rys. 2. Związki wykazujące aktywność przeciwnowotworową

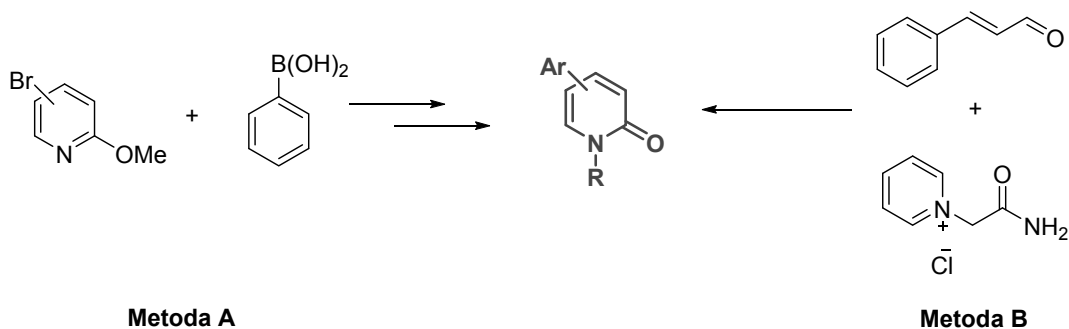
Również siarkowe analogi 2-pirydonów oraz dihydropirydyn-2-onów posiadają silną aktywność biologiczną, na przykład związek (**3**) wykazuje właściwości wspomagające układ sercowo-naczyniowy [6], natomiast (**4**) podczas badań na myszach powodował zahamowanie przerzutów nowotworu płuc, a związek (**5**) wykazuje aktywność wobec nowotworu prostaty [6].



Rys. 3. Siarkowe analogi 2-pirydonu, wykazujące aktywność biologiczną

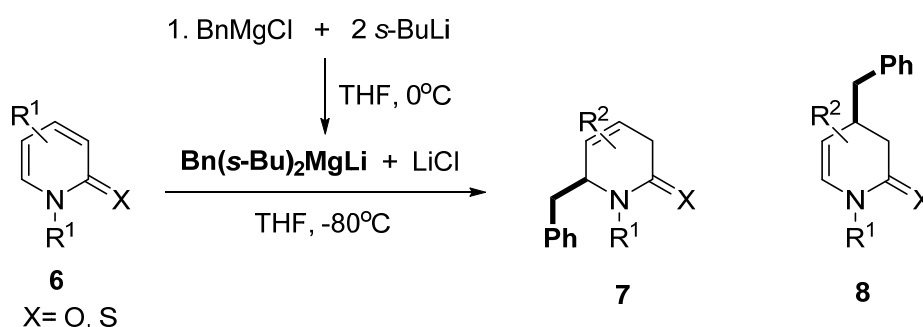
W niniejszym komunikacie przedstawiono wyniki arylowania i benzylowania 2-pirydonów i ich siarkowych analogów oraz omówiono dalszą funkcjonalizację i reaktywność pochodnej dihydropirydyn-2-onu.

Otrzymywanie wyjściowych arylowych pochodnych 2-pirydonów przeprowadzono dwoma sposobami (schemat 1). Pierwszy sposób obejmował arylowanie heterocyklicznych halogenowych 2-metoksyperydyn jako prekursorów, a drugi cyklizację związków acyklicznych. Pierwszą metodą arylowania halogenopochodnych 2-metoksyperydyn przeprowadzono poprzez reakcję Suzuki, czyli katalizowaną związkami palladu reakcję sprzężenia krzyżowego pomiędzy związkiem aryloboronowym oraz halogenkiem (metoda A). Po reakcji sprzężenia aryłowe pochodne 2-metoksyperydyny przekształcono w aryłowe pochodne 2-pirydonu. W taki sposób otrzymano 3- oraz 5-arylową pochodną. Drugą metodą otrzymano 4-arylo-2-pirydon poprzez reakcję aldehydu cynamonowego i soli pirydynowej (metoda B).



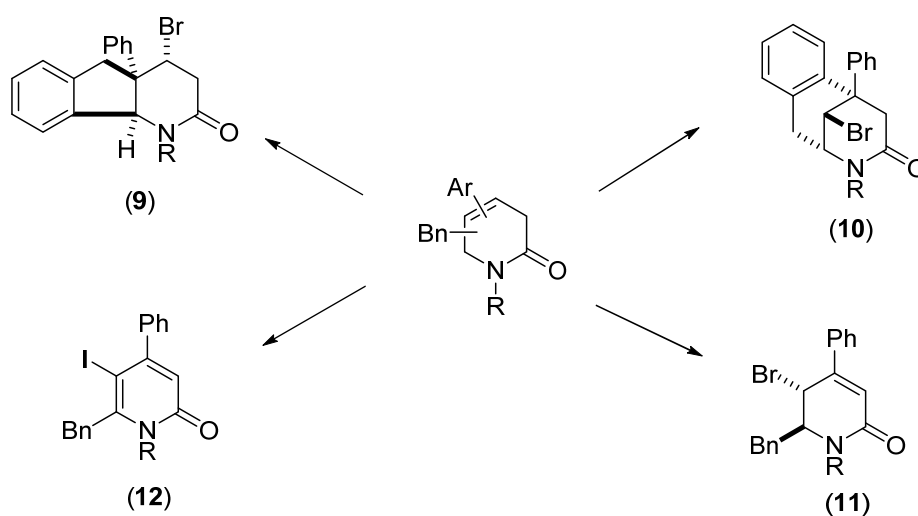
Schemat 1. Metody otrzymywania arylowych pochodnych 2-pirydonu

Benzylowanie czyli wprowadzanie grupy benzylovej do 2-pirydonu przeprowadzono w wyniku addycji nukleofilowej kompleksu magnezowego $\text{BN}(\text{s-Bu})_2\text{MgLi}$, wygenerowanego *in situ* z benzylovego związku Grignarda oraz ze związku litoorganicznego – *sec*-BuLi, (metodą opisaną wcześniej (schemat 2) (7). Reakcja ta jest regioselektywna, w której położenie wprowadzonej grupy benzylovej zależy od obecności i rodzaju podstawnika przy atomie azotu. W przypadku N-alkilowych pochodnych 2-pirydonów zastosowanie magnezianów benzylovech prowadzi do otrzymania adduktów C-4 i C-6, przy czym izomer C-6 (7) powstaje w przewadze. Natomiast, gdy 2-pirydon nie posiada podstawnika przy atomie azotu, otrzymuje się jedynie addukt C-4 (8) [7]. Warto nadmienić, iż niektóre z otrzymanych 4-benzylo podstawionych 3,4-dihydropirydonów wykazały działanie przeciw-nowotworowe.



Schemat 2. Addycja $\text{BN}(\text{s-Bu})_2\text{MgLi}$ do 2-pirydonów.

W kolejnym kroku podjęto próby funkcjonalizacji otrzymanych arylo/benzylovech pochodnych dihydropirydyn-2-onów. Przeprowadzono reakcje z odczynnikami bromującymi oraz jodującymi otrzymując różnorodne pod względem budowy produkty, takie jak indenoheksahydropirydyna (9), benzomorfan (10), 5,6-dihydropirydyn-2-on (11), 5-jodopirydyn-2-on (12) (schemat 3). W komunikacie zostanie omówiony przebieg tych reakcji.



Schemat 3. Różne produkty otrzymane poprzez funkcjonalizację pochodnych dihydropirydyn-2-onu

LITERATURA

- [1] Torres M., Gil S., Parra M. New synthetic methods to 2-pyridone ring. *Curr. Med. Chem.* 9, (2005), 1757–1779.
- [2] Taijie C., Yu L., Youhong H., Bo Y., Wei L. Synthesis and biological evaluation of novel 1,6-diaryl pyridine-2(1H)-one analogs. *Eur. J. Med. Chem.* 64, (2013), 613–620.
- [3] Nishimura T., Unni A.K., Yokoshima S., Fukuyama T. Concise Total Synthesis of (+)-Lyconadin A. *J. Am. Chem. Soc.* 133, (2011), 418–419.
- [4] Nakatani A., Hirano K., Satoh T., Miura M. *J. Org. Chem.* 79, (2014), 1377–1385.
- [5] Krauze A.A., Vitolina R.O., Zarin'sh G.V., Pelcher Yu. E., Kalme Z A., Kimenis A.A., Dubur G.Ya. Synthesis and cardiovascular activity of substituted 3-cyano-3,4-dihydropyridine-2-thiones and 3-cyanopyridine-2-thiones. *Pharm. Chem. J.* 19, (1985), 313–318.
- [6] Patil V., Sodji Q.H., Kornacki J.R., Mrksich M., Oyelere A.K. 3-Hydroxypyridin-2-thione as Novel Zinc Binding Group for Selective Histone Deacetylase Inhibition. *J. Med. Chem.* 53, (2013), 3492–3506.
- [7] Sośnicki J.G., Idzik T., Borzyszkowska A., Wróblewski E., Maciejewska G., Struk Ł. Addition of novel benzylmagnesium „ate” complexes of BnR_2MgLi type to 2-(thio)Pyridones and related compounds. *Tetrahedron* 73, (2017), 481–493.

SKŁAD MINERALNY TŁUSZCZU EMU (*DROMAIUS NOVAEHOLLANDIAE*) W ZALEŻNOŚCI OD JEGO RODZAJU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt, Zakład Hodowli Ptaków Użytkowych i Ozdobnych

W wielu krajach świata olej otrzymywany z tłuszczu emu cieszy się dużym zainteresowaniem naukowców, technologów i konsumentów. Stosowany jest głównie w produkcji kosmetyków i farmaceutyków, z których wiele zostało opatentowanych [1, 2, 3, 4, 5]. Ich skuteczność dowiedziono w wielu przypadkach chorobowych [6], a w szczególności w schorzeniach związanych ze skórą [7, 8, 9, 10], gdzie zawartość składników mineralnych jest istotna w jej leczeniu. Mając powyższe na względzie przeprowadzono badania, których celem było określenie zawartości wybranych składników mineralnych w tłuszczu emu w zależności od jego rodzaju.

Materiał badawczy stanowiło 6 dorosłych (15-letnich) samców emu, po zakończonym okresie użytkowania reprodukcyjnego. Do analiz pobrano tłuszcz sadełkowy i tłuszcz podskórny z okolicy grzbietu. Zawartość wybranych pierwiastków w tłuszczu oznaczono techniką spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie argonowej (ICP OES).

Spośród analizowanych pierwiastków (tab. 1) w największej ilości w badanych rodzajach tkanki tłuszczowej występował potas (średnio 127,45 mg/kg). Jego większe stężenie (144,35 mg/kg), tak jak w przypadku fosforu (117,08 mg/kg) i wapnia (18,24 mg/kg), odnotowano w tłuszczu podskórnym. Zawartość pozostałych makroelementów była zbliżona, a ich średnia ilości w obydwóch rodzajach tłuszczu wynosiła dla sodu i magnezu kolejno 30,44 i 6,70 mg/kg.

Tabela 1. Zawartość makroelementów [mg/kg] w tłuszczu emu ($\bar{x} \pm SD$)

Makroelementy	Tłuszcz		
	podskórny	sadełkowy	ogółem
K	144,35 ^a ±29,65	110,56 ^a ±11,74	127,45 ±27,81
P	117,08 ^a ±30,02	85,63 ^a ±3,72	101,35 ±26,19
Na	40,16 ±22,11	20,73 ±10,03	30,44 ±19,26
Mg	7,57 ±2,08	5,84 ±0,73	6,70 ±1,74
Ca	18,24 ^A ±2,52	11,24 ^A ±1,76	14,74 ±4,20

Różnice istotne statystycznie między kolumnami oznaczono tymi samymi literami (a – $P \leq 0.05$).

W grupie mikroelementów (tab. 2) poza cynkiem i selenem, których ilość wahała się od 1.28 i 0.12 mg/kg w tłuszczu podskórnym do 0.96 mg/kg i 0.09 mg/kg w tłuszczu sadełkowym, nie stwierdzono istotnych różnic. W obydwóch rodzajach tłuszczu w największej ilości występował krzem (średnio 73.06 mg/kg), a następnie żelazo (średnio 3.05 mg/kg). Pozostałe mikroelementy stanowiły niewielki udział w badanych rodzajach tłuszczu.

Tabela 2. Zawartość mikroelementów [mg/kg] w tłuszczu emu ($\bar{x} \pm SD$)

Mikroelementy	Tłuszcz		
	podskórny	sadełkowy	ogółem
Si	76,56 ±10,54	69,61 ±10,98	73,06 ±10,88
Fe	3,71 ±1,30	2,39 ±0,73	3,05 ±1,22
Zn	1,28 ^a ±0,27	0,96 ^a ±0,18	1,12 ±0,27
Pb	0,19 ±0,04	0,20 ±0,02	0,20 ±0,03
Cu	0,12 ±0,10	0,10 ±0,06	0,11 ±0,08
Se	0,115 ^a ±0,009	0,88 ^a ±0,021	0,102 ±0,021
Ba	0,048 ±0,015	0,047 ±0,018	0,047 ±0,016
Cr	0,045 ±0,012	0,045 ±0,010	0,045 ±0,011
Cd	0,021 ±0,005	0,022 ±0,004	0,022 ±0,004
Sr	0,021 ±0,005	0,016 ±0,005	0,017 ±0,005
Mn	0,005 ±0,001	0,004 ±0,001	0,005 ±0,001

Różnice istotne statystycznie między kolumnami oznaczono tymi samymi literami (a – $P \leq 0.05$).

Podsumowując, analizowane tkanki różniły się istotnie składem potasu, fosforu, wapnia, cynku i selenu. Uzyskane wyniki wskazują na bogatszy skład mineralny tłuszczu podskórnego emu i dlatego sugerowałyby się jego wykorzystywanie do produkcji oleju z emu.

LITERATURA

- [1] Holick M.F. Use of emu oil for stimulating skin and hair growth. Google Patents, (1999).
- [2] Nelson A.H. Administering progesterone using EMU oil. Google Patents, (2001).
- [3] Van Engelen H.W., Van Engelen P.A. Topic dermal anaesthetic. Google Patents, (2002).
- [4] Farmers S. Use of emu oil and its various fractions as a carrier for antifungal, antibacterial, and antiviral medications and preparations. Google Patents, (2003).
- [5] Pearson M., Barr T.L. EMU oil-based formulations for use as an analgesic, anesthetic and anti-pruritic. Google Patents, (2003).
- [6] Jeengar M.K., Kumar P.S., Thummuri D., Shrivastava S., Guntuku L., Sistla R., Naidu V.G.M. Review on emu products for use as complementary and alternative medicine. *Nutrition* 31, (2015), 21–27.
- [7] Zemstoy A., Gaddis M., Montalvo-Lugo V.M. Moisturizing and cosmetic properties of emu oil: A pilot double blind study. *Aust. J. Dermatol.* 37, (1996), 159–162.
- [8] Politis M.J., Dmytrowich A. Promotion of second intention wound healing by emu oil lotion: Comparative results with furasin, polysporin, and cortisone. *Plast. Reconstr. Surg.* 102, (1998), 2404–2407.
- [9] Lagniel C., Torres A.M. Consequences of burn injuries treatment with 100% pure EMU oil. *Burns* 33, (2007), S148.
- [10] Akram M., Naqvi S.B.S., Khan A. Desing and development of insulin emulgel formulation for transdermal drug delivery and its evaluation. *Pak. J. Pharm. Sci.* 26, (2013), 323–332.

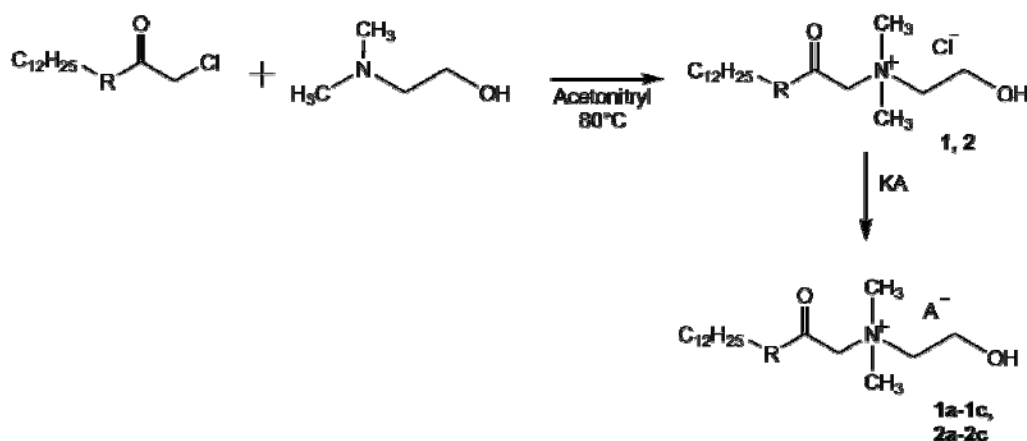
HERBICYDOWE CIECZE JONOWE ZAWIERAJĄCE GRUPĘ ESTROWĄ LUB AMIDOWĄ

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej

Ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids*) to sole o temperaturze topnienia znajdującej się poniżej punktu 100°C w warunkach normalnych oraz złożone wyłącznie z jonów [1, 2]. Ciecze jonowe z kationami posiadającymi ugrupowanie estrowe w swojej strukturze odznaczają się wyższą biodegradowalnością, niż analogi pozbawione tej grupy, zmniejszoną cytotoksycznością oraz zwiększoną aktywnością biologiczną [4]. Ponadto ciecze jonowe z kationami posiadającymi grupę amidową wykazują wysoką stabilność termiczną [5].

Herbicydowe ciecze jonowe (z ang. *herbicide ionic liquids*) są definiowane jako sole organiczne, w których skład wchodzi anion o działaniu herbicydowym. Herbicydowe ciecze jonowe należą do cieczy jonowych trzeciej generacji, czyli syntetyzowanych pod kątem właściwości biologicznych o określonych właściwościach fizycznych oraz chemicznych [6]. Po raz pierwszy opublikowane zostały w 2011 r. [7].

Celem pracy była synteza nowych, herbicydowych cieczy jonowych, zbadanie ich właściwości fizykochemicznych oraz określenie aktywności biologicznej. Struktura otrzymanych cieczy jonowych opierała się na kationach będącymi czwartorzędową pochodną deanolu zawierającą grupy estrowe lub amidowe oraz anionach pochodzących od kwasu 4-chloro-2-metylofenoksyoctowego (MCPA), 3,6-dichloro-2-metoksybenzoowego (Dikamba) oraz 3,6-dichloropikolinowego (Chlopyralid).



Rys. 1. Synteza herbicydowych cieczy jonowych

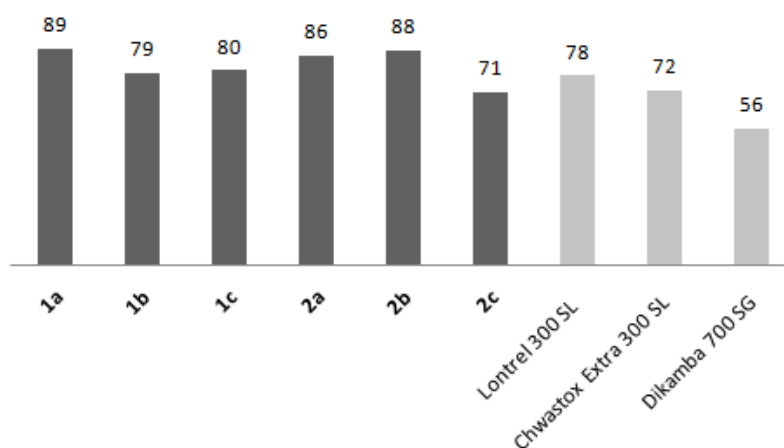
W celu otrzymania prekursorów cieczy jonowych zastosowano reakcję Menshutkina, polegającą na czwartorzędowaniu dimetylo(2-hydroksyetylo)aminy (deanol) odpowiednim czyn-

nikiem czwartorzędowym. Ich rolę pełniły pochodne estrowe oraz amidowe kwasu chloro-octowego. Następnie przeprowadzono reakcję wymiany pomiędzy solą potasową odpowiedniego kwasu herbicydowego, a czwartorzędowymi chlorkami amoniowymi (**1**, **2**). Otrzymano trzy ciecze jonowe z grupą estrową, z pośród których 2 były żółto-białymi maziemi (**1a**, **1c**), a jeden żółtym ciałem stałym (**1b**). W przypadku soli z kationem o ugrupowaniu amidowym otrzymano trzy związki, które były cieczami o pomarańczowym zabarwieniu, łatwo ulegającymi krystalizacji. Wszystkie z otrzymanych sześciu związków były cieczami jonowymi. Największą wartością temperatury topnienia (T_m) charakteryzowała się sól **1b**. Związki zawierające ugrupowanie amidowe posiadały najniższe temperatury topnienia, które w przypadku związków **2a** i **2b** znajdowały się w przedziale 48–50°C. Wszystkie związki otrzymano z wysoką wydajnością w zakresie od 86 do 99%.

Tabela 1. Otrzymane czwartorzędowe chlorki amoniowe oraz ciecze jonowe z anionami herbicydowymi

Związek	Anion	R	Wydajność, (%)	Postać	T_m
1	Cl	O	75	ciało stałe	78–80
2	Cl	NH	44	ciało stałe	206–207
1a	MCPA	O	95	maź	–
1b	Dikamba	O	94	ciało stałe	94–96
1c	Chlopyralid	O	96	maź	–
2a	MCPA	NH	86	ciało stałe	48–50
2b	Dikamba	NH	99	ciało stałe	48–50
2c	Chlopyralid	NH	94	ciało stałe	59–61

Wysoką aktywność chwastobójczą względem chabra bławatka wykazały wszystkie zsyntetyzowane ciecze jonowe. Ponadto charakteryzowały się aktywnością herbicydową lepszą od komercyjnie dostępnych środków. Najbardziej skuteczną herbicydową cieczą jonową był związek **1a**, który wykazał redukcję świeżej masy u chabra bławatka rzędu 89%.



Rys. 2. Redukcja świeżej masy (%) chabra bławatka

LITERATURA

- [1] Pernak J., Rzemieniecki T., Materna K. Ionic liquids "in a nutshell" (history, properties and development). *Chemik* 70, (2007), 471–480.
- [2] Marsh K., Boxall J., Lichtenthaler R. Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review. *Fluid Phase Equilib.* 219, (2004), 93–98.
- [3] Chauhan V., Kamboj R., Singh Rana S.P., Kaur T., Kaur G., Singh S., Kang T.S. Aggregation behavior of non-cytotoxic ester functionalized morpholinium based ionic liquids in aqueous media. *J. Coll. Inter. Sci.* 446, (2015), 263–271.
- [4] Garcia M.T., Ribosa I., Perez L., Manresa A., Comelles F. Self-assembly and antimicrobial activity of long-chain amide-functionalized ionic liquids in aqueous solution. *Coll. Surf. B* 123, (2014), 318–325.
- [5] Pernak J., Niemczak M., Zakrocka K., Praczyk T. Herbicidal ionic liquid with dual-function. *Tetrahedron* 69, (2013), 8132–8136.
- [6] Pernak J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. Ionic liquids with herbicidal anions. *Tetrahedron* 67, (2011), 4838–4844.

BADANIA ILOŚCIOWE I JAKOŚCIOWE ZEOLITU HISIV 3000

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

W ostatnich latach naukowcy skupili swoją uwagę na różnego rodzaju metodach usuwania lotnych związków organicznych z atmosfery. Jedną z takich metod jest adsorpcja [1], która oprócz wysokiej efektywności, charakteryzuje się także możliwością odzysku lotnych związków organicznych. Jedną z najbardziej efektywnych i ekonomicznych metod ich usuwania z gazów odlotowych jest adsorpcja, połączona z odzyskiwaniem związku organicznego lub jego spalaniem.

Jako adsorbent stosowany jest powszechnie węgiel aktywny. Jest on adsorbentem stosunkowo tanim, lecz ma wiele wad jak na przykład zagrożenie pożarowe (niebezpieczeństwo zapłonu), zatykanie się porów, higroskopijność oraz problemy związane z regeneracją złoża. Z przyczyn tych w ostatnich latach duży wysiłek skierowany był na znalezieniu alternatywnych dla węgla aktywnego adsorbentów [2]. Wśród opcjonalnych adsorbentów dużym zainteresowaniem cieszą się adsorbenty zeolitowe [3–4]. Adsorbenty te okazały się być użyteczne do adsorpcji lotnych związków organicznych, gdyż są stabilne w podwyższonych temperaturach oraz zachowują dobre właściwości adsorpcyjne przy oczyszczaniu wilgotnych gazów. Ponadto są niepalne. Wśród adsorbentów zeolitowych na szczególną uwagę zasługują odaluminowane adsorbenty zeolitowe, do których zaliczamy HiSiv 3000 (UOP). Jest to adsorbent dostępny w ofercie handlowej firmy UOP.

Jest wiele artykułów opisujących zeolit HiSiv 3000 jako adsorbent różnych związków w tym lotnych związków organicznych, brak jest jednak opisu samego adsorbentu.

HiSiv 3000 to sita molekularne o strukturach typu MFI, pozbawiony jest on zasadniczo w strukturze grup aluminiowych poprzez dealuminację oznacza to, że stosunek krzemu do atomów glinu wynosi przynajmniej około 100 : 1, natomiast stosunek dwutlenku krzemu do grup aluminiowych wynosi przynajmniej 200 : 1.

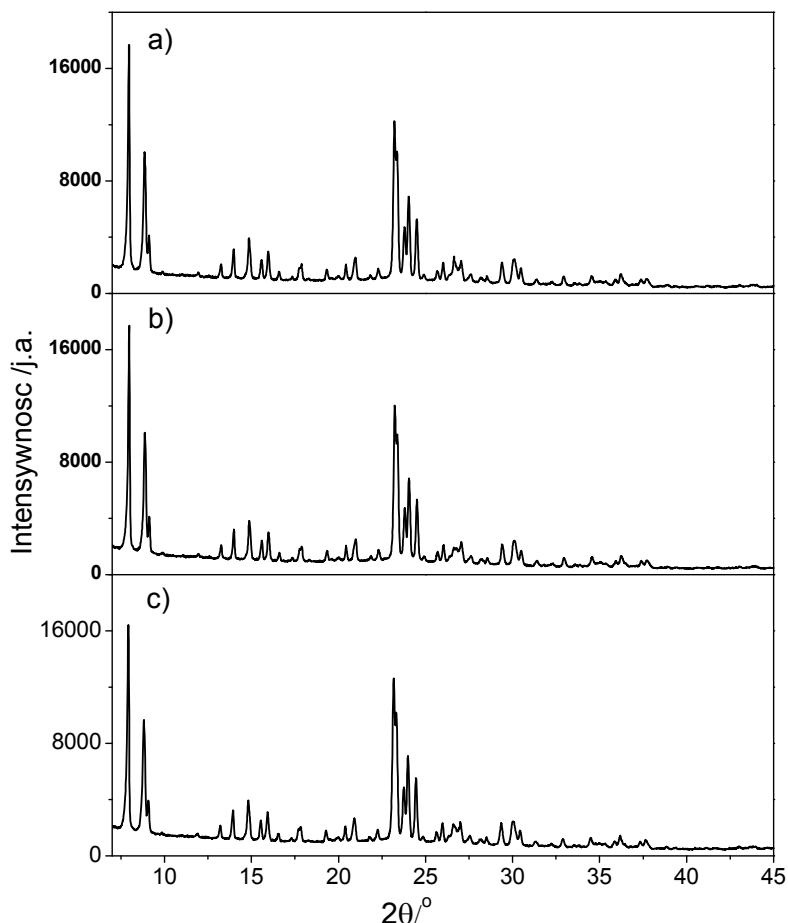
W pracy przedstawiono wyniki badań obejmujących określenie składu fazowego zeolitu HiSiv 3000 metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz ilościowe oznaczenie składu fazowego wykorzystując metodę energodispersyjnej fluorescencji rentgenowskiej (XRF).

Badania składu fazowego przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru do preparatów proszkowych Empyrean II (PANalytical, Holandia). Widma dyfrakcyjne rejestrowano w zakresie 2θ od 7 do 100°.

Na rysunku 1 zestawiono fragmenty dyfraktogramów zeolitu HiSiv 3000 – a) próbka surowa, b) próbka suszona w temp. 250°C, c) próbka suszona w temp. 500°C.

¹ Adres do korespondencji: Alicja Dzienisz, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.dzienisz@wp.pl

Otrzymane wyniki badań metodą XRD pozwoliły stwierdzić, że skład fazowy badanej próbki po kolejnych etapach suszenia nie uległ zmianie, a dominującą fazę stanowi tlenek krzemu IV.



Rys. 1. Zestawienie fragmentów dyfraktogramów zeolitu HiSiv 3000 a) próbka surowa, b) próbka suszona w temp. 250°C, c) próbka suszona w temp. 500°C

Badanie ilościowej zawartości pierwiastków wykonano za pomocą fluorescencyjnego spektrometru rentgenowskiego z dyspersją energii Epsilon 3 – PANalytical.

Badana próbka była próbką surową, pozyskaną bezpośrednio z opakowania, która została utarta w moździerzu agatowym.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy XRF. Zeolit HiSiv 3000 składa się przede wszystkim z tlenku krzemu IV co potwierdziły również badania wykonane metodą XRD.

Tabela 1. Skład chemiczny zeolitu HiSiv 3000

Zeolit	Skład chemiczny, [%]														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO	ZrO ₂	CuO	V ₂ O ₅	
HiSiv 3000	72,8	0,62	15,0	4,8	3,1	2,0	0,82	0,45	0,25	0,045	0,029	0,027	0,020	0,013	

LITERATURA

- [1] Serrano D.P., Calleja G., Botas J.A., Gutierrez F.J. *Ind. Engine. Chem. Res.* 43, 2004, 7010–7018.
- [2] Jacob P., Tondeur D. *Sep. Sci. Technol.* 15(8), 1980, 1563–1577.
- [3] Manjare S.D., Ghoshal A.K. *Sep. Purif. Technol.* 2006, Vol. 51, 118–125.
- [4] Chandak M.V., Lin Y.S. *Environ. Technol.* Vol. 19, 1998, 941–948.

*Agnieszka FISZKA-BORZYSZKOWSKA¹, Patrycja WILCZEWSKA,
Aleksandra PIECZYŃSKA, Ewa Maria SIEDLECKA*

WPŁYW SPOSOBU SYNTEZY MWCNTs-TiO₂ NA AKTYWNOŚĆ FOTOKATALITYCZNA OTRZYMANYCH NANOKOMPOZYTÓW

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii

Fotokataliza jest zaawansowanym procesem utleniania wykorzystywanym do usuwania mikrozanieczyszczeń oraz drobnoustrojów chorobotwórczych. Jest pomocna w obróbce wstępnej wód zawierających niebezpieczne zanieczyszczenia w tym zanieczyszczenia trudno biodegradowalne. Obróbka ta ma na celu zwiększenie ich podatności na rozkład biologiczny lub ich mineralizację [1]. Główną barierą dla szerokiego zastosowania fotokatalizy jest powolna kinetyka reakcji, która jest spowodowana niską aktywnością fotokatalityczną półprzewodników oraz brakiem absorpcji światła widzialnego [2]. Aktualne badania koncentrują się na zwiększeniu kinetyki reakcji fotokatalitycznej oraz rozszerzeniu zakresu promieniowania, w którym półprzewodniki wykazują fotoaktywność. Fotokatalizator powinien charakteryzować się wysoką wydajnością fotogenerowania par elektron-dziura (e^-/h^+) pod wpływem promieniowania słonecznego, fotostabilnością, zdolnością do adsorpcji zanieczyszczeń, niską ceną, a także małą toksycznością [3].

Najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, że modyfikacja ditlenku tytanu TiO₂ wielościenneymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs) umożliwia spowolnienie procesu rekombinacji par e^-/h^+ oraz zwiększa aktywność w zakresie światła widzialnego. Ponadto duża powierzchnia właściwa MWCNTs poprawia właściwości sorpcyjne fotokatalizatora [4]. Efektywność degradacji zanieczyszczeń zależy od struktury i właściwości optycznych fotokatalizatorów [5]. Z tego powodu ważny jest wybór odpowiedniej metody otrzymywania nanokompozytu.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie nowego rodzaju nanokompozytów TiO₂ modyfikowanego wielościenneymi nanorurkami węglowymi (MWCNTs) o wysokiej aktywności fotokatalitycznej w usuwaniu fenolu oraz cyklofosfamidu (CF). Określono wpływ parametrów syntezy, takich jak zawartość procentową MWCNTs w nanokompozycie, rozmiar MWCNTs i ilość grup funkcyjnych na ich powierzchni oraz rodzaj zastosowanego prekursora TiO₂ na ich efektywność w usuwaniu mikrozanieczyszczeń zawartych w fazie wodnej.

Badania przeprowadzono przy użyciu średniociśnieniowej lampy rtęciowej o maksimum promieniowania z zakresu światła ultrafioletowego A. Aktywność fotokatalityczną nanokompozytów oceniono na podstawie kinetyki rozkładu zanieczyszczenia modelowego – fenolu oraz przedstawiciela cytostatyków – cyklofosfamidu. Stężenie fenolu oznaczono metodą kolorymetryczną (z wykorzystaniem diazo-p-nitroaniliny) przy użyciu spektrofotometru UV-Vis ($\lambda = 480$ nm), natomiast stężenie CF oznaczono za pomocą HPLC z detektorem UV (Perkin Elmer Series 200) wyposażonego w kolumnę Phenomenex Kinetex kolumnę C-18 (150 × 4,6 mm, 2,6 μ m).

¹ Adres do korespondencji: Agnieszka Fiszka Borzyszkowska, Uniwersytet Gdański, Wydział ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk Polska, e-mail: agnieszka.fiszka@phdstud.ug.edu.pl.

W pierwszym etapie pracy określono optymalną zawartość domieszki MWCNTs w MWCNTs-TiO₂. Spreparowano katalizatory o zawartości domieszki w zakresie od 0 do 5 wt%. Najlepszą efektywność degradacji zanieczyszczeń modelowych zaobserwowano dla kompozytu MWCNTs-TiO₂ o 2,5% MWCNTs. Następnie określono wpływ zastosowanego prekursora TiO₂ *tert*-butanolan tytanu (IV) – TBOT oraz tetraizopropanolan tytanu (IV) – TTiP, oraz kwasu na fotokatalityczne utlenianie. Wyższą aktywnością fotokatalityczną charakteryzowały się fotokatalizatory o 2,5% zawartości MWCNTs, gdy zastosowano TBOT oraz kwas azotowy do syntezy. W końcowym etapie badań określono wpływ rozmiaru i zawartości grup karboksylowych w MWCNTs. Najlepszą aktywnością charakteryzowały się fotokatalizatory domieszkowane MWCNTs o małej średnicy zewnętrznej (8–15 nm) i większej długości (10–50 μm) oraz o zawartości grup karboksylowych 2,56%.

WNIOSKI

Modyfikacja TiO₂ MWCNTs pozwala na otrzymanie fotokatalizatorów o wyższej aktywności fotokatalitycznej w usuwaniu trudno biodegradowalnych mikrozanieczyszczeń takich jak CF. Najlepsze rezultaty uzyskano w nanokompozycie MWCNTs–TiO₂, gdy zawartość nanorurek wynosiła 2,5%. Aktywność tych fotokatalizatorów zależy zarówno od średnicy zewnętrznej, długości MWCNTs, jak i ilości grup karboksylowych znajdujących się na ich powierzchni. Najefektywniejszy fotokatalizator w usuwaniu CF otrzymano dla względnie długich i o małej średnicy MWCNTs z zawartością grup karboksylowych wynoszącą 2,56%. TBOT okazał się być lepszym prekursorem TiO₂ w 10% kwasie azotowym niż TTIP w syntezie nanokompozytów MWCNTs/TiO₂.

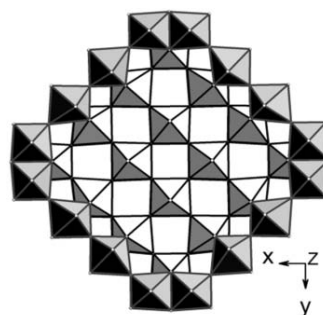
LITERATURA

- [1] Gar Alalm M., Tawfik A., Ookawar S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *J. Environ. Chem. Engine.* 4(2), (2016), 1929–1937.
- [2] Di Paola A., García-López E., Marci G., Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* 211–212, (2012), 3– 29.
- [3] Yen C.-Y., Lin Y.-FG., Hung C.-H., Tseng Y.-H., Chi C., Chang M., Shao H. The effects of synthesis procedures on the morphology and photocatalytic activity of multi-walled carbon nanotubes/TiO₂ nanocomposites. *Nanotechnology* 19, (2008), 045604.
- [4] Lam S., Sin J., Zuhairi Abdullah A., Mohamed A. Photocatalytic TiO₂/Carbon Nanotube Nanocomposites for Environmental Applications: An Overview and Recent Developments. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 22, (2014), 471–509.
- [5] Guo M.Y., Liu F., Leung Y.H., Ching Ng A.M., Djuricic A.B., Chan W.K. TiO₂ carbon nanotube composites for visible photocatalysts – Influence of TiO₂ crystal structure. *Curr. Appl. Phys.* 13, (2013), 1280–1287.

BADANIA ROZSZERZALNOŚCI TERMICZNEJ $AiVO_4$ I $\alpha-Al_2O_3$

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

Badania prowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej nad trójskładnikowymi układami tlenków metali $Fe_2O_3-V_2O_5-WO_3$ oraz $Al_2O_3-V_2O_5-WO_3$ wykazały, że z zaangażowaniem wszystkich składników tworzą się w nich fazy typu $M_8V_{10}W_{16}O_{85}$ ($M = Fe, Al$). Fazy te są izostrukturalne z odmianą $M-Nb_2O_5$, krystalizują w układzie tetragonalnym i posiadają strukturę blokową (rys. 1) [1, 2].



Rys. 1. Struktura typu $M-Nb_2O_5$ [1, 2]

Na fazy o tej strukturze zwrócono uwagę w związku z poszukiwaniem nowych materiałów do produkcji elektrod w akumulatorach litowych. Materiały elektrodowe powinny bowiem zawierać w sieci krystalicznej wolne przestrzenie, przez które będzie odbywała się swobodna dyfuzja litu podczas ładowania i rozładowywania akumulatora. Dodatkowo zawierać powinny jony, które łatwo ulegają procesom redukcji i utlenienia podczas interkalacji i deinterkalacji litu w sieci krystalicznej matrycy. Fazy o strukturze blokowej spełniają powyższe warunki, zatem mogą stanowić alternatywę dla obecnie stosowanych materiałów elektrodowych o strukturze warstwowej ($LiCoO_2$) czy tunelowej ($LiFePO_4$) [3].

W trakcie ładowania i rozładowywania akumulatorów wydziela się ciepło, które w niektórych przypadkach może prowadzić do ich zapalenia się a nawet eksplozji. Według danych dostępnych w literaturze [4] od 2005 roku w transporcie powietrznym miało miejsce, co najmniej dziewięć pożarów spowodowanych przez baterie litowo-jonowe. Z tego względu wydaje się być uzasadnione badanie wpływu zmiany temperatury na właściwości materiałów elektrodowych służących do produkcji akumulatorów litowych. Rozszerzalność termiczna jest właściwością fizyczną polegającą na zmianie wymiarów liniowych i objętości badanych materiałów wraz ze wzrostem temperatury [5–8]. Wiedza na temat rozszerzalności termicznej

materiałów elektrodowych może przyczynić się do zapobiegania potencjalnym uszkodzeniom akumulatorów litowych.

Z drugiej strony ekspansja termiczna sieci krystalicznej faz o strukturze blokowej może spowodować zmianę wielkości tuneli występujących w ich strukturze. W konsekwencji tego mogą ulec zmianie warunki dyfuzji litu w sieci krystalicznej matrycy. Badanie rozszerzalności termicznej pozwala więc na poznanie prawidłowości związanych z tą właściwością, co w konsekwencji umożliwia projektowanie materiałów o założonych właściwościach. Z kolei zdobyta wiedza na temat rozszerzalności termicznej substratów stosowanych do syntezy faz o strukturze blokowej takich jak AlVO_4 czy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ jest przydatna przy interpretacji wyników badań rozszerzalności termicznej gotowych produktów typu $\text{M}_8\text{V}_{10}\text{W}_{16}\text{O}_{85}$. W praktyce badania ekspansji termicznej ciał stałych prowadzi się metodą dyfraktometryczną lub dylatometryczną [5–8]. Zaletą metody dyfraktometrycznej jest możliwość badania anizotropii ekspansji termicznej nawet w przypadku preparatów polikrystalicznych. Dodatkowo pozwala ona na śledzenie ekspansji termicznej przy jednoczesnym identyfikowaniu badanego obiektu w trakcie prowadzenia pomiarów. Technika dylatometryczna jest natomiast niezastąpiona w dziedzinie badań substancji amorficznych, szkieł i polimerów.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie rozszerzalności termicznej $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i AlVO_4 metodą dyfraktometryczną.

Badania ekspansji termicznej prowadzone były w zakresie temperatur 20–800°C w przypadku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, oraz 20–600°C w przypadku AlVO_4 , z użyciem rentgenowskiej przystawki wysokotemperaturowej UVD-2000 (Bourestnik, Sankt Petersburg, Rosja) połączonej z dyfraktometrem HZG4 (Carl Zeiss, Niemcy). Po osiągnięciu ustalonej dla danego pomiaru temperatury, próbki termostatowano przez 30 minut a następnie badano w zakresie kątowym 10–70°2 θ (krok 0,02°, czas zliczania w punkcie 1s). Jako źródło promieniowania zastosowano miedzianą lampę rentgenowską wyposażoną w filtr niklowy.

Zarejestrowane w kolejnych temperaturach dyfraktogramy proszkowe poddane były wskaźnikowaniu z użyciem programu Refinement co pozwoliło na wyznaczenie parametrów komórki elementarnej badanych faz i analizę zmiany ich wielkości w funkcji temperatury.

Wyznaczenie liniowych współczynników ekspansji termicznej $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i AlVO_4 w kierunkach a b i c przeprowadzono w oparciu o wzór 1:

$$\alpha_x = [(x_2 - x_1) / x_1] [1 / (t_2 - t_1)] \quad (1)$$

gdzie

α_x – liniowy współczynnik ekspansji termicznej w kierunku a, b lub c [ppm/°C],

x_2, x_1 – wartości parametrów komórki elementarnej a, b lub c wyznaczone w temperaturach t_2 i t_1 [Å],

t_2, t_1 – temperatury, w których prowadzono pomiary [°C].

Objętościowe współczynniki ekspansji termiczną $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i AlVO_4 wyznaczono w oparciu o wzór 2:

$$\beta = [(V_2 - V_1) / V_1] [1 / (t_2 - t_1)] \quad (2)$$

gdzie:

β – objętościowy współczynnik ekspansji termicznej [ppm/°C],

V_2, V_1 – objętości komórek elementarnych wyznaczone w temperaturach t_1 i t_2 [Å³],

t_2, t_1 – temperatury, w których prowadzono pomiary [°C].

Wyniki badań uzyskane metodą XRD wykazały, że poddane badaniu próbki AlVO_4 i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ są jednofazowe i nie ulegają przemianom fazowym w badanym zakresie temperatur.

Przeprowadzone badania wykazały, że wraz ze wzrostem temperatury rosną wartości parametrów komórki elementarnej (a, b, c) i ich objętości zarówno w przypadku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, jak i AlVO_4 (tab. 1).

Tabela 1. Wyznaczone wartości parametrów komórek elementarnych i objętości $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i AlVO_4

T	a	b	c	α	β	γ	V
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$							
20	4,7633	4,7633	13,0020	90,00	90,00	120,00	255,48
200	4,7695	4,7695	13,0190	90,00	90,00	120,00	256,48
400	4,7772	4,7772	13,0440	90,00	90,00	120,00	257,80
600	4,7856	4,7856	13,0670	90,00	90,00	120,00	259,17
800	4,7930	4,7930	13,0920	90,00	90,00	120,00	260,47
AlVO_4							
20	6,5347	7,7495	9,1291	96,19	107,17	101,44	426,03
200	6,5403	7,7531	9,1381	96,23	107,19	101,46	426,87
400	6,5476	7,7584	9,1494	96,27	107,25	101,46	427,94
600	6,5550	7,7659	9,1675	96,35	107,25	101,46	429,54

a, b, c [Å], α , β , γ [°] – parametry komórki elementarnej; V – objętość komórki elementarnej [Å³], T – temperatura [°C].

Analiza wartości średnich liniowych współczynników rozszerzalności termicznej w zakresie temperatur 20–800°C ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) i 20–600°C (AlVO_4) wykazała, że w obydwu przypadkach największa zmiana wymiaru liniowego ma miejsce w kierunku osi Z (parametr c), jednakże w przypadku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obserwuje się małe różnice pomiędzy wartościami średnich liniowych współczynników ekspansji termicznej ($\alpha_a = \alpha_b$ i α_c) (tab. 2). Z kolei AlVO_4 charakteryzuje się silnie zaznaczoną anizotropią rozszerzalności termicznej z dużymi różnicami pomiędzy wartościami średnich liniowych współczynników rozszerzalności termicznej α_a , α_b i α_c .

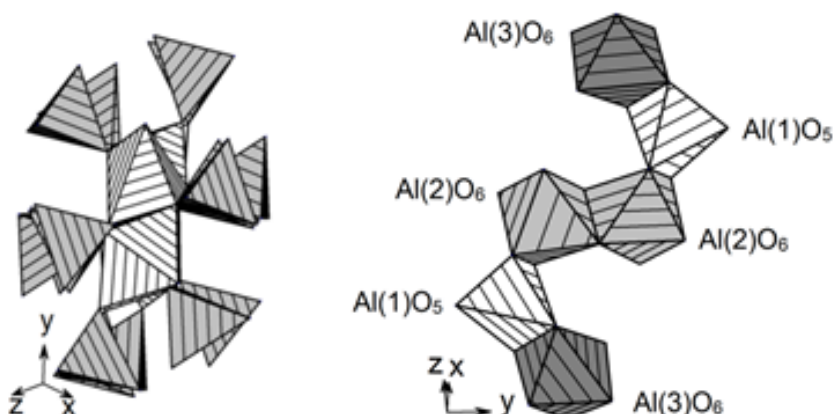
Tabela 2. Współczynniki liniowej i objętościowej ekspansji termicznej $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i AlVO_4

t_1	t_2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$				AlVO_4			
		α_a	α_b	α_c	β_i	α_a	α_b	α_c	β_i
20	600	8,07	8,07	8,62	24,90	5,38	3,66	7,25	14,17
20	800	7,99	7,99	8,87	25,04	-	-	-	-

α_i – liniowy współczynnik ekspansji [ppm/°C]; β_i – objętościowy współczynnik ekspansji [ppm/°C], t_i – temperatura [°C].

Wartość średniego objętościowego współczynnika rozszerzalności termicznej AlVO_4 jest prawie dwa razy mniejsza niż w przypadku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tab. 2). Spowodowane jest to najprawdopodobniej występowaniem w sieci krystalicznej AlVO_4 relatywnie małych jonów V^{5+} w otoczeniu tetraedrycznym VO_4 (rys. 2) w obrębie których występują krótkie i silne wiązania V–O [9]. W strukturze tej występują także połączone wspólnymi krawędziami oktaedry AlO_6 i bipi-

ramidy pentagonalne AlO_5 tworzące łańcuchy rozciągające się w kierunku [111]. Sąsiadujące łańcuchy są połączone ze sobą za pomocą tetraedrów VO_4 .



Rys. 2. Struktura AVO_4

Przeprowadzone badania pozwoliły na przedstawienie następujących wniosków:

1. Wraz ze wzrostem temperatury rosną wartości parametrów komórek elementarnych i objętości AVO_4 i Al_2O_3 .
2. Największa zmiana wymiaru liniowego ma miejsce w kierunku osi Z.
3. AVO_4 charakteryzuje się silnie zaznaczoną anizotropią rozszerzalności termicznej.
4. Wartość średniego objętościowego współczynnika rozszerzalności termicznej AVO_4 jest prawie dwukrotnie mniejsza niż ma to miejsce w przypadku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

LITERATURA

- [1] Israelsson M., Kihlberg L. $(\text{W}_{0.35}\text{V}_{0.65})_2\text{O}_5$, a new, simple block structure. *Ark. Kemi.* 30, (1969), 129–135.
- [2] Mertin W., Andersson S., Gruhn R.J. Über die Kristallstruktur von $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$. *Solid State Chem.* 1, (1970), 419–425.
- [3] Latajka Z. Praca zbiorowa. *Wiadomości chemiczne*. WICHAP 68(9–10), 807–808, (2014), ISSN 0043-5104.
- [4] Wang Q., Ping P., Zhao X., Chu G., Sun J., Chen C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sour.* 208, (2012), 210–224.
- [5] Tabero P. Thermal expansion of phases formed in the system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 74, (2003), 491–496.
- [6] Tabero P. Thermal expansion of MNbO_4 phases where $\text{M} = \text{Al, Cr, Fe, Ga}$. *J. Therm. Anal. Calorim.* 88, (2007), 269–272.
- [7] Tabero P., Bosacka M., Kurzawa M. The reaction mechanism and kinetics of the $\text{Zn}_{2.5}\text{VMoO}_8$ phase synthesis in the solid state. *J. Therm. Anal. Calorim.* 65, (2001), 865–869.
- [8] Tabero P. *Synteza i niektóre właściwości faz o strukturze blokowej*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2010, ISBN 978-83-7663-047-2.
- [9] Dąbrowska G., Kurzawa M., Tabero P. Phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$ system in the solid state. The crystal structure of AVO_4 . *J. Phase Eq. Diff.* 30, (2009), 220–229.

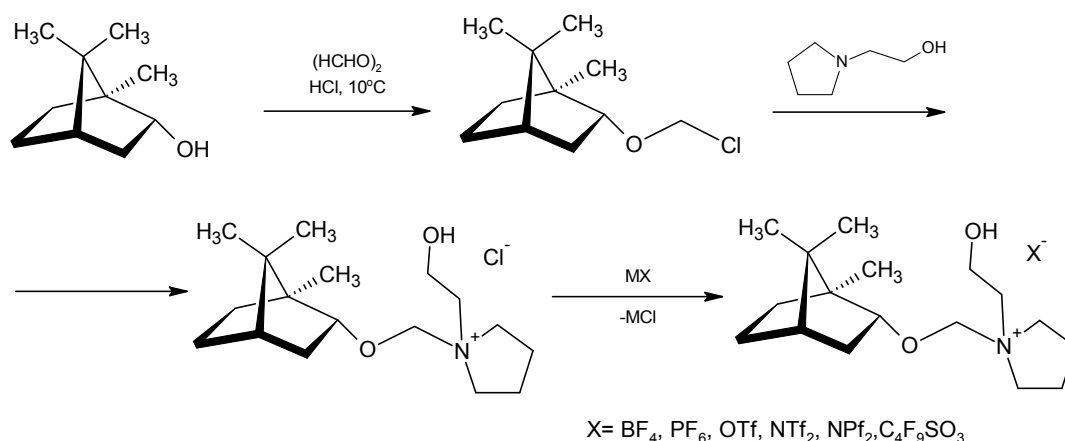
WŁAŚCIWOŚCI SOLI PIROLIDYNIOWYCH Z FRAGMENTEM NATURALNEGO TERPENU W KATIONIE

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

Współczesna synteza organiczna ukierunkowana jest na syntezę związków chiralnych, w optycznie czynnej postaci. Strategie takich syntez opierają się na zastosowaniu chiralnych katalizatorów, pomocników chiralnych, a także chiralnych rozpuszczalników. Do tych ostatnich należą chiralne ciecze jonowe, które są solami ale wiele już w temperaturze otoczenia występuje w stanie ciekłym. Chiralny fragment może występować w kationie lub w anionie cieczy jonowej [1–6].

Przedstawiane badania dotyczą syntezy i właściwości chiralnych soli pirolidyniowych zawierających przy azocie podstawnik otrzymany na bazie (-)-borneolu i grupę 2-hydroksyetylową. Wcześniejsze badania przeprowadzono z zastosowaniem (-)-mentolu, jako chiralnego fragmentu w kationie pirolidyniowym [7].

Synteza chiralnych soli pirolidyniowych składała się z trzech etapów (rys. 1).



Rys. 1. Etapy syntezy chiralnych soli organicznych na bazie (-)-borneolu

W pierwszym etapie (-)-borneol poddawano reakcji z gazowym chlorowodorem w obecności paraformaldehydu otrzymując (1*S*,2*R*,4*S*)-2-chlorometoksy-1,7,7-trimetylobicyclo[2.2.1]heptan. Eter ten stosowano następnie w reakcji czwartorzędowania *N*-(2-hydroksyetylo)pirolidyny otrzymując chlorek *N*-(2-hydroksyetylo)-*N*-[(1*S*,2*R*,4*S*)-1,7,7-trimetylobicyclo[2.2.1]hept-2-yloksymetylo]pirolidyniowy. W ostatnim etapie przeprowadzono reakcję wymiany anionu chlorkowego na tetrafluoroboranowy (BF₄), heksafluorofosforanowy (PF₆), trifluorometanosulfonianowy (OTf), bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy (NTf₂), bis(pentafluoroetylosulfonylo)imidkowy (NPF₂) oraz perfluorobutanosulfonianowy (C₄F₉SO₃) z użyciem od-

¹ Adres do korespondencji: Marcin Gano, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: marcin.gano@zut.edu.pl

powiednich soli sodowych, potasowych lub litowych. Otrzymane chiralne sole zostały zidentyfikowane na podstawie analizy ^1H NMR i ^{13}C NMR. Wszystkie etapy syntezy przebiegały z wydajnością ponad 90%. Spośród uzyskanych soli ciekłe w temperaturze pokojowej były sole z anionem NTf_2 oraz NPf_2 , a ich temperatura zeszklenia wynosiła odpowiednio $-57,5^\circ\text{C}$ i $-51,1^\circ\text{C}$. Dla tych dwóch cieczy wyznaczono gęstość, lepkość i współczynnik załamania światła (tabela 1). Lepkość cieczy z anionem NPf_2 była prawie dwukrotnie większa od lepkości soli z anionem NTf_2 , a gęstość obu była większa od gęstości wody. Pozostałe sole były ciałami stałymi, a ich temperatura topnienia zależała od rodzaju anionu. Wszystkie sole były optycznie czynne, a wartość skręcalności właściwej zależała od anionu (tab. 1). Najbardziej stabilnymi termicznie solami były te z anionem BF_4 , NTf_2 oraz NPf_2 . Początkowa temperatura rozkładu wyniosła odpowiednio $225,4$, $221,4$ oraz $220,9^\circ\text{C}$. Sole z anionem OTf , NPf_2 , NTf_2 oraz $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ rozkładały się dwuetapowo.

Tabela 1. Temperatura topnienia oraz skręcalność chiralnych soli pirolidyniowych z fragmentem naturalnego terpenu w kationie

Anion	Cl	BF_4	PF_6	OTf	NTf_2	NPf_2	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$
Temperatura topnienia [$^\circ\text{C}$]	127,3	106,0	84,6	174,3	nd	nd	88,8
Skręcalność $[\alpha]_D^{20}$	-17,3	-15,3	-13,3	-12,7	-9,9	-8,2	-10,4
Początkowa temperatura rozkładu [$^\circ\text{C}$]	172,0	225,4	157,7	198,1	221,4	220,9	187,5
Lepkość 1 [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]	-	-	-	-	3,8315	6,0365	-
Gęstość 1 [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	-	-	-	-	1,3510	1,3570	-
Współczynnik załamania światła	-	-	-	-	1,4549	1,4380	-

¹ Pomiary wykonano w temperaturze 20°C ; nd – nie oznaczono.

Otrzymano z wysoką wydajnością, ponad 90%, siedem nowych chiralnych soli – N-(2-hydroksyetylo)-N-[(1*S*,2*R*,4*S*)-1,7,7-trimetylobicyclo[2.2.1]hept-2-yl]oksymetylo]pirolidyniowych z różnymi anionami (Cl, BF_4 , PF_6 , OTf , NTf_2 , NPf_2 oraz $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), które w swojej strukturze posiadają naturalny fragment terpenowy. Dwie z nich występują w temperaturze pokojowej w postaci ciekłej, natomiast sole z anionem PF_6 oraz $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ posiadają temperaturę topnienia poniżej 100°C , co klasyfikuje te cztery sole do grupy chiralnych cieczy jonowych. Chiralne cieczy jonowe z anionem NTf_2 oraz NPf_2 mogą być użyte jako chiralne rozpuszczalniki.

LITERATURA

- [1] Chengping Miao, Xiaohua Tu, Ziwei Xiang, Jianyi Wu. Synthesis of novel chiral ionic liquids based on (-)-menthyl isonicotinate. *Synth. Comm.* 42, (2012), 2555–2563.
- [2] Feder-Kubis J., Kubis M., Pernak J. 3-Alkoxymethyl-1-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-menthoxymethylimidazolium salts-based chiral ionic liquids. *Tetrahedron: Asymmetry* 21, (2010), 2709–2718.

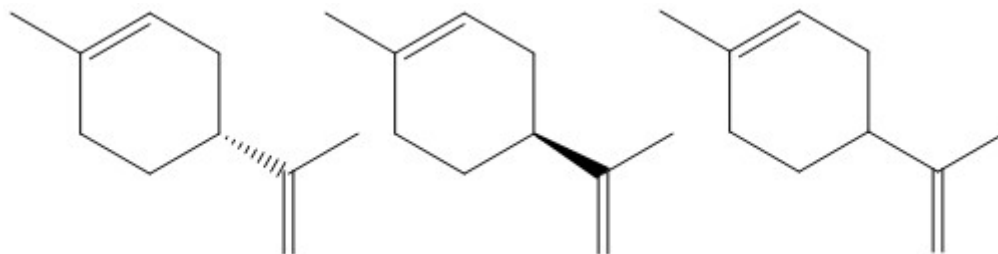
-
- [3] Hong-yang Ma, Xin-hua Wan, Xia-fang Chen, Qi-feng Zhou. Design and synthesis of novel chiral ionic liquids and their application in free radical polymerization of methyl methacrylate. *Chinese J. Polymer Sci.* 21(3), (2003), 265–270.
- [4] Avtar Singh, Harish Kumar Chopra. New benzimidazolium-based chiral ionic liquids: synthesis and application in enantioselective sodium borohydride reductions in water. *Tetrahedron: Asymmetry* 27, (2016), 448–453.
- [5] Matos R.A.F., Andrade C.K.Z. Synthesis of new ionic liquids based on (-)-mentol and (-)-borneol. *Tetrahedron Letters* 49, (2008), 1652–2655.
- [6] Bica K., Gmeiner G., Reichel C., B. Lendl B., P. Gaertner. Microwave-assisted synthesis of camphor-derived chiral imidazolium ionic liquids and their application in diastereoselective Diels-Alder reaction. *Synthesis* 9, (2007), 1333–1338.
- [7] Gano M., Janus E. Chiralna ciecz jonowa na bazie N-(2-hydroksyetylo)pirolidyny i jej zastosowanie w reakcji Dielsa-Aldera. *Chemik* 70, (2016), 503–508.

UTLENIANIE LIMONENU NA KATALIZATORACH TYTANOWO-SILIKATOWYCH BEZ UDZIAŁU ROZPUSSZCZALNIKA

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

WSTĘP

Limonen należy do grupy monoterpenu. Monoterpenami nazywamy grupę związków organicznych posiadających właściwości zapachowe. Związki te w temperaturze pokojowej są ciałami stałymi lub cieczami o intensywnym zapachu. Bardzo dobrze rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych oraz w tłuszczach, natomiast nie rozpuszczają się w wodzie. Są bardzo rozpowszechnione w świecie roślinnym, pozyskać je można z olejków eterycznych, żywic, soków, kłączy, liści, łądyg, nasion lub owoców. Monoterpeny stosowane są jako rozpuszczalniki oraz substancje zapachowe. Limonen należy do cyklicznych monoterpenu (rys.1). W związku z tym, że na 4 atomie węgla występuje centrum chiralności, limonen występuje w postaci dwóch enancjomeru R(+), S(-) oraz mieszaniny racemicznej – dipentenu.



Rys. 1. Enancjomyery limonenu w kolejności R(+), S(-) oraz mieszanina racemiczna tych izomeru – dipentenu

Monoterpeny, a w szczególności limonen oraz alkohol perillowy, który jest jednym z produktów utleniania limonenu – spełniają funkcję zarówno czynniku chroniących przed rozwojem raka, jak i substancji stosowanych podczas terapii antynowotworowej. Wykazano, że limonen oraz alkohol perillowy hamują rozwój wielu typów nowotworu, w tym raka skóry, sutka, płuca, wątroby, okrężnicy, trzustki oraz prostaty [1–4].

¹ Adres do korespondencji: Alicja Gawarecka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.gawarecka@zut.edu.pl, Agnieszka Wróblewska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: agnieszka.wrablewska@zut.edu.pl

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

W niniejszej pracy przedstawiono sposób utleniania limonenu na katalizatorach tytanowo-silikatowych bez udziału rozpuszczalnika. W procesie zastosowano takie katalizatory, jak: TS-1, Ti-MCM-41, Ti-MWW oraz Ti-SBA-15, które zostały otrzymane w zespole prof. Agnieszki Wróblewskiej. Jako utleniacz zastosowano wodoronadtlenek t-butylu (WNTB) w postaci 5,5 M roztworu w dekanie, firmy Sigma-Aldrich. Proces prowadzono następująco: do kolby o pojemności 50 ml naważano odpowiednią ilość katalizatora w ilości 3% wag., następnie wprowadzano odpowiednią ilość limonenu (czystość ok. 97%, który został otrzymany poprzez destylację prostą) oraz utleniacza, zachowując stosunek molowy limonen/utleniacz równy 1 : 1. Reakcję prowadzono przez 3 godziny w łaźni wodnej, w temperaturze 80°C i pod chłodnicą zwrotną. Mieszaninę poreakcyjną odwirowywano, następnie poddawano analizie jakościowej oraz ilościowej metodą chromatografii gazowej. Analizy jakościowe i ilościowe wykonywano metodą chromatografii gazowej na aparacie Thermo GC 8000, wyposażonym w komputerowy system zbierania i obróbki danych.

Warunki pracy chromatografu gazowego były następujące:

- kolumna – QUADREX 007WAX– 0,32 mm, 30m, 0,5 µm film (glikol polietylenowy),
- detektor – płomieniowo-jonizacyjny 250°C,
- dozownik – 250°C,
- program temperaturowy – 60°C przez 3 min, 15°C – 1 min, 200°C – 5 min,
- przepływ wodoru – 50 kPa,
- przepływ helu – 45 kPa,
- przepływ powietrza – 70–80 kPa,
- wielkość nastrzyku – 0,1 µl.

Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1.

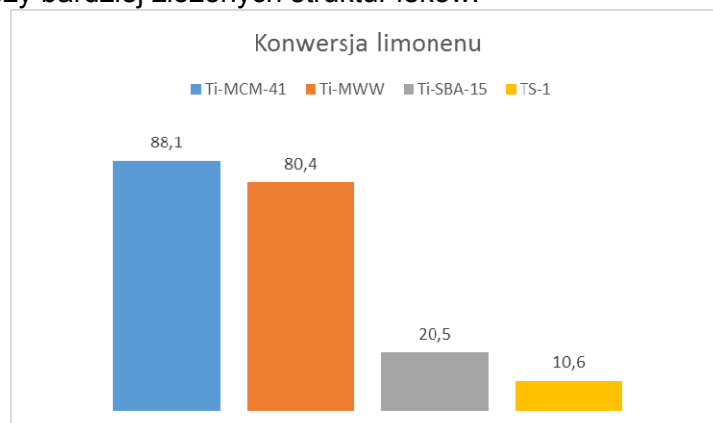
Tabela 1. Selektywność produktów utleniania limonenu [% mol]

Katalizator	$S_{1,2\text{-epoksy}limonen}$	$S_{limonen\ 1,2\text{-diol}}$	S_{karwon}	$S_{karweol}$	$S_{alkohol\ perillowy}$
Ti-MCM-41	58,4	0,0	9,0	9,4	23,1
Ti-MWW	82,2	0,3	5,4	2,8	9,3
Ti-SBA-15	77,9	0,0	7,5	13,9	0,7
TS-1	67,2	0,0	9,6	21,8	1,3

Produktem o najwyższej selektywności okazał się 1,2-epoksylimonen. Na katalizatorze Ti-MCM-41 udało się uzyskać również alkohol perillowy z selektywnością 23,1% mol. Natomiast na katalizatorze TS-1 otrzymano karweol z selektywnością 21,8% mol. Pozostałe produkty utleniania, takie jak karwon i limonen 1,2-diol powstawały z selektywnością poniżej 10% mol.

Podczas utleniania limonenu powstają także: karwon, karweol, alkohol perillowy oraz 1,2-epoksylimonen, które mają wiele zastosowań zarówno w medycynie, jak i w różnych gałęziach przemysłu, m.in. jako dodatki do żywności, komponenty perfum oraz kosmetyków.

Natomiast 1,2-epoksyimonen jako oksiran jest bardzo reaktywnym związkiem, który stosowany jest do syntezy bardziej złożonych struktur leków.



Rys. 2. Konwersja limonenu podczas utleniania tego związku na katalizatorach tytanowo-silikatowych i bez udziału rozpuszczalnika

LITERATURA

- [1] Bellanger J.T. Perillyl alcohol: application in oncology. *Altern. Med. Rev.* 3(6), (1998), 48–57.
- [2] Lone J., Yun J.W. Monoterpene limonene induces brown fat – like phenotype in 3T3-L1 white adipocytes”. *Life Sci.* 153, (2016), 198–206.
- [3] Sun J. D-limonene: safety and clinical applications. *Altern. Med. Rev.* 12, (2007), 259–264.
- [4] Crowell P.L., Gould M.N. Chemoprevention and therapy of cancer by d-limonene. *Critical Rev. Oncogen.* 5 (1994), 1–22.

HYDROKSYALKILOWE BISAMONIOWE CIECZE JONOWE Z HERBICYDOWYMI ANIONAMI

Politechnika Poznańska

WSTĘP TEORETYCZNY

Niesłabnące zainteresowanie cieczami jonowymi w ostatnich kilkunastu latach przełożyło się na znaczną, stale wzrastającą ilość prowadzonych badań naukowych oraz zainteresowanie przemysłu w celu komercyjnego wykorzystania tych związków. Powodem tego jest możliwość projektowania cieczy jonowych poprzez dobranie kationu lub anionu o odpowiednich właściwościach. Ich potencjał początkowo wykorzystywano w celu zastąpienia szkodliwych i lotnych rozpuszczalników, jako medium reakcji chemicznych. W tym przypadku doceniono szereg korzyści wynikających z użycia związków o charakterze jonowym, takich jak praktyczny brak lotności, niska temperatura topnienia oraz zdolność rozpuszczania wielu polarnych jak i niepolarnych związków chemicznych [1, 2].

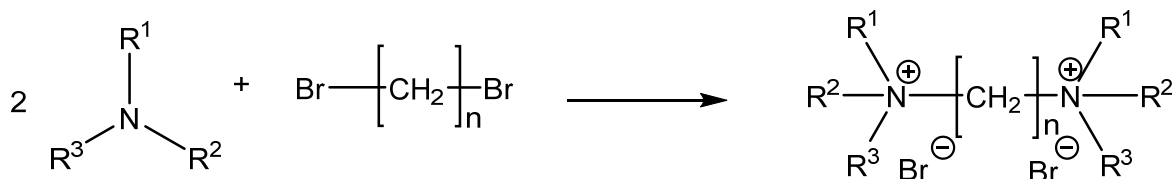
W kolejnych latach skupiono się na poszukiwaniu nowych możliwości aplikacyjnych. Jednym z takich rozwiązań była synteza cieczy jonowych wykazujących aktywność herbicydową. Pomysł na ten rodzaj związków zrodził się z potrzeby znalezienia nowych substancji ze względu na zjawisko uodporniania się chwastów na dotychczas stosowane formy aktywne. W tym celu zaprojektowano ciecze jonowe posiadające aktywny biologicznie anion oraz odpowiednio dobrany kation umożliwiający uzyskanie wyższej skuteczności chwastobójczej niż środki stosowane komercyjnie [3].

Do tej pory powstało wiele patentów oraz publikacji opisujących ciecze jonowe z jednym anionem chwastobójczym oraz kationem zwiększającym aktywność powierzchniową. Bazując na licznych doniesieniach na temat nowych kierunków zastosowania surfaktantów gemini stworzono koncepcję bisamoniowych herbicydowych cieczy jonowych. Opisane dotychczas bisamoniowe ciecze jonowe miały w swej strukturze kation będący kationowym gemini surfaktantem. Tego typu substancje wykazują dużo wyższą aktywność powierzchniową niż zwykle surfaktanty kationowe. Umożliwia to otrzymanie herbicydowych cieczy jonowych o aktywności wyższej niż środki komercyjne [4].

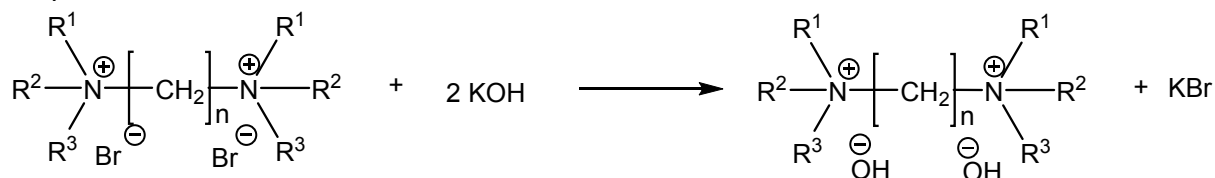
OTRZYMANE WYNIKI

W celu otrzymania nowych herbicydowych cieczy jonowych zsyntezowano dibromki bisamoniowe, które następnie poddano dwuetapowej reakcji wymiany. Schemat reakcji przedstawiono poniżej.

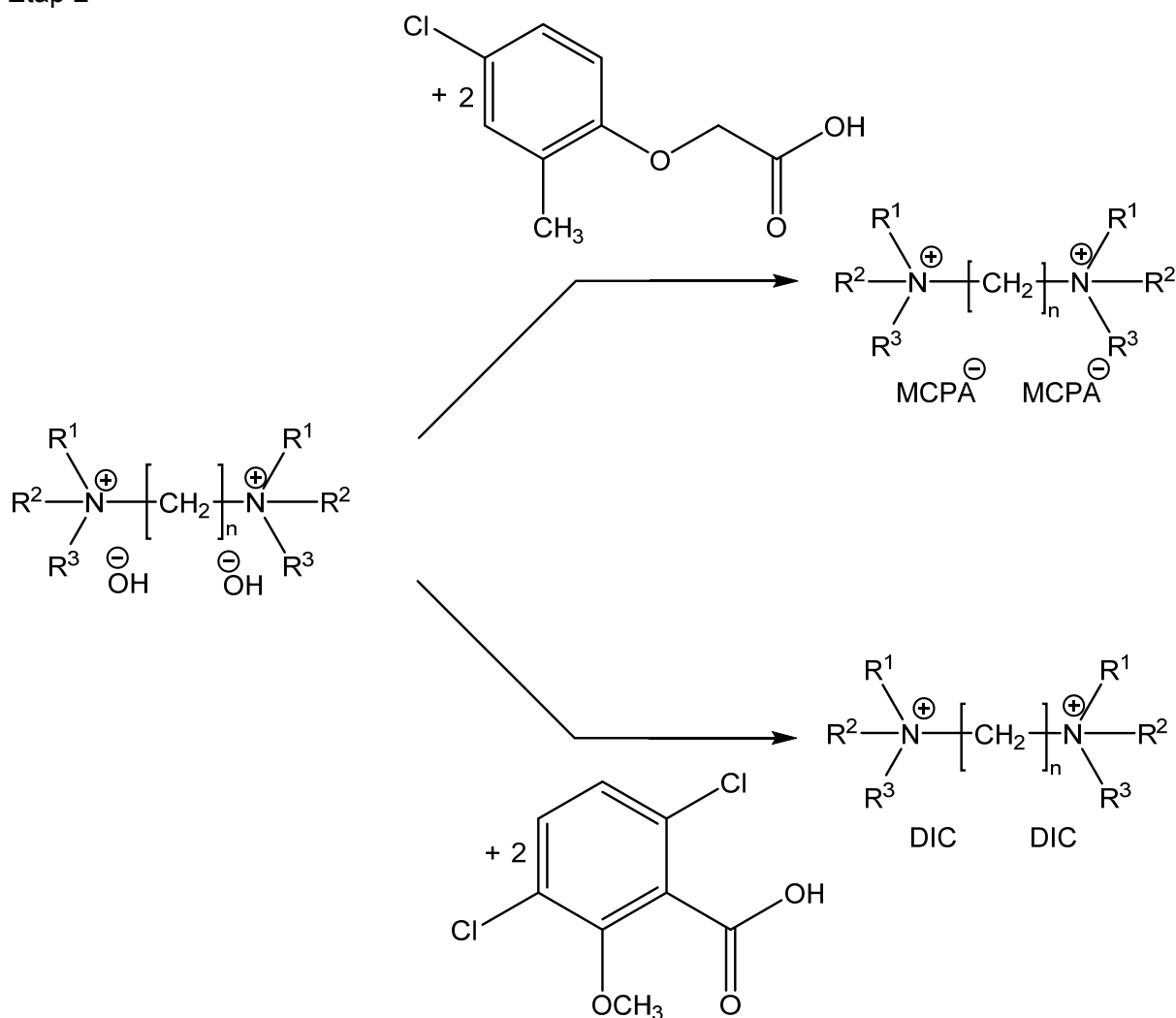
¹ Adres do korespondencji: Damian Kaczmarek, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 61-131 Poznań, Polska, e-mail: Damian.rom.kaczmarek @doctorate.put.poznan.pl



Etap 1



Etap 2



Strukturę związków potwierdzono za pomocą protonowego i magnetycznego rezonansu jądrowego. Kolejną częścią pracy było zbadanie takich właściwości fizykochemicznych jak rozpuszczalność, temperatura topnienia, współczynnik podziału oktanol-woda. W celu określenia potencjału aplikacyjnego przebadano aktywność herbicydową na takich chwastach jak komosa biała, czy chaber bławatek.

WNIOSKI

1. W reakcji czwartorzędowania amin dibromkami otrzymano czwartorzędowe dibromki bisamoniowe o różnej długości łącznika alkilowego. Wydajność reakcji przekroczyła 90%. Otrzymane dibromki są krystalicznymi, białymi ciałami stałymi.
2. Reakcja wymiany anionu nieorganicznego na anion herbicydowy w dibromkach alkan-1,X-bis(hydroksyalkilowych) przebiega z ponad 92% wydajnością, a czystość produktów oscylowała w granicach 93–98%. Wszystkie otrzymane bisamoniowe sole okazały się cieczeniami jonowymi.
3. Otrzymane ciecze jonowe dobrze rozpuszczały się polarnych rozpuszczalnikach, takich jak metanol, woda czy DMSO, natomiast były średnio rozpuszczalne w propan-2-olu i nierozpuszczalne w chloroformie, heksanie, acetonitrylu, acetonie, octanie etylu oraz toluenie.
4. Uzyskane wyniki współczynnika podziału n-oktanol – woda potwierdzają hydrofilowy charakter otrzymanych cieczy jonowych.
5. Syntezowane (4-chloro-2-metylofenoksy)octany i (3,6-dichloro-2-metoksy)benzoesany wykazały aktywność herbicydową. Cechują się większą lub porównywalną skutecznością wobec chabra bławatka i komosy białej w stosunku do komercyjnych preparatów dostępnych na rynku. Syntezowane ciecze jonowe są zatem nowymi herbicydowymi cieczeniami jonowymi.

LITERATURA

- [1] Wasserscheid A.P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. 2, Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [2] McCrary P.D., Rogers R.D. *Chem. Commun.* 48, (2013), 6011.
- [3] Pernak, J., Syguda A., Janiszewska D., Materna K., Praczyk T. *Tetrahedron* 67, (2011), 4838.
- [4] Niemczak M., Giszter R., Czerniak K., Marcinkowska K., Walkiewicz F. *RSC Adv.* 5, (2015), 15487.

BADANIE PROCESU AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

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

W trakcie azotowania nanokrystalicznego żelaza w następstwie dysocjatywnej adsorpcji amoniaku zachodzą dwie równoległe reakcje:

- powierzchniowa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku;
- reakcja azotowania nanokrystalicznego żelaza, w trakcie której następuje wnikanie chemisorbowanego atomowego azotu do przestrzeni międzywęzłowych siatki krystalograficznej żelaza; po przekroczeniu krytycznego stężenia azotu w żelazie zachodzi przemiana fazowa α -Fe(N) do azotku γ '-Fe₄N, a następnie do azotku ϵ -Fe_xN.

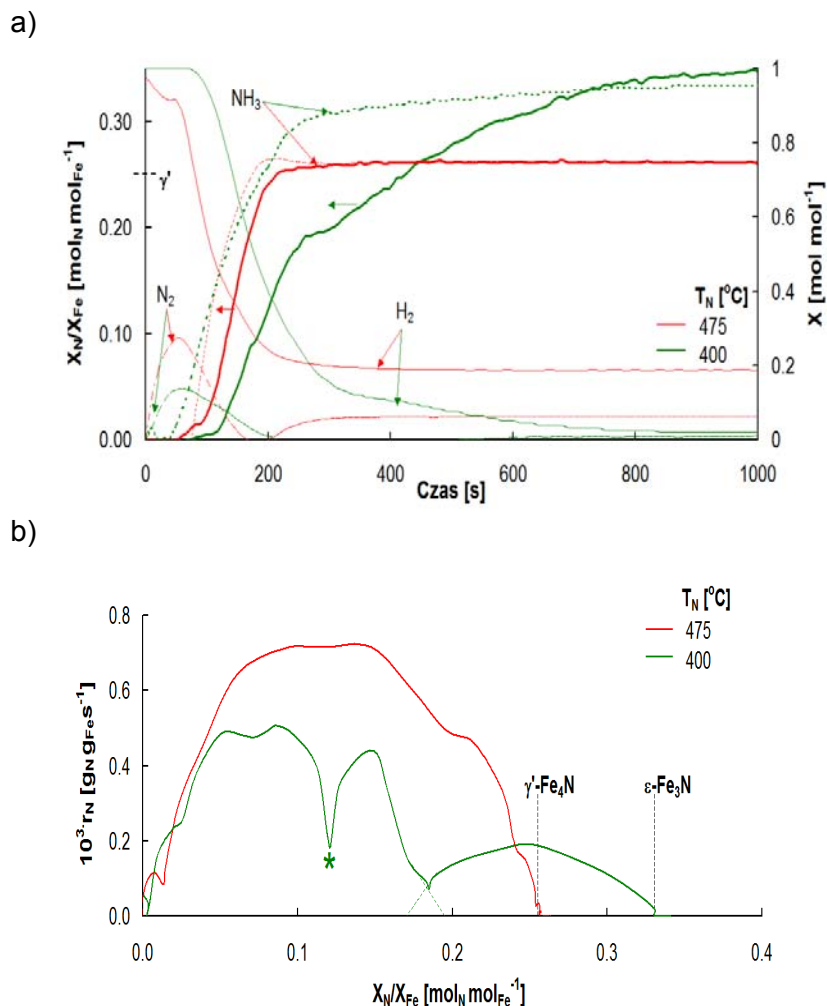
W warunkach przemysłowych azotowane są materiały o małych powierzchniach właściwych, więc udział powierzchniowej reakcji rozkładu amoniaku jest niewielki w przeciwieństwie do azotowania nanokrystalicznego żelaza o stosunkowo dużej powierzchni. Lepsze poznanie mechanizmu reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie może być pomocne w zrozumieniu podstawowych etapów procesu azotowania i syntezy amoniaku.

Zaproponowano model reakcji materiałów nanokrystalicznych z fazą gazową dla procesu azotowania, w którym szybkość jest limitowana szybkością reakcji powierzchniowej [1–3]. Na podstawie zjawiska przemiany fazowej krystalitów w kolejności według wielkości opracowano nową metodę oznaczania rozkładu wielkości krystalitów oraz metodę uzyskiwania materiałów nanokrystalicznych o pożądanym rozkładzie wielkości krystalitów [4–5].

W niniejszej pracy przedstawiono rezultaty badań równoległe zachodzących reakcji azotowania i katalitycznego rozkładu amoniaku na nanokrystalicznym żelazie promowanym tlenkami aluminium (3,3% wag.), wapnia (2,8% wag.) i potasu (0,65% wag.). Próbkę o masie 1 g umieszczano w formie pojedynczej warstwy ziaren (o średnicy 1–1,2 mm) w koszyczku platynowym zawieszonym na ramieniu termowagi. Kinetykę procesu azotowania żelaza amoniakiem (obciążenie na wlocie do reaktora wynosiło $F = 12 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) badano w temperaturach 400 i 475°C w rurowym reaktorze różniczkowym, umożliwiającym pomiar termogravimetryczny oraz pomiar stężenia wodoru w fazie gazowej. Próbkę gazu pobierano w bezpośrednim otoczeniu nanokrystalicznego żelaza. Stężenia azotu i amoniaku obliczono na podstawie pomiarów stężenia wodoru oraz bilansu masowego reaktora z idealnym mieszaniną. Proces azotowania poprzedzono procesem redukcji wodorem warstwy pasywnej na powierzchni żelaza. Próbkę ogrzewano politermicznie do 500°C z szybkością 15°C min⁻¹ pod ciśnieniem atmosferycznym.

¹ Adres do korespondencji: Karolina Kielbasa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: kkielbasa@zut.edu.pl

Wyniki pomiarów uzyskanych podczas badania procesu azotowania amoniakiem nanokrystalicznego żelaza przedstawiono na rys. 1 a. Liniami ciągłymi przedstawiono wyniki eksperymentalne natomiast wyniki modelowe oznaczono liniami przerywanymi. Linia poziomą na osi rzędnych zaznaczono stechiometryczny skład azotku γ' -Fe₄N. Na rys. 1b przedstawiono szybkości tworzenia się fazy γ' -Fe₄N i ϵ -Fe_xN w zależności od stopnia zaazotowania próbki.



Rys. 1. a) Zależność stopnia zaazotowania, ułamka molowego wodoru, amoniaku i azotu od czasu azotowania; b) Zależność szybkości reakcji azotowania od stopnia zaazotowania (100% amoniaku na wlocie do reaktora, $T_N = 400$ i 475°C)

W pierwszym etapie procesu azotowania szybkość reakcji azotowania jest w warunkach eksperymentu trudna do pomiaru. Obserwuje się mały przyrost masy (ok. 0,03 molN/molFe) związany z adsorpcją atomowego azotu na powierzchni próbki oraz z rozpuszczaniem azotu w α -Fe. Tworzy się stały roztwór azotu w żelazie, α -Fe(N). Punkt przegięcia, w którym rozpoczyna się przemiana fazowa najmniejszych krystalitów żelaza α -Fe(N) \rightarrow γ' -Fe_xN zostaje osiągnięty po przekroczeniu krytycznego stężenia azotu w α -Fe(N) (następuje znaczne zwiększenie r_N). Jest to równoznaczne z osiągnięciem minimalnego potencjału azotującego mieszaniny gazowej w objętości reakcyjnej ($P_0 \square'$). Od tego momentu w próbce występują równocześnie dwie fazy: stały roztwór α -Fe(N) oraz azotek γ' -Fe_xN. Po przekroczeniu warto-

ści potencjału azotującego $P_{0,5}$ w próbce azotowanej w 400°C dochodzi do kolejnej przemiany fazowej $\gamma\text{-Fe}_x\text{N} \rightarrow \varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ natomiast w próbce azotowanej w wyższej temperaturze następuje nasycenie fazy $\gamma\text{-Fe}_x\text{N}$, aż do osiągnięcia składu $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. Po ustaleniu się stanów stacjonarnych reakcja azotowania nie zachodzi ($r_N = 0$) natomiast reakcja rozkładu amoniaku biegnie ze stałą szybkością ($r_{\text{NH}_3} = \text{const}$). W obu temperaturach stopnie zaazotowania osiągnięte przez próbki osiągnęły maksymalne wartości i nie ulegały zmianom przez dwukrotnie dłuższy czas niż pokazano na rys. 1. Próbka w temperaturze 475°C w stanie stacjonarnym została zaazotowana do azotku $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ przy potencjale azotującym równym 0,03 Pa-0,5, natomiast w temperaturze 400°C osiągnęła skład azotku $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ przy potencjale powyżej 0,4 Pa-0,5.

Równoległe do reakcji azotowania biegnie powierzchniowa reakcja katalitycznego rozkładu amoniaku, która jest eksperymentalnie mierzalna w temperaturach powyżej 400°C. Ze względu na różnice pozornej energii aktywacji reakcji azotowania i reakcji rozkładu amoniaku temperatura procesu azotowania decyduje, która z reakcji wywiera większy wpływ na szybkość całego procesu azotowania. Reakcja rozkładu amoniaku ma większą energię aktywacji w związku z tym w wyższych temperaturach zwiększa się jej udział. Wykonując pomiary przy tych samych obciążeniach i tym samym składzie mieszaniny azotującej na wlocie do reaktora obliczono szybkość katalitycznej reakcji rozkładu amoniaku w stanach stacjonarnych. Szybkość reakcji katalitycznego rozkładu amoniaku na powierzchni katalizatora w 475°C jest większa w stosunku do szybkości reakcji rozkładu amoniaku w 400°C. W 475°C szybkość reakcji rozkładu amoniaku wynosi $r_{\text{NH}_3} = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$, przy stopniu zaazotowania ok. 0,25 molN molFe⁻¹ i potencjale azotującym $P = 0,03 \text{ Pa-0,5}$. W 400°C jest mniejsza i wynosi $r_{\text{NH}_3} = 0,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol gFe}^{-1}\text{s}^{-1}$, przy wyższym stopniu zaazotowania ok. 0,39 molN molFe⁻¹ i potencjale azotującym $P = 0,4 \text{ Pa-0,5}$.

LITERATURA

- [1] Arabczyk W., Wróbel R. Utilisation of XRD for the determination of the size distribution of nanocrystalline iron materials. *Solid State Phenom.* 94, (2003), 235–238.
- [2] Arabczyk W., Narkiewicz U. A new method for in situ determination of number of active sites in iron catalysts for ammonia synthesis and decomposition. *Appl. Surf. Sci.* 196, (2002), 423–428.
- [3] Arabczyk W., Narkiewicz U., Konicki W., Wróbel R., Bay B., Woźniak R. Zastosowanie metod termogravimetrycznych do badania reakcji w układzie ciało stałe-faza gazowa. *Przem. Chem.* 82, (2003), 207–210.
- [4] Pelka R., Arabczyk W. Studies of the kinetics of reaction between iron catalysts and ammonia—nitriding of nanocrystalline iron with parallel catalytic ammonia decomposition. *Top. Catal.* 52, (2009), 1506–1516.
- [5] Zgłoszenie Patentowe Pol. Sposób otrzymywania nanomateriałów o określonych rozmiarach kryształów P-361256, (2005).

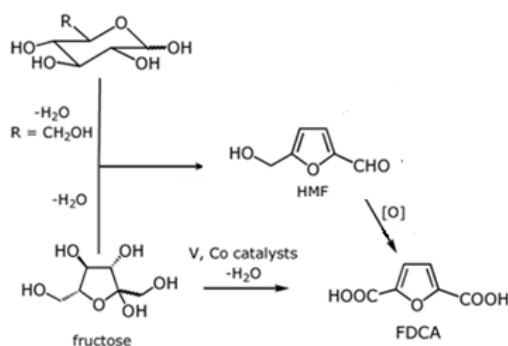
PRZEMIANY FAZOWE W ESTROWYCH KOPOLIMERACH MULTIBLOKOWYCH Z UDZIAŁEM SUBSTRATÓW POCHODZENIA ROŚLINNEGO

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki

WSTĘP

Zastosowanie surowców otrzymywanych ze źródeł odnawialnych w produkcji monomerów i polimerów cieszy się ogromnym zainteresowaniem w kręgach naukowych oraz przemysłowych [1–3]. Związane jest to z malejącymi zasobami surowców pochodzenia petrochemicznego, zanieczyszczeniem środowiska, niebiodegradowalnością polimerów opartych o surowce otrzymywane w przemyśle petrochemicznym oraz znaczną emisją gazów cieplarnianych [2, 3]. Wśród surowców odnawialnych kluczową pozycję zajmuje biomasa roślinna, na którą składają się: ligninoceluloza, skrobia, oleje roślinne, białka roślinne, izoprenoidy. Ze względu na duży udział w biomacie roślinnej, szczególnie obiecujące perspektywy wykorzystania tkwią w węglowodorach.

Wśród surowców odnawialnych kluczową pozycję zajmuje biomasa roślinna, a jednym z kierunków jej wykorzystania jest synteza zdefiniowanych związków chemicznych, stanowiących analogi tych produkowanych dotychczas z surowców petrochemicznych. Jednym z nich jest kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA) syntezowany z 5-hydroxymetylo-furfuralu (HMF) (rys.1), który z kolei jest otrzymywany z polisacharydów. W ostatnich latach dostrzeżono potencjał kwasu jako „zieloną” alternatywę w przemyśle polimerowym, co spowodowało komercjalizację produkcji i wzrost dostępności monomeru [4–6]. Fakt ten stał się motywacją do podjęcia prac badawczych nad syntezą kopolimerów estrowych, w których kwas tereftalowy (TPA) został zastąpiony FDCA. Głównym celem było otrzymanie estrowych elastomerów termoplastycznych o jak największym udziale surowców pochodzenia roślinnego. Dodatkowo, szereg badań wskazuje, że FDCA może być z powodzeniem stosowany jako alternatywa kwasu tereftalowego w produkcji poliestrów i ich kopolimerów [7–11].



Rys.1. Schemat otrzymywania kwasu 2,5-furanodikarboksylowego

¹ Adres do korespondencji: dr. inż. Magdalena Kwiatkowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin, Polska, e-mail: magdalena.kwiatkowska@zut.edu.pl

Elastomery termoplastyczne (TPE) są jedną z najdynamiczniej rozwijających się grup materiałów pod względem zastosowań. Różnorodność ich właściwości fizycznych stwarza szerokie możliwości aplikacyjne. Rozwój TPE na bazie surowców odnawialnych, łatwych w przetwórstwie oraz wykazujących właściwości fizyczne podobne do elastomerów, stanowi obszar zainteresowań zarówno grup badawczych, jak i przemysłu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do syntezy materiałów wykorzystano dwu-stopniową polikondensację w stanie stopionym. Z kwasu 2,5-furanodikarboksylowego i glikolu 1,3-propylenowego (PD) w procesie bezpośredniej estryfikacji syntezowano homopolimer: poli(furanian trimetyleny) (PFT) oraz oligomeryczny poliesterowy segment sztywny, a następnie prowadzono proces kopolimeryzacji z diolem dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (DDFA) – segmentem giętkim kopolimeru. W ten sposób uzyskano kopolimery *PTF-DDFA* o udziale segmentów sztywnych i giętkich: 65/35, 50/50 i 35/65% wag. Otrzymane materiały przebadano pod kątem przemian fazowych za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termogravimetru (TGA). Wszystkie zastosowane substraty (FDCA, PD oraz DDFA) są otrzymywane z surowców odnawialnych, co czyni badane materiały w 100% bio-bazującymi.

WYNIKI

Właściwości termiczne multiblokowych kopolimerów zależą w dużej mierze od stosunku segmentu sztywnego do segmentu giętkiego. W przypadku kopolimerów *PTF/DDFA* obecność segmentu giętkiego, zwiększającego elastyczność łańcuchów, obniża temperaturę topnienia kopolimeru (T_m) w stosunku do homopolimeru. Tę samą zależność zaobserwowano również w przypadku temperatury zeszklenia (T_g), przesuwając się ona w kierunku niższych temperatur. Dodatkowo wszystkie kopolimery wykazują tylko jedną T_g , co może wskazywać na heretofazową strukturę kopolimerów, w której składniki nie mają możliwości rozseparować na dwie odrębne fazy. Dodatek segmentu giętkiego wpływa również na stopień krystaliczności, który maleje wraz z jego wzrostem. Otrzymane materiały charakteryzują się stabilnością termiczną do ok. 400°C.

Tabela 1. Właściwości termiczne homopolimeru i kopolimerów

Materiał	T_g [°C]	ΔC_p [J/(g · °C)]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	$T_{dec(5\%)}$	
					Powietrze	Argon
PTF	55	0,49	162	30	342	378
PTF/DDFA 65	12	0,32	153	27	353	383
PTF/DDFA 50	1	0,28	134	23	356	386
PTF/DDFA 35	-12	0,26	119	11	360	390

T_g – temp. zeszklenia; ΔC_p – pojemność cieplna T_g , T_m – temp. topnienia; ΔH_m – entalpia topnienia.

LITERATURA

- [1] Voirin C., Caillol S., Sadavarte N.V., Tawade B.V., Boutevin B., Wadgaonkar P.P. Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives. *Polym. Chem.* 5, (2014), 3142–3162.
- [2] Penczek S., Pretula J., Lewiński P. Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne. *Polim.* (2013) 833–958.
- [3] Islam M.R., Beg M.D.H., Jamari S.S. Development of vegetable-oil-based polymers. *J. Appl. Polymer Sci.* 131(2014) n/a-n/a.
- [4] Casanova O., Iborra S., Corma A. Biomass into Chemicals: Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-Furandicarboxylic Acid with Gold Nanoparticle Catalysts. *ChemSusChem* 2(2009) 1138–1144.
- [5] Papageorgiou G.Z., Papageorgiou D.G., Terzopoulou Z., Bikiaris D.N. Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties. *Eur. Polym. J.* 83,(2016), 202–229.
- [6] Ait Rass H., Essayem N., Besson M. Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: influence of the base and effect of bismuth promotion. *Green Chemistry* 15, (2013), 2240–2251.
- [7] Zhou W., Zhang Y., Xu Y., Wang P., Gao L., Zhang W., Ji J. Synthesis and characterization of bio-based poly(butylene furandicarboxylate)-b-poly(tetramethylene glycol) copolymers. *Polym. Degrad. Stab.* 109, (2014), 21–26.
- [8] Ma J., Pang Y., Wang M., Xu J., Ma H., Nie X. The copolymerization reactivity of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester materials. *J. Mater. Chem.* 22, (2012), 3457–3461.
- [9] Sousa A.F., Matos M., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., Coelho J.F.J. New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids: A step forward in the development of biobased polyesters. *Polymer* 54, (2013), 513–519.
- [10] Jiang M., Liu Q., Zhang Q., Ye C., Zhou G. A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 50, (2012), 1026–1036.
- [11] Gomes M., Gandini A., Silvestre A.J.D., Reis B. Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 49, (2011), 3759–3768.

Łukasz KUCHARSKI¹, Anna NOWAK, Magdalena TKACZ**, Danuta PECHAIKO**, Joanna ZIELONKA-BRZEZICKA* Adam KLIMOWICZ**

PORÓWNANIE WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNYCH MIODÓW DRAHIMSKICH Z INNYMI MIODAMI DOSTĘPNYMI NA RYNKU

Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, *Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej, **Studenckie Koło Naukowe przy Katedrze i Zakładzie Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej PUM

WSTĘP

Miód jest wysoko cenionym produktem odżywczym, wytwarzanym przez pszczoły przede wszystkim z nektaru kwiatowego. Charakteryzuje się on wysokimi właściwościami odżywczymi, antyseptycznymi, przeciwzapalnymi oraz immunostymulującymi. Ze względu na cenny skład, w tym zawartość głównie kwasów fenolowych i flawonoidów, charakteryzuje się on właściwościami antyoksydacyjnymi [1, 2].

MATERIAŁ I METODY

Do badań wykorzystano różne miody wielokwiatowe oraz miód wrzosowy. Miody Pszczelarz Kozacki, Miody Mazurskie oraz Miód Wielokwiatowy Dutkowiak zostały zakupione w hipermarkecie w Szczecinie, natomiast miody: wielokwiatowy wczesno-wiosenny, wielokwiatowy z gospodarstwa ekologicznego Juchowo, wielokwiatowy Juchowo Kądzielnia oraz wrzosowy zostały dostarczone przez producenta Miody Drahimskie.

Ekstrakty do analiz przygotowano rozpuszczając surowiec w wodzie destylowanej o temperaturze pokojowej, otrzymując tym samym roztwory miodów o stężeniu 40%. Bezpośrednio po przyrządzeniu próbek, badano ich aktywność antyoksydacyjną z wykorzystaniem metod: DPPH, FRAP, natomiast całkowitą zawartość polifenoli przy użyciu metody Foli-na-Ciocalteu'a.

WYNIKI

Aktywność antyoksydacyjna wodnych wyciągów z miodu mieściła się w granicach od $43,34 \pm 1,71\%$ do $9,51 \pm 0,32\%$. Istotnie największą zdolnością zmiatania wolnych rodników wyrażoną w RSA (%) charakteryzował się miód wrzosowy. Natomiast istotnie statystycznie najniższą – miód wielokwiatowy mazurski. Miód wrzosowy posiadał również najwyższą zdolność całkowitej redukcji jonów żelaza Fe^{3+} ($8,58 \pm 0,15$ mg $FeSO_4/g$ surowca) oraz największą zawartość polifenoli ($3,43 \pm 0,12$ mg kwasu galusowego/g surowca). Wykazano także

¹ Łukasz Kucharski, Pomorski Uniwersytet Medyczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Zdrowiu, Katedra i Zakład Chemii Kosmetycznej i Farmaceutycznej, ul. Powstańców Wlkp. 72, 70-111 Szczecin, Polska, lukasz.kucharski@pum.edu.pl.

zależność pomiędzy aktywnością antyoksydacyjną RSA, a ogólną zawartością polifenoli – współczynnik korelacji Personna wynosił $r = 0,940$ ($p < 0.001$).

WNIOSKI

Najbardziej cennym miodem, pod względem badanych właściwości, okazał się miód wrzosowy, który charakteryzował się najwyższą aktywnością przeciwutleniającą oraz najwyższą zawartością polifenoli.

LITERATURA

- [1] Majewska E., Kowalska J., Jeżewska A. Charakterystyka jakości miodów wielokwiatowych z różnych regionów Polski. *Bromat. Chem. Toksykol.* 3, (2010), 391–397.
- [2] Da Silva IAA., Da Silva TMS., Camara CA., Queiroz N., Magnani M., De Novais JS. Phenolic profile, antioxidant activity and palynological analysis of stingless bee honey from Amazonas, Northern Brazil. *Food Chem.* 141, (2013), 3552–3558.

Joanna LECHOWSKA, Rafał RAKOCZY

ANALIZA WPŁYWU WIRUJĄCEGO POLA MAGNETYCZNEGO NA HYDRODYNAMIKĘ REAKTORA AIRLIFT

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

WSTĘP

Począwszy od lat 50. XX wieku, reaktory airlift charakteryzują się szerokim zastosowaniem w wielu dziedzinach inżynierii procesowej. Są to aparaty należące do grupy reaktorów barbotażowych, w których cyrkulacja płynów realizowana jest dzięki specyficznej budowie reaktora. W grupie reaktorów airlift wyróżniona się dwie podstawowe konstrukcje: reaktory z zewnętrzną i wewnętrzną cyrkulacją cieczy. W obu typach aparatów wyróżniane są cztery podstawowe strefy hydrodynamiczne: wznosząca, opadająca, separacji oraz przydenna [1].

Kolumny airlift charakteryzują się szeregiem zalet, do których należy przede wszystkim brak części mechanicznych, uzyskiwanie niższych wartości naprężeń ścinających oraz dobre rozwinięcie powierzchni międzyfazowej [2]. Przyczyniło się to do zastosowania reaktorów airlift zarówno w typowych procesach inżynierii chemicznej, jak również w biotechnologii. Do podstawowych obszarów zastosowania reaktorów airlift należy produkcja celulozy bakteryjnej [3], procesy absorpcji [4], produkcja kwasu giberelinowego [5] i glukonowego [6], biodegradacja fenolu [7] oraz produkcja antybiotyków [8].

Głównym celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników badań hydrodynamiki reaktora airlift wspomaganego wirującym polem magnetycznym (WPM). Badania hydrodynamiki stanowią podstawowy etap prac związanych z określeniem charakteru zjawisk zachodzących wewnątrz aparatu. Natomiast prowadzenie procesów w obecności zewnętrznych pól siłowych stanowi interesującą i intensywnie rozwijającą się dziedzinę inżynierii chemicznej i procesowej [9].

W ramach prezentowanych badań określono wpływ częstotliwości WPM i pozornej prędkości liniowej strumienia powietrza na wartości prędkości cyrkulacji cieczy i czasu mieszania w reaktorze airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy.

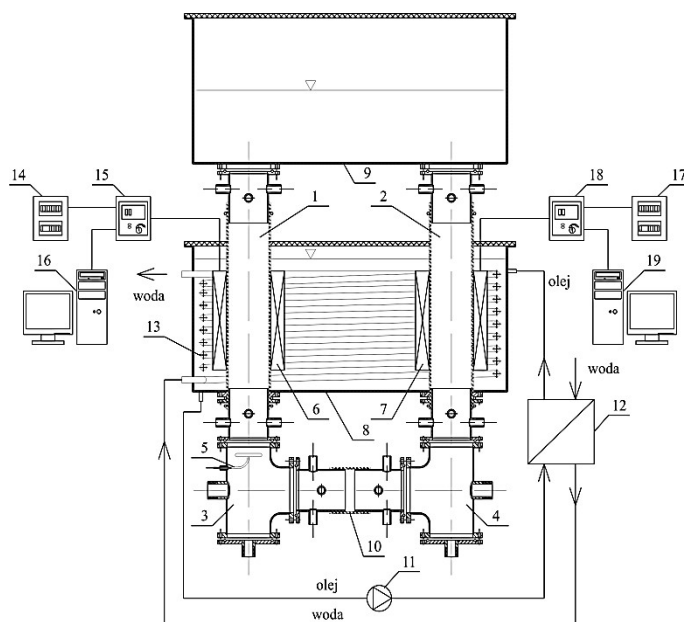
BADANIA DOŚWIADCZALNE

Badania przedstawione w pracy zostały wykonane przy użyciu aparatury przedstawionej na rysunku 1.

Głównym elementem układu pomiarowego jest reaktor airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy. Badania eksperymentalne prowadzone były w układzie woda kranowa – powietrze. Średnica wewnętrzna strefy wznoszącej i opadającej wynosi 0,102 m, natomiast wysokość

Adres do korespondencji: Joanna Lechowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: lechowska.joanna@zut.edu.pl

wynosi 0,94 m. Wysokość poziomu cieczy w komorze strefy separacji wynosiła 0,05 m. Natężenie przepływu strumienia powietrza zmieniane było w zakresie $2\text{--}14\text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, co odpowiadało prędkości liniowej strumienia powietrza w zakresie $0,004\text{--}0,0285\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Odległość pomiędzy sondami konduktometrycznymi wynosi 0,65 m. Częstotliwość WPM zmieniana była w zakresie $0\text{--}50\text{ s}^{-1}$.



Rys. 1. Schemat aparatury badawczej: 1 – strefa wznosząca, 2 – strefa opadająca, 3, 4 – trójniki, 5 – dystrybutor gazu, 6, 7 – stojan WPM, 8 – komora, 9 – strefa separacji, 10 – łącznik dolny, 11 – pompa, 12 – wymiennik ciepła, 13 – węzownica, 14, 17 – skrzynka elektryczna, 15, 18 – przetwornik częstotliwości, 16, 19 – komputer

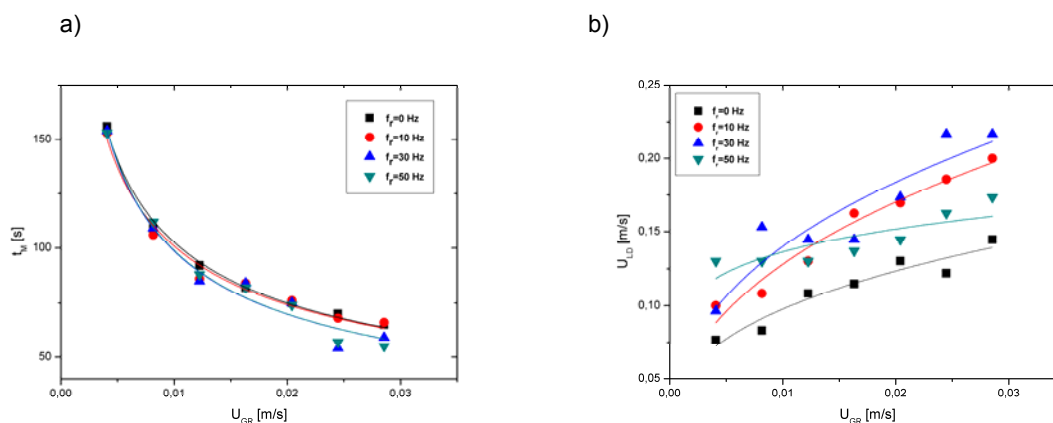
Charakterystyki hydrodynamiczne aparatu wyznaczone zostały za pomocą metody znacznikowej. Jako traser zastosowano 300 ml nasyconego roztworu chlorku sodu, który podawany był na powierzchnię strefy opadającej. Zmiany przewodnictwa elektrycznego cieczy były mierzone z użyciem sond konduktometrycznych i rejestrowane za pomocą mierników wielofunkcyjnych CX-701.

W ramach prezentowanych badań analizowano efekt oddziaływania wirującego pola magnetycznego na czas mieszania i prędkość cyrkulacji cieczy. WPM było generowane za pomocą stojanów trójfazowych silników elektrycznych. Badano zarówno wpływ położenia generatorów WPM (brak oddziaływania pola, ekspozycja w strefie wznoszącej, ekspozycja w strefie opadającej i ekspozycja w obu strefach), jak również częstotliwości pola magnetycznego.

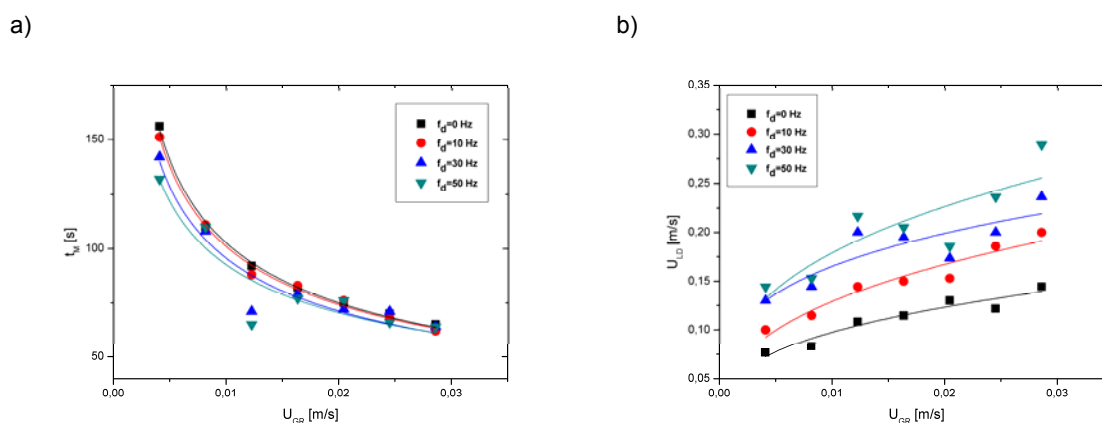
Czas mieszania (t_M) i prędkość cyrkulacji cieczy (U_{LD}) wyznaczano na podstawie krzywej odpowiedzi traseru. Przyjęto, że czas mieszania to czas, po którym osiągnięto 99% homogeniczności w układzie. Natomiast prędkość cyrkulacji wyznaczono na podstawie znajomości odległości między sondami konduktometrycznymi i odcinkiem czasu pomiędzy wystąpieniem pików zarejestrowanego przez obie sondy na krzywej odpowiedzi traseru.

WYNIKI BADAŃ

Uzyskane dane doświadczalne przedstawiono graficznie jako funkcja prędkości liniowej strumienia gazu, dla zmiennych wartości częstotliwości wirującego pola magnetycznego. Wyniki badań doświadczalnych przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Wykres zależności a) czasu mieszania, b) prędkości cyrkulacji cieczy, od prędkości pozornej strumienia gazu dla ekspozycji WPM w strefie wznoszącej



Rys. 3. Wykres zależności a) czasu mieszania, b) prędkości cyrkulacji cieczy, od prędkości pozornej strumienia gazu dla ekspozycji WPM w strefie opadającej

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie zaprezentowanych danych doświadczalnych stwierdzono wpływ zarówno prędkości liniowej strumienia powietrza, jak również częstotliwości i miejsca generowania wirującego pola magnetycznego, na czas mieszania i prędkość cyrkulacji cieczy w kolumnie airlift z zewnętrzną cyrkulacją cieczy.

Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem wartości U_{GR} uzyskiwane są niższe wartości czasu mieszania i wyższe wartości prędkości cyrkulacji cieczy. Natomiast biorąc pod uwagę oddziaływanie wirującego pola magnetycznego stwierdzono, że w przypadku ekspozycji WPM w strefie opadającej widoczny jest wyraźniejszy spadek czasu mieszania, niż w przypadku ekspozycji w strefie wznoszącej.

Podobne zależności zaobserwowano analizując uzyskane wyniki badań doświadczalnych dotyczących prędkości cyrkulacji cieczy. Na podstawie wykresów przedstawionych na rys. 2 b i 3 b stwierdzono, że wzrost częstotliwości pola magnetycznego wpływa na wzrost prędkości cyrkulacji cieczy, zwłaszcza w przypadku ekspozycji WPM w strefie opadającej. Prawdopodobnie wydaje się, że wynika to z zaburzeń przepływu w strefie wznoszącej ze względu na obecność dystrybutora gazu i większej ilości pęcherzy gazowych obecnych w tej strefie. Przepływ mieszaniny cieczerw-gazowej w strefie opadającej charakteryzuje się mniejszą burzliwością, zatem wpływ WPM jest wyraźniej obserwowalny.

LITERATURA

- [1] Grzywacz R. *Właściwości stacjonarne bioreaktorów barbotażowych typu airlift*. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2012.
- [2] Chisti M.Y. *Airlift bioreactors*. Elsevier Science Publishers LTD, 1989.
- [3] Chao Y., Ishida T., Sugano Y., Shoda M. Bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* in a 50-L internal-loop airlift reactor. *Biotech. Bioengin.* 68, (2000), 3, 345–352.
- [4] Bekassy-Molnar E., Marki E., Majeed J.G. Sulphur dioxide absorption in airlift-tube absorbers by sodium citrate buffer solution. *Chem. Engineer. Proces.* 44, (2005), 1039–1046.
- [5] Chavez-Parga M.C., Gonzalez-Ortega O., Negrete-Rodriguez M.I.X., Medina-Torres L., Silva E.M.E. Hydrodynamics, mass transfer and rheological studies of gibberellic acid production in an airlift bioreactor. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 23, (2007), 651–623.
- [6] Sikula I., Jurascik M., Markos J. Modeling of fermentation in an internal loop airlift bioreactor. *Chem. Engineer. Sci.* 62, (2007), 5316–5221.
- [7] Jia X., Wen J., Jiang Y., Liu X., Feng W. Modeling of batch phenol biodegradation in internal loop airlift bioreactor with gas recirculation by *Candida tropicalis*. *Chem. Engineer. Sci.* 61, (2006), 3463–3475.
- [8] Al-Qodah Z., Lafi W. Modeling of antibiotics production in magneto three-phase airlift fermenter. *Biochem. Engineer. J.* 7, (2001), 7–16.
- [9] Rakoczy R. *Analiza teoretyczno-doświadczalna wpływu wirującego pola magnetycznego na wybrane operacje i procesy inżynierii chemicznej*. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2011.

Edyta MAKUCH¹, Agnieszka WRÓBLEWSKA

WPŁYW CZASU PROWADZENIA EKSTRAKCJI NIEROZWINIĘTYCH PĄKÓW KWIATOWYCH DRZEWA GOŹDZIKOWCA WONNEGO NA ZAWARTOŚĆ SUBSTANCJI BIOLOGICZNIE AKTYWNYCH W EKSTRAKTACH ETANOLOWYCH

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

Do popularnych surowców roślinnych zawierających w swoim składzie substancje biologicznie aktywne zalicza się nierozwinięte pąki kwiatowe drzewa goździkowca wonnego (goździki). Współczesna nauka potwierdza cenne właściwości tego surowca analizując jego skład chemiczny oraz próbując definiować mechanizmy ich działania. Warto zwrócić uwagę, że substancje biologicznie aktywne zawarte w tym surowcu charakteryzują się działaniem przeciwdrobnoustrojowym (antyseptycznym, przeciwbólowym oraz grzybobójczym). Jednak najbardziej rozpowszechnionym metabolitem wtórnym o działaniu biologicznym jest olejek goździkowy, którego skład chemiczny zależy od metody oraz od czasu prowadzenia ekstrakcji.

Najbardziej rekomendowaną metodą otrzymywania olejku goździkowego jest destylacja z parą wodną, trwająca od 8 do 24 godzin. Wydajność tego procesu zwiększa kohabajca, czyli potrójna destylacja wody podestylacyjnej. W wyniku tego możliwe jest uzyskanie olejku eterycznego z wydajnością wynoszącą około 18%. Olejek goździkowy otrzymuje się także metodą hydrodestylacji w aparacie Clevengera. W ciągu 4 godzin prowadzenia procesu uzyskuje się olejek goździkowy z wydajnością wynoszącą około 5%. Olejek goździkowy może być także otrzymywany na drodze ekstrakcji z ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym. Superkrytyczna fluidalna ekstrakcja (SFE) prowadzi do uzyskania olejku eterycznego z wydajnością około 19,6% oraz zawierającego około 59% eugenolu – głównego składnika [1, 2, 3].

Olejek goździkowy pozyskiwany jest także z pędów, liści oraz z gałązek drzewa goździkowego. W ciągu 24 godzin prowadzenia destylacji z parą wodną uzyskuje się od 1,5 do 3,0% olejku o ciemnobrązowej barwie i ziemistym zapachu [4, 5, 6, 7].

Z literatury wynika, że także wyciągi alkoholowe uzyskiwane z nierozwiniętych pąków kwiatowych goździkowca charakteryzują się zróżnicowanym działaniem bakteriobójczym i bakteriostatycznym [8, 9, 10, 11].

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie procesu ekstrakcji pąków kwiatowych goździkowca wonnego w etanolu jako rozpuszczalniku. Proces prowadzono w aparaturze szklanej składającej się z reaktora szklanego o pojemności 500 cm³ zaopatrzonego w termometr i w chłodnicę zwrotną przez 3000 minut, w celu zbadania wpływu czasu prowadzenia ekstrakcji na zawartość składników biologicznie aktywnych. W trakcie trwania procesu z reaktora szklanego pobierano próbki, które następnie zidentyfikowano metodą spektrometrii masowej,

¹ Adres do korespondencji: Edyta Makuch, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, edyta.makuch@zut.edu.pl

sprężonej z chromatografią gazową (GC-MS). Do analiz zastosowano następujące parametry rozdziału:

- przepływ helu 0,7 ml/min,
- temperatura komory próbek 260°C,
- napięcie detektora 350 V,
- temperatura termostatu narastała według następującego programu: izotermicznie 50°C przez 1 minutę, wzrost temperatury z szybkością 8°C/min, izotermicznie 300°C przez 5 minut i chłodzenie do 50°C,
- współczynnik podziału próbki w dozowniku 20,
- objętość dozowanej próbki 0,1 µl,
- zakres masy jonów 32–350 m/z.

Analizy chromatograficzne wykonano na aparacie TRACE GC series z detektorem masowym VOYAGER przy zastosowaniu kolumny kapilarnej DB5 (30 m × 0,25 µm × 05 µm). Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Składniki chemiczne zawarte w badanych ekstraktach etanolowych

Nazwa badanego ekstraktu	Czas, po którym uzyskano ekstrakt etanolowy [min]	Związki zidentyfikowane metodą GC-MS w badanych ekstraktach
Ekstrakt 1	Ekstrakt uzyskany bezpośrednio po wprowadzeniu do reaktora szklanego materiału roślinnego i rozpuszczalnika polarnego	Eugenol beta-Kariofilen alfa-Kariofilen
Ekstrakt 2	Ekstrakt uzyskany po 1 minucie prowadzenia procesu	Octan eugenolu Tlenek beta-kariofilenu
Ekstrakt 3	Ekstrakt uzyskany po 2 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 4	Ekstrakt uzyskany po 3 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 5	Ekstrakt uzyskany po 4 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 6	Ekstrakt uzyskany po 5 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 7	Ekstrakt uzyskany po 10 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 8	Ekstrakt uzyskany po 15 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 9	Ekstrakt uzyskany po 30 minutach prowadzenia procesu	Eugenol
Ekstrakt 10	Ekstrakt uzyskany po 45 minutach prowadzenia procesu	Kopaen
Ekstrakt 11	Ekstrakt uzyskany po 60 minutach prowadzenia procesu	beta-Kariofilen
Ekstrakt 12	Ekstrakt uzyskany po 90 minutach prowadzenia procesu	alfa-Kariofilen
Ekstrakt 13	Ekstrakt uzyskany po 120 minutach prowadzenia procesu	delta-Kadinen
Ekstrakt 14	Ekstrakt uzyskany po 150 minutach prowadzenia procesu	Octan eugenolu
Ekstrakt 15	Ekstrakt uzyskany po 300 minutach prowadzenia procesu	Tlenek beta-kariofilenu
Ekstrakt 16	Ekstrakt uzyskany po 720 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 17	Ekstrakt uzyskany po 1140 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 18	Ekstrakt uzyskany po 1560 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 19	Ekstrakt uzyskany po 1980 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 20	Ekstrakt uzyskany po 2400 minutach prowadzenia procesu	
Ekstrakt 21	Ekstrakt uzyskany po 3000 minutach prowadzenia procesu	

Identyfikacja jakościowa ekstraktów etanolowych przeprowadzona metodą chromatografii gazowej sprężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) pokazała, że prowadząc proces ekstrakcji nierozwiniętych pąków kwiatowych drzewa goździkowego przez 1 minutę uzyskuje się ekstrakt zawierający następujące związki: eugenol, beta-kariofilen, alfa-kariofilen, octan eugenolu oraz tlenek beta-kariofilenu (ekstrakt 2). Ponadto wyżej wymienione związki zidentyfi-

kowano również w ekstrakcie 1, uzyskanym bezpośrednio po wprowadzeniu do reaktora szklanego surowca roślinnego i rozpuszczalnika polarnego – tabela 1.

Wydłużając czas prowadzenia procesu ekstrakcji od 2 do 3000 minut (ekstrakt 3 – ekstrakt 21) ilość związków zawartych w badanych próbkach wzrosła do 7. W tych ekstraktach zidentyfikowano takie związki, jak: eugenol, kopaen, beta-kariofilen, alfa-kariofilen, delta-kadinen, octan eugenolu oraz tlenek beta-kariofilenu – tabela 1.

Ekstrakcja nierozwiniętych pąków kwiatowych drzewa goździkowego umożliwia uzyskanie izolatów alkoholowych zawierających olejek goździkowy, w którego skład wchodzi takie związki, jak: węglowodór monoterpenowy (eugenol), węglowodory seskwiterpenowe (kopaen, beta-kariofilen, alfa-kariofilen, delta-kadinen), pochodna tlenowa węglowodorów monoterpenowych (octanu eugenolu) oraz pochodna tlenowa węglowodorów seskwiterpenowych (tlenku beta-kariofilenu). Związki te mogą mieć wpływ na właściwości biologiczne olejku eterycznego.

LITERATURA

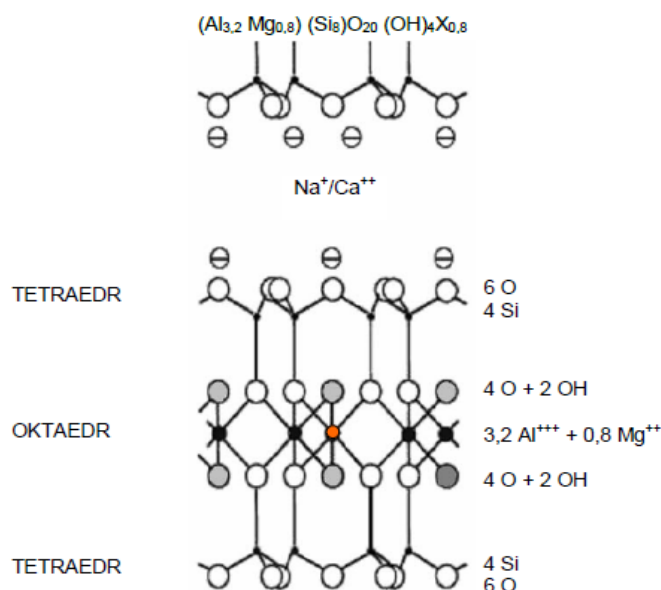
- [1] Kovács J., Horváth G., Kerényi M. A modified bioautographic method for antibacterial component screening against anaerobic and microaerophilic bacteria. *J. Microbiol. Methods* 123, (2016), 13–17.
- [2] Vazquez B.I., Fente C., Franco C.M., Vazquez M.J., Cepeda A. Inhibitory effects of eugenol and thymol on *Penicillium citrinum* strains in culture media and cheese. *Inter. J. Food Microbiol.* 67, (2001), 157–163.
- [3] Soto G.C., Burhanuddin. Clove oil as fish anaesthetic for measuring length and weight rabbifish (*Siganus lineatus*). *Aquaculture* 136, (1995), 149–152.
- [4] Makame Mbarawa P. Performance, emission and economic assessment of clove stem oil – diesel blended fuels as alternative fuels for diesel engines. *Renewable Energy* 33, (2008), 871–882.
- [5] Gulçin I., Gungor I., Beydemir S., Elnastaş M., Kufrevioglu O.I. Comparison of antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb) buds and lavender (*Lavandula stoechas* L.). *Food Chem.* 87, (2004), 394–400.
- [6] Cimanga K., Kambu K., Tona L., Apers S., De Bruyne S., Hermans N., Totte J., Pieters J., Vlietinck L. Correlation between chemical composition and antibacterial activity of essential oils of some aromatic medicinal plants growing in the Democratic republic of Congo. *J. Ethnopharm.* 79, (2002), 213–220.
- [7] Wenqiang G., Shufen L., Ruixiang T., Shaokun Y. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three extraction methods. *Food Chem.* 101, (2007), 1575–1581.
- [8] Góra J. *Najcenniejsze olejki eteryczne*. Wydaw. UMK, 2005, Toruń.
- [9] Majeed H., Liu F., Hategekimana J. Bactericidal action mechanism of negatively charged food grade clove oil nanoemulsions. *Food Chem.* 197, (2016), 75–83.
- [10] Nunez P.L., Aquino M. Microbicide activity of clove essential oil (*eugenia caryophyllata*). *Braz. J. Microbiol.* 5, (2012), 1255–1260.

WPLYW HYDROFILOWEGO MONTMORYLONITU ZASTOSOWANEGO W ROLI KATALIZATORA NA PROCES EPOKSYDACJI R-(+)-LIMONENU NADTLENKIEM WODORU

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-310, Szczecin

MONTMORYLONIT – BUDOWA, WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE

Montmorylonit (MMT) należy do grupy glinokrzemianów warstwowych składających się z pakietów trójwarstwowych T–O–T, charakterystycznych dla krzemianów o strukturze 2 : 1. W strukturze MMT występują głównie spolaryzowane wiązania kowalencyjne (atomowe), ale też jonowe. Typ wiązania jest zdeterminowany przez różnicę elektroujemności między oddziałującymi ze sobą atomami. Warstwa tetraedryczna (T) jest zbudowana głównie z atomów krzemu, jednakże tetraedry mogą posiadać w swojej strukturze zamiast krzemu również atomy glinu (rys.1). Z kolei warstwa oktaedryczna (O) jest zbudowana z atomów glinu, jak również atomów: krzemu, magnezu oraz żelaza [1].



Rys. 1. Struktura montmorylonitu [1]

Pomiędzy pakietami występuje przestrzeń, w której znajdują się kationy metali elektrodo-datnych: Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Li⁺ oraz Al³⁺, które są zdolne do wymiany (reakcja wymiany). W przy-rodzie najczęściej spotykany jest montmorylonit wapniowy. Montmorylonit ten można poddać

modyfikacji w celu uzyskania materiału o lepszych właściwościach fizykochemicznych. Jako prosty zabieg modyfikacji, najczęściej stosuje się aktywację z udziałem kationów sodu, dzięki czemu otrzymuje się tzw. montmorylonit sodowy. Zabieg modyfikacji, w przypadku montmorylonitu, jest możliwy dzięki właściwości jaką posiada MMT, czyli zdolności do wymiany jonowej (CEC), która jest uwarunkowana występowaniem w przestrzeni między pakietowej montmorylonitu wiązań jonowych [1].

Montmorylonit stanowi główny składnik ilastej skały osadowej – bentonitu. Materiał ten stanowi bardzo ważny składnik nanokompozytów nanopolimerowych. Struktury uzyskane po wprowadzeniu montmorylonitu do matrycy polimerowej mogą być różnorodne pod względem uporządkowania warstw minerału w nanokompozycie [2]. Są one zależne od rodzaju polimeru użytego do otrzymania nanokompozytu, a przede wszystkim od jego charakteru (polarny, czy niepolarny) oraz od właściwości MMT, właściwości związku użytego do modyfikacji MMT i długości jego łańcuchów. Generalnie, struktury nanokompozytu z udziałem MMT można podzielić na [2]:

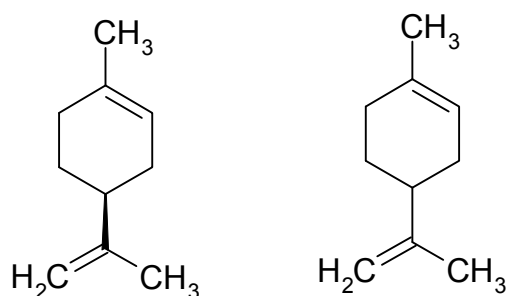
– nanokompozyty interkalowane, w których przenikanie makrocząsteczek w strukturę warstwową glinokrzemianu zachodzi w sposób regularny, niezależnie od stosunku silikatu do matrycy polimerowej. Przestrzenie międzywarstwowe tego rodzaju nanokompozytów składają się z kilku molekularnych warstw polimeru;

– nanokompozyty flokulowane mają budowę podobną do interkalowanych z tym, iż warstwy MMT ulegają flokulacji na skutek oddziaływań hydroksylowanych końców warstw glinokrzemianu;

– nanokompozyty exfoliowane, w których poszczególne warstwy silikatu są oddzielone od siebie o pewną odległość, uzależnioną od ładunku glinokrzemianu.

UTLENIANIE R-(+)-LIMONENU ZA POMOCĄ NADTLENKU WODORU I W OBECNOŚCI MONTMORYLONITU

Limonen jest związkiem pochodzenia naturalnego, zaliczany do monoterpenu. Posiada jedno centrum chiralności i co za tym idzie, występuje w formie dwóch enancjomerów rysunek 2.



Rys. 2. Enancjomery limonenu występujące w przyrodzie

R-(+)-limonen jest najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie. Stanowi on główny składnik olejków eterycznych otrzymywanych ze skórek owoców cytrusowych, które są odpadami przy produkcji soków owocowych. Charakteryzuje się on świeżym, cytrusowym zapachem. Odmiernymi właściwościami charakteryzuje się S-(-)-limonen. Występuje on w niewielkich

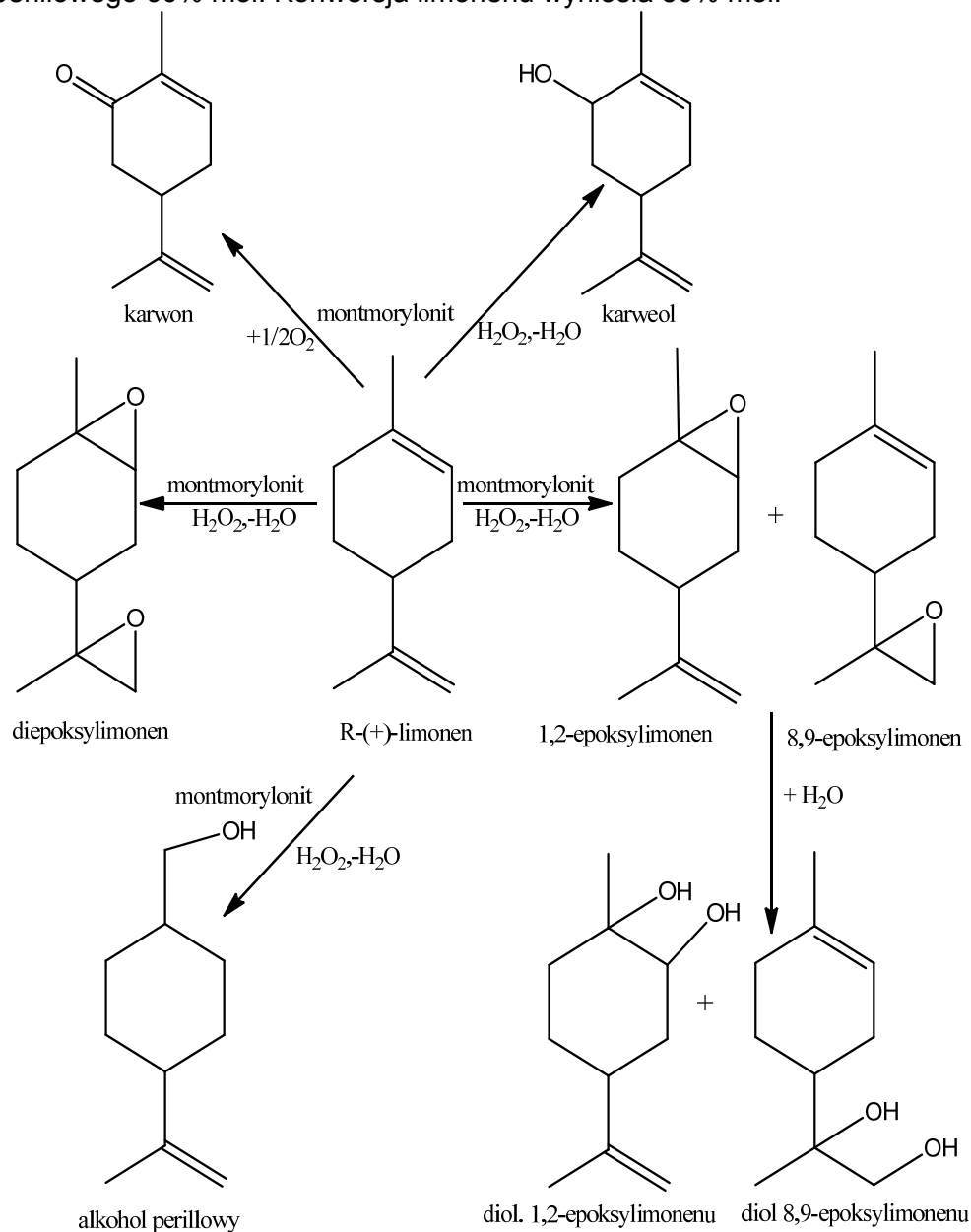
ilościach w korzeniu marchwi i kminku. Charakteryzuje się on sosnowym aromatem. Chemiczna struktura limonenu jest zbliżona do struktury wielu tlenowych pochodnych monoterpenoidów, takich jak: alkohol perillowy, karweol, karwon, czy mentol, dlatego może on stanowić prekursor w produkcji tych związków zapachowych. Prowadzono również badania nad biotransformacją R-(+)-limonenu do α -terpineolu. Związek ten stanowi ważny produkt handlowy, wykorzystywany w mydłach, kosmetykach i w preparatach zapachowych, gdyż charakteryzuje się on kwiatowym zapachem [3].

Limonen stosowany jest w syntezach wielu użytecznych półproduktów dla chemii organicznej i przemysłu organicznego, a także jako alternatywny rozpuszczalnik do syntez organicznych, gdyż jest tani, biodegradowalny i mało toksyczny; jego wadą jest to, że łatwo się utlenia, więc nie może być rozpuszczalnikiem w reakcjach utleniania. Związek ten może być także stosowany jako środek czyszczący do sprzętu elektronicznego, ze względu na właściwości odtłuszczające. Limonen znalazł również zastosowania, jako komponent zapachowy w produktach chemii gospodarczej (detergenty, odświeżacze powietrza). R-(+)-limonen stosowany jest również w masażach oraz do walki z cellulitem. W przemyśle polimerowym stanowi on cenny monomer do produkcji „pachnących” i biodegradowalnych polimerów [4]. Szerokie zastosowania limonenu wynikają z faktu, że posiada on szkielet węglowy zbliżony budową do budowy wielu związków biologicznie aktywnych, stosowanych między innymi w medycynie, w kosmetyce czy w przemyśle perfumeryjnym.

Limonen łatwo ulega procesom utleniania do różnych cennych pochodnych tlenowych, m.in. do karwonu, karweolu, alkoholu perillowego oraz 1,2-epoksyliemonenu. W literaturze opisano wiele metod prowadzenia procesów utleniania R-(+)-limonenu. W większości przypadków są to procesy z użyciem materiałów heterogenicznych jako katalizatorów. Jedną z nowszych metod jest zastosowanie katalizatorów tytanowo-silikalitowych (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15). Jako utleniacz w tym procesie stosowano nadtlenek wodoru oraz wodoronadtlenek *tert*-butylu. Proces ten wykazuje wysoką selektywność do produktu epoksydowego tzn. 1,2-epoksyliemonenu (60% mol).

Alternatywną dla procesu utleniania R-(+)-limonenu nadtlutkiem wodoru na katalizatorach tytanowo-silikalitowych może być utlenianie z zastosowaniem naturalnego surowca, jakim jest montmorylonit. Wstępne badania wykazały wysoką aktywność katalityczną montmorylonitu w procesie utleniania R-(+)-limonenu nadtlutkiem wodoru. Na rys. 3. przedstawiono zachodzące reakcje utleniania R-(+)-limonenu nadtlutku wodoru w obecności montmorylonitu o charakterze hydrofilowym. W przeciwieństwie do klasycznych metod utleniania limonenu z użyciem katalizatorów tytanowo-silikalitowych, reakcja może być prowadzona bez użycia rozpuszczalnika. W procesie tym powstaje wiele cennych pochodnych tlenowych R-(+)-limonenu (alkohol perillowy, 1,2-epoksyliemonen, karwon i karweol), które są otrzymywane w innych katalitycznych procesach utleniania R-(+)-limonenu, ale także powstają inne cenne związki (diepoksyliemonen oraz 8,9-epoksyliemonen). Proces utleniania R-(+)-limonenu z użyciem montmorylonitu jako katalizatora spełnia wymogi „zielonej chemii”, gdyż jedynym produktem ubocznym w tym procesie jest woda. Inną zaletą tego procesu jest zastosowanie całkowicie naturalnych surowców, tzn. R-(+)-limonenu pozyskanego z biomasy poprodukcyjnej soku pomarańczowego i montmorylonitu – składnika naturalnych ziem ilastych.

Proces utleniania R-(+)-limonenu 60% nadtlaniem wodoru prowadzono bez rozpuszczalnika, w temperaturze 80°C i w czasie 24 h. Zastosowano stosunek molowy limonenu/nadtlenek wodoru równy 1 : 1. Osiągnięto wysoką selektywność procesu w kierunku alkoholu perillowego 60% mol. Konwersja limonenu wyniosła 50% mol.



Rys. 3. Produkty otrzymywane w procesie utleniania R-(+)-limonenu z zastosowaniem montmorylonitu jako katalizatora

LITERATURA

- [1] Pagacz J., Pielichowski K. Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii. *Czasopismo Techniczne Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej* 1, (2007), 134–147.
- [2] Olejnik M. Nanokompozyty polimerowe z udziałem montmorylonitu– otrzymywanie, metody oceny, właściwości i zastosowanie. *Techniczne Wyroby Włókiennicze* (2008), 67–74.

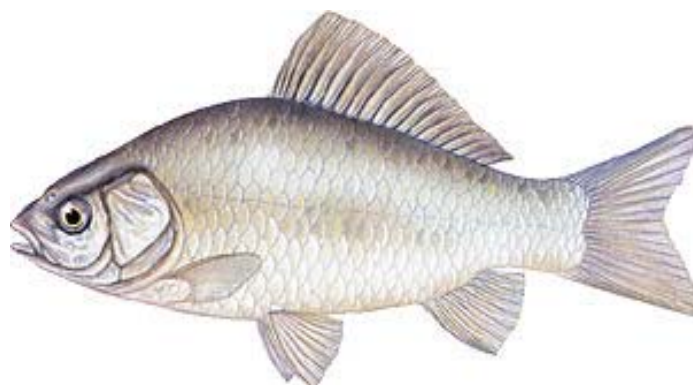
- [3] Malko M., Wróblewska A. The importance of R-(+)-limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry. *Chem. Inter.* 4, (2016), 198–202.
- [4] Sharma S., Srivastawa A.K. Radical co-polymerization of limonene with N-vinyl pyrrolidone: synthesis and characterization. *Designed Monom. Polym.* 9, (2006), 503–518.

Paweł MASALSKI¹

PORÓWNANIE PODSTAWOWEGO SKŁADU CHEMICZNEGO MIĘSA KARASIA SREBRZYSTEGO (*CARASSIUS GIBELIO*) Z JEZIOR O ZŁYM STANIE EKOLOGICZNYM

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Karaś srebrzysty (*Carassius gibelio*) (rys. 1) naturalnie zamieszkuje wody wschodniej Azji, a w Polsce pojawił się na początku XX wieku i określany jest mianem ryby Dalekiego Wschodu [1, 2].



Rys. 1. Karaś srebrzysty (*Carassius gibelio*)

Powszechnym siedliskiem karasia srebrzystego są nizinne jeziora, stawy oraz rzeki, przy czym szczególnie licznie gatunek ten występuje w zbiornikach, które sąsiadują ze stawami zamieszkałymi przez karpie. Jest gatunkiem ryby wszystkożerne, a najczęstszym elementem diety są skorupiaki planktonowe, mięczaki, larwy owadów oraz rośliny [1, 3, 4].

Karaś srebrzysty jest rybą wysoce odporną na niekorzystne warunki bytowania, czego dowodem jest fakt, że osobniki tego gatunku często są jedynymi rybami zamieszkującymi wody jezior płytkich, podatnych na znaczne wysychanie. Znosi on również wyższą niż przeciętną mętność wody, znaczne wahania pH jak i ekstremalne wahania temperatury oraz tlenu rozpuszczonego w wodzie (ubytki tlenu nawet do 0,5–0,7 mg/l). Ponadto jest rybą bardzo odporną na wprowadzone do wody zanieczyszczenia [1, 2].

Podstawowymi parametrami charakteryzującymi mięso ryb jest zawartość czterech podstawowych składników: suchej masy, białka, tłuszczu oraz popiołu. Ilościowy udział tych składników oraz wzajemne proporcje zależą od wielu czynników, wśród których największe znaczenie mają: gatunek i wiek ryb oraz ich płeć i cechy osobnicze, jak również stadium rozwojowe i pora roku. Miejsce bytowania ryb jak i dostęp do pokarmu mają również ważne znaczenie w ilościowych proporcjach podstawowych składników mięsa [5, 6].

¹ Adres do korespondencji: Paweł Masalski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa, Zakład Sozologii Wód, ul. Kazimierza Królewicza 4B, 71-550 Szczecin, Polska, e-mail: pawel.masalski@zut.edu.pl

Mając na uwadze wysoką odporność tego gatunku na warunki bytowania, przeprowadzono badania, mające na celu porównanie podstawowych składników ciała (sucha masa, białko ogólne, tłuszcz, popiół) w mięsie karasia srebrzystego odłowionego z jeziora Osłonińskiego i jeziora Wielkiego zaliczanych do akwenów o złym stanie ekologicznym.

Jezioro Osłonińskie wchodzi w skład ciągu jezior Przemęckich, a dokładniej wraz z jeziorem Górskim tworzy jezioro Przemęckie Środkowe, które łączy się od północy i zachodu z jeziorami: Przemęckim Północnym i Przemęckim Zachodnim. Jeziora znajdują się na terenie powiatu wolsztyńskiego oraz powiatu leszczyńskiego [7].

Jezioro Osłonińskie pod względem podatności na degradację zostało zaklasyfikowane do klasy III (silnie zeutrofizowane). Badania wody jeziora wykazały przekroczenie norm wskaźników fizykochemicznych (ChZT_{Cr} , BZT_5 , przewodności elektrolitycznej właściwej, azotu całkowitego, chlorofilu a, oraz suchej masy sestonu) klasyfikując je do jezior pozaklasowych [7].

Źródłem zanieczyszczeń w wodzie jeziora Osłonińskiego są spływy obszarowe z pól uprawnych i łąk. Istotnym zagrożeniem dla jakości wód jest również turystyczne wykorzystanie okolic jeziora (ośrodki wypoczynkowe, prywatne działki rekreacyjne, kempingi) jak i samego jeziora – turystyka wodna [8].

Jezioro Wielkie (Boszkowskie Wielkie) znajduje się w powiecie leszczyńskim. Należy do jezior płytkich o silnie zamulonym dnie. Naturalne otoczenie jeziora oraz oddziaływująca na nie zlewnia powodują, że jezioro jest bardzo podatne na degradację. Zlewnię tego akwenu stanowią głównie spływy z łąk oraz gruntów rolnych. Zagrożeniem dla jakości wód tego jeziora jest również komunalna oczyszczalnia ścieków w Grotnikach obsługująca oprócz pobliskich wsi również obszary rekreacyjne zlokalizowane wokół jeziora. Ocena stanu wody wykonana przez WIOŚ w 2014 roku, klasyfikuje jezioro Wielkie do akwenów o złym stanie ekologicznym [9].

Badania monitoringowe wód jeziora Wielkiego wskazały na silne zanieczyszczenie substancjami organicznymi. Oznaczony wskaźnik BZT_5 odpowiadał klasie III, natomiast wartości ChZT_{Cr} oraz azotu ogólnego nie odpowiadały normom. Przekroczone zostały również zawartości zanieczyszczenia substancjami nieorganicznymi. Z tego powodu jezioro zakwalifikowano do pozaklasowych [10].

W przeciwieństwie do jeziora Osłonińskiego, jezioro Wielkie nie jest wykorzystywane rekreacyjnie i turystycznie z powodu trudnego dostępu do brzegów jak i ze względu na otoczenie jeziora, które stanowią bagna i podmokłe łąki [9, 10].

Analiza podstawowego składu mięsa karasia srebrzystego odłowionego z jeziora Osłonińskiego i jeziora Wielkiego wykazała niewielkie różnice w obrębie zawartości składników takich jak: sucha masa, białko oraz tłuszcz.

Zawartość suchej masy kształtowała się na poziomie 23,03 i 23,78%, odpowiednio w mięsie karasia z jeziora Osłonińskiego i jeziora Wielkiego.

Porównując średnie zawartości białka ogólnego dla karasia srebrzystego z obu jezior wykazano podobne jego wartości – 19,10% w próbkach z jeziora Osłonińskiego i 19,46% z jeziora Wielkiego. Jednak w obrębie poszczególnych próbek odnotowano wahania w procentowej zawartości tego składnika. W rybach z jeziora Osłonińskiego zawartość białka za-

wierała się w przedziale od 17,72 do 20,29%, a w rybach z jeziora Wielkiego od 17,9 do 22,23%.

Zawartość tłuszczu w mięsie ryb z jeziora Ośloneńskiego wahała się w szerokim zakresie od 0.82 do 6.31%. Natomiast zawartość tego składnika w mięsie ryb z jeziora Wielkiego była mniej zróżnicowana i mieściła się w przedziale od 1,05 do 2,91%.

Średnia zawartość popiołu w próbkach karasia odłowionego z jeziora Ośloneńskiego wynosiła 1,40%, natomiast w rybach odłowionych z jeziora Wielkiego zawartość popiołu była niższa i wynosiła 0,94%.

Ocena podstawowych składników chemicznych (sucha masa, białko ogólne, tłuszcz) w mięsie karasia srebrzystego odłowionego z jeziora Ośloneńskiego i jeziora Wielkiego nie wykazała statystycznie istotnych różnic. Natomiast zawartość popiołu w mięsie ryb pochodzących z obu jezior różniła się istotnie, i była wyższa w przypadku karasi odłowionych z jeziora Ośloneńskiego.

LITERATURA

- [1] Szczerbowski J.A. *Charakterystyka, biologia i występowanie gatunków ryb wód śródlądowych Polski – Karaś srebrzysty*. [w: Ryby słodkowodne Polski]. Red. M. Brylińska PWN, Warszawa, (2000), 209–214.
- [2] Szczerbowski J.A. *Biologia, znaczenie gospodarcze, chów i hodowla oraz odłowy raków i ryb – karaś srebrzysty*. [w: Rybactwo Śródlądowe]. Red. J.A. Szczerbowski. Wyd. IRŚ Olsztyn, (2008), 242–243.
- [3] De Giosa M., Czerniejewski P., Rybczyk A. Seasonal Changes in Condition Factor and Weight-Length Relations of Invasive *Carassius gibelio* (Bloch, 1785) from Leszczynskie Lakeland, Poland. Hindawi Publishing Corporation. *Adv. Zool.* 2014.
- [4] Rybczyk A. Selected Aspect of Biological Characteristics of Prussian Carp (*Carassius auratus gibelio* BLOCH, 1783). Food, Feeding and Condition. *Acta. Sci. Pol. Piscaria* 5(2), (2006), 39–82.
- [5] Kołakowska A., Kołakowski E. Szczególne właściwości żywieniowe ryb. *Przem. Spoż.* 6(55), (2001), 10–13.
- [6] Tórz A., Nędzarek A., Radziejewska T., Kiełpiński M. *Abiotic Environmental Factors Affecting Seafood Safety and Properties*. [w: Environmental Effects on Seafood Availability Safety and Quality]. E.G. Dackowska-Kozon, B. Sun-Pan. CRC Press. ISBN: 9781439803271, (2010) 151–170.
- [7] WIOŚ. *Raport o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2000*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Poznań, (2001).
- [8] Operat Rybacki dla rybackiego użytkowania wód płynących wchodzących w skład obwodu rybackiego o nazwie VIII.10. Jezioro Przemęckie na rzece Kanał Przemęcki nr 4, (2016).
- [9] WIOŚ. *Raport o stanie środowiska w Wielkopolsce w roku 2014*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Poznań, (2015).
- [10] Operat Rybacki dla rybackiego użytkowania wód płynących wchodzących w skład obwodu rybackiego Jezioro Wielkie na rzece Kanał Przemęcki nr 2, (2005).

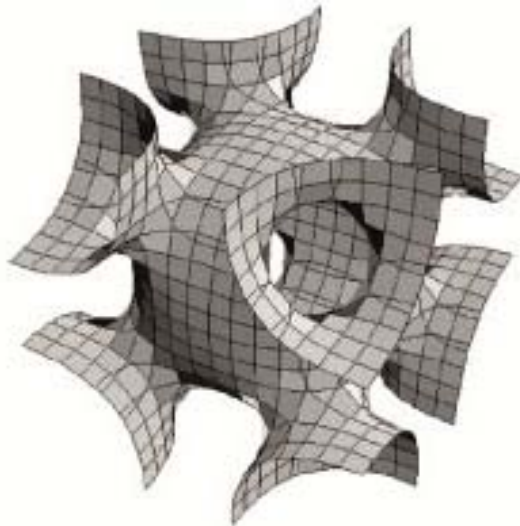
MATERIAŁ Ti-SBA-16 – WŁAŚCIWOŚCI, SYNTEZA ORAZ CHARAKTERYSTYKA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

WSTĘP

Uporządkowane materiały mezoporowate zaczęły przyciągać uwagę naukowców od momentu otrzymania rodziny materiałów M41S. Charakteryzują się one dobrą stabilnością hydrotermalną oraz otrzymywane są z niedrogich, komercyjnie dostępnych materiałów. Jednakże największą zaletą tych materiałów jest łatwość modyfikacji ich właściwości, takich jak: wielkość porów, powierzchnia właściwa, objętość porów i grubość ścianek. Powyższe cechy sprawiły, że uporządkowane materiały mezoporowate znalazły zastosowanie w: katalizie, technologiach separacji, adsorpcji i medycynie, jako nośniki leków. Duży rozmiar porów pozwolił na wykorzystanie tych materiałów w reakcjach z cząsteczkami o dużych rozmiarach [1].

Jednym z uporządkowanych materiałów mezoporowatych jest materiał SBA-16 o strukturze kubicznej (grupa $Im\bar{3}m$), gdzie każdy z mezoporów połączony jest z ośmioma sąsiednimi komórkami.



Rys. 1. Kubiczna struktura materiału SBA-16 [2]

Materiał ten może być modyfikowany poprzez wbudowanie jonów tytanu w strukturę krzemionki. Tak otrzymane katalizatory chętnie wykorzystywane są w reakcjach utleniania oraz izomeryzacji, ze względu na wysoką aktywność jonów tytanu, dużą powierzchnię właściwą, wysoką stabilność hydrotermalną, dużą objętość oraz uporządkowany rozkład porów

[3]. Nie tylko atomy tytanu mogą być wbudowywane w strukturę krzemionki. Z powodzeniem udało się zsyntezować katalizatory o strukturze SBA-16 zawierające w swojej strukturze takie metale jak molibden [4].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem pracy było przygotowanie materiału Ti-SBA-16 metodą opisaną przez Gobina [4]. Podczas syntezy wykorzystano następujące materiały: jako templat Pluronic F 127 (Sigma Aldrich), jako źródło krzemu o-krzemian tetraetylu (TEOS, 98% Aldrich), kwas solny (35–37% Chempur), jako źródło tytanu o-tytanian tetraizopropylu (TiPOT 97%, Aldrich), wodę dejonizowaną oraz 1-butanol (cz.d.a., POCH). W standardowej syntezie 3 g kopolimeru F127 rozpuszczono w roztworze 144 g wody dejonizowanej oraz 6 g stężonego kwasu solnego. Po około 20–30 minutach, do mieszaniny dodano 9 g 1-butanolu, który pełnił rolę kosurfaktanta. Następnie po godzinie intensywnego mieszania, mieszaninę 14,2 g TEOS oraz 1,3 g TiPOT dodano do wcześniej przygotowanego roztworu. Całość roztworu była następnie mieszana w temperaturze 45°C przez 24 godziny. Kolejnym krokiem było przeniesienie otrzymanego żelu do autoklawu, gdzie przebywał bez mieszania w temperaturze 100°C i w warunkach hydrotermalnych. Uzyskany osad odsącza się, przemywa wodą dejonizowaną i metanolem na filtrze oraz suszy w temperaturze 100°C przez 24h, a następnie kalcynuje przez 5 h w temperaturze 550°C. W ten sposób otrzymano materiał Ti-SBA-16 w postaci białego proszku. Otrzymany materiał badano za pomocą następujących metod instrumentalnych:

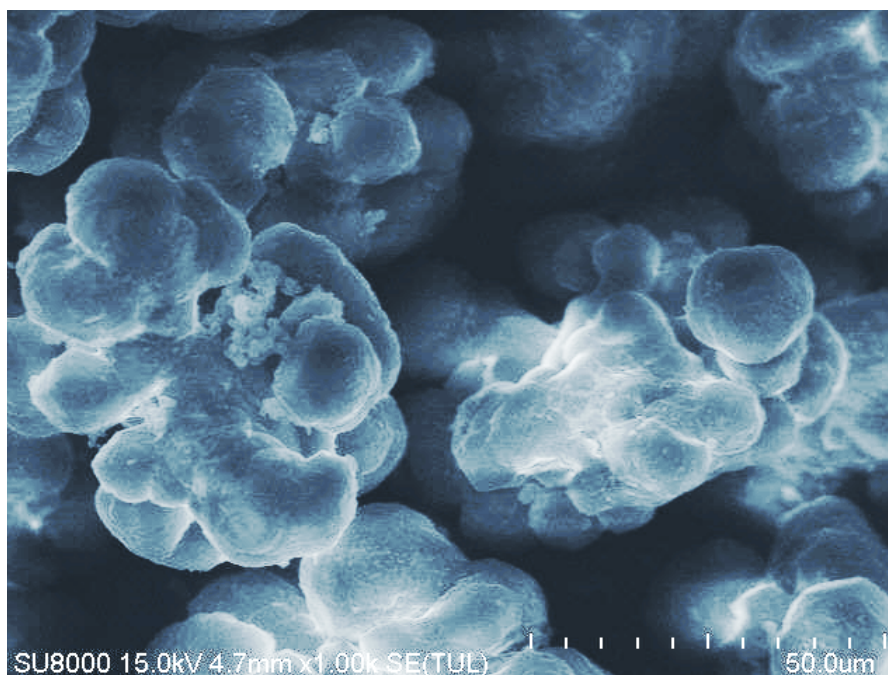
- XRD (dyfrakcyjna spektroskopia rentgenowska) – potwierdzenie struktury otrzymanego materiału. Badania wykonano na dyfraktometrze XPERT Pro w zakresie kąta 2 theta od 0 do 10° z użyciem lampy miedziowej o długości fali 154 nm,
- UV-Vis (spektroskopia w świetle widzialnym) – potwierdzenie włączenia tytanu do struktury SBA-15. Badania wykonano na spektrofotometrze SPECORD M40,
- FT-IR (spektroskopia w podczerwieni) – potwierdzenie struktury otrzymanego materiału oraz włączenia tytanu do struktury mezoporowatej krzemionki. Badania wykonano na spektrofotometrze Thermo Nicolet 380,
- SEM (skaningowa mikroskopia elektronowa) – określenie morfologii otrzymanych materiałów. Badania wykonano na aparacie JOEL JSM-6100 instrument,
- EDX (mikroanaliza rentgenowska) – określenie składu chemicznego otrzymanych materiałów. Badania wykonano na aparacie Oxford X-ray analyzer ISIS 300,
- Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu – określenie właściwości powierzchni materiałów. Badania wykonano na aparacie Quantchrome Instruments.

Właściwości powierzchni oraz zawartość tytanu w otrzymanym materiale zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości powierzchni materiału Ti-SBA-16

Powierzchnia właściwa BET	Objętość całkowita porów	Objętość mikroporów	Zawartość jonów Ti
[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	[% wag.]
1037	0,89	0,14	0,4

Na zdjęciu SEM otrzymanego materiału można zauważyć dobrze wykształcone, owalne cząstki, które łączą się w większe struktury i jest to typowe dla mezoporowatej krzemionki



Rys. 2. Zdjęcie SEM materiału SBA-16

Pozostałe metody instrumentalne (IR, XRD) pozwoliły na identyfikację utworzonej struktury, natomiast spektroskopia Uv-Vis pozwoliła na określenie, w jaki sposób tytan został włączony w strukturę krzemionki.

LITERATURA

- [1] Rivera-Muniz E., Huirache-Acuna R. Sol Gel-Derived SBA-16 Mesoporous Material, *Int. J. Mol. Sci.* 11, (2010), 3069–3086.
- [2] Sakamoto Y., Kaneda M., Terasaki O., Zhao D., Kim J., Stucky G., Shin H., Ryoo R. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature* 408, (2000), 449–453.
- [3] Shen S., Deng Y., Zhu G., Mao D., Wang Y., Wu G., Li J., Liu X., Lu G., Zhao D. Synthesis and characterization of Ti-SBA-16 ordered mesoporous silica composite. *J. Mater. Sci.* 42, (2007), 7057–7061.
- [4] Kong L., Li J., Zhao Z., Liu Q., Sun Q., Liu J., Wei Y. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of MoO_x dispersion. *Appl. Catal. A Gen.* 510, (2016), 84–97.
- [5] Gobin O., Wan Y., Zhao D., Kleitz F., Kaliaguine S. Mesostructured Silica SBA-16 with Tailored Intrawall Porosity Part 1: Synthesis and Characterization. *J. Phys. Chem. C.* 111, (2007), 3053–3058.

PRZEGLĄD PODSTAWOWYCH INFORMACJI O OGNIWACH PALIWOWYCH, ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM OGNIW PALIWOWYCH TYPU PEM

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Postęp technologiczny związany jest z ciągłym zwiększeniem ilości zużywanej energii elektrycznej i cieplnej – pozyskiwanej głównie z nieodnawialnych źródeł energii (np.: z węgla kamiennego, węgla brunatnego, uranu, torfu ropy naftowej, gazu ziemnego). Intensywna eksploatacja paliw kopalnianych – wiążąca się z wyczerpywaniem zasobów surowców naturalnych – wymaga poszukiwania nowych, alternatywnych źródeł pozyskiwania energii. Zgodnie z dyrektywą 2009/28/WE w sprawie odnawialnych źródeł energii ustanowiono, że 20% całkowitego zużycia energii w UE do 2020 r. musi pochodzić ze źródeł odnawialnych (dla Polski limit ten został ustalony na poziomie do 15% w 2020 r. – na podstawie Krajowego Planu Działania w Zakresie Energii ze Źródeł Odnawialnych z 2010 r.). Każde państwo członkowskie UE zostało zobowiązane do tego, aby udział energii ze źródeł odnawialnych we wszystkich rodzajach transportu do 2020 r. wynosił co najmniej 10% końcowego zużycia energii w komunikacji. Nowe cele indykatywne na lata 2010–2020, zawarte w Krajowym Planie Działania w Zakresie Energii ze Źródeł Odnawialnych z 2010 r., zakładają dynamiczny rozwój technologii energetyki odnawialnej, w tym ogniw paliwowych, zasilanych z odnawialnych zasobów energetycznych. Uchwalenia dyrektywy mają również na celu redukcję emisji gazów cieplarnianych [1, 2, 3] oraz spełnienie postanowień Protokołu z Kioto (1997 r.), uzupełniającego Ramową Konwencję Organizacji Narodów Zjednoczonych (1992 r.) w sprawie zmian klimatu. Wymienione przepisy prawne mają duże znaczenie dla zwiększenia bezpieczeństwa dostaw energii [1, 4], wspierania rozwoju technologicznego, tworzenia możliwości zatrudnienia oraz rozwoju regionalnego.

Jednym z rozważanych rozwiązań technologii energetyki odnawialnej jest produkcja czystej energii elektrycznej przy wykorzystaniu ogniw paliwowych. Urządzenia te bezpośrednio przekształcają energię chemiczną zawartą w paliwie w energię elektryczną i ciepłą [5, 6, 7]. Dzięki eliminacji wielokrotnych przemian energii na inne, pośrednie formy energii (np. w przypadku turbiny parowej występuje kilka transformacji energetycznych: z energii chemicznej paliwa w energię ciepłą, następnie mechaniczną i dopiero na końcu w energię elektryczną), ogniwa paliwowe charakteryzują się większymi wydajnościami niż silniki spalinowe, turbiny i układy hybrydowe [7]. W tabeli 1 przedstawiono porównanie wydajności ogniw paliwowych i innych, przykładowych urządzeń produkujących prąd elektryczny.

Tabela 1. Zestawienie wydajności różnych urządzeń wytwarzających prąd elektryczny [7]

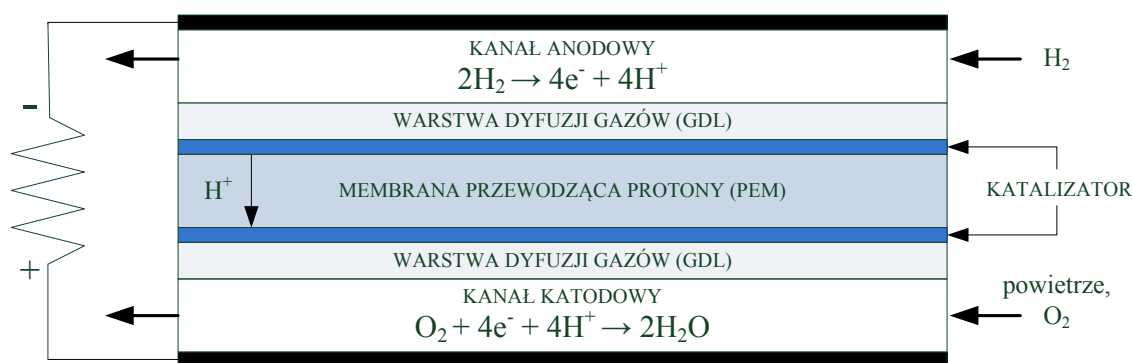
Urządzenie wytwarzające prąd elektryczny		Wydajność, %
Ogniwa paliwowe	ogólnie	35–65
	typu PEM	40–55
Silniki spalinowe	wysokoprężne Diesala	30–35
	niskoprężne	15–25
Turbiny	parowe	33–40
	wiatrowe	20–50
Układy hybrydowe		40–50

Uwagi: wydajność obliczona jako stosunek uzyskanej energii elektrycznej do energii wprowadzonej.

Problemy z wprowadzeniem ogniw paliwowych do powszechnego zastosowania wynikają z powodu wysokich kosztów produkcji [1, 8], krótkiego czasu eksploatacji [1, 9] oraz problemów technicznych, wpływających na efektywność ich pracy [1]. Udoskonalenie pracy ogniw oraz wzrost ich wydajności można osiągnąć poprzez dokładne zrozumienie przebiegu reakcji chemicznych i procesów transportu, które w nich zachodzą. Badania eksperymentalne ogniw paliwowych są bardzo kosztowne, w związku z czym poszukuje się alternatywnych rozwiązań. Jednym z nich jest modelowanie matematyczne polegające na opisie matematycznym badanego zjawiska.

Jednym z najbardziej obiecujących i najczęściej stosowanych ogniw paliwowych jest obecnie ogniwo ze stałą polimerową membraną typu PEM (z ang. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*). Celem niniejszej pracy jest zgromadzenie, opracowanie i usystematyzowanie wiedzy oraz informacji na temat ogniw paliwowych, a szczególnie ogniw paliwowych typu PEM. W pracy zawarto między innymi ogólny zarys wad i zalet szeroko pojętych ogniw paliwowych oraz krótki rys historyczny ich rozwoju na przestrzeni lat [7, 10]. Ponadto przedstawiono przykładowe sposoby klasyfikacji ogniw paliwowych, które uwzględniają różne kryteria [11, 12]. Główną część pracy stanowiła charakterystyka poszczególnych elementów składowych ogniwa paliwowego typu PEM. W tej części został uwzględniony opis stosowanych membran, katalizatorów, elektrod oraz elementów wchodzących w skład systemów umożliwiających pracę z ogniwami paliwowymi typu PEM. Do takich podsystemów należą: podsystemy doprowadzające reagenty, odprowadzające wodę i ciepło oraz przetworniki napięcia.

Powszechne zainteresowanie ogniwami typu PEM wynika przede wszystkim z ich wysokiej wydajności, niskiej (lub praktycznie zerowej) emisji zanieczyszczeń oraz stosunkowo niskiej temperatury pracy. Ponadto ogniwa paliwowe typu PEM charakteryzują się szerokim obszarem zastosowań zarówno obecnie, jak i potencjalnie. Tego typu ogniwa służą jako pomocnicze jednostki zasilające, jednostki pracujące w systemach kogeneracji, a także jako zasilanie sprzętów elektronicznych (np. telefony, laptopy) oraz środków transportu (np. rowery, samochody i samoloty). Tego typu ogniwo charakteryzuje się stosunkowo prostą budową, która schematycznie została przedstawiona na rysunku 1.



Rys. 1. Uproszczony schemat budowy i działania ogniwa paliwowego typu PEM [13, 14]

LITERATURA

- [1] De Simon G., Parodi F., Fermeglia R., Taccani R. Simulation of process for electrical energy production based on molten carbonate fuel cells. *J. Power Sour.* 115, (2003), 210–218
- [2] Specchia S. Fuel processing activities at European level: A panoramic overview. *Inter. J. Hydrogen Energy* 39, (2014), 17953–17968.
- [3] Williams M.C., Strakey J.P., Surdoval W.A. The U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy Stationary Fuel Cell Program. *J. Power Sour.* 143, (2005), 191–196.
- [4] Spiegel C. *PEM Fuel Cell Modeling and Simulation using Matlab*. Elsevier Inc., 2008, ISBN 978-0-12-374259-9.
- [5] Larminie J. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons Inc., 2003, ISBN 0-470-84857-X.
- [6] Erdinc O., Uzunoglu M. Recent trends in PEM fuel cell-powered hybrid systems: Investigation of application areas, design architectures and energy management approaches. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 14, (2010), 2874–2884.
- [7] Sharaf O.Z., Orhan M.F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 32, (2014), 810–853.
- [8] Williams M.C., Strakey J., Sudoval W. U.S. DOE fossil energy fuel cells program. *J. Power Sour.* 159, (2006), 1241–1247.
- [9] Benzinger J., Chia E., Moxley J.F., Keyrekidis I.G. The dynamic response of PEM fuel cells to changes in load. *Chem. Engineer. Sci.* 60, (2005), 1743–1759.
- [10] Lucia U. Overview on fuel cells. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 30, (2014), 164–169.
- [11] EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, *Fuel Cell Handbook*, Morgantown, West Virginia, 2000.
- [12] Barbir F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier Inc., 2013, ISBN: 978 0 12 387710 9.
- [13] Maher A.R., Sadiq A.B. Modelling of proton exchange membrane fuel cell performance based on semi-empirical equations. *Renew. Ener.* 30, (2005), 1587–1599.
- [14] Kirubakaran A., Jain S., Nema R.K. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renew. Sustain. Ener. Rev.* 13, (2009), 2430–244.

Marlena NADZIEJKO, Paweł ADAMSKI

PREPARATYKA PREKURSORÓW KATALIZATORÓW KOBALTOWO-MOLIBDENOWYCH

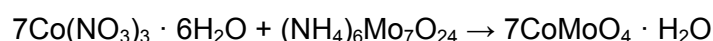
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

ABSTRAKT

Proces strącenia nierozpuszczalnego w wodzie tlenku kobaltu i molibdenu, polegał na wykorzystaniu następujących roztworów: uwodnionego molibdenianu(VI) amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz azotan(V) kobaltu(III) $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a jako czynnika strącającego użyto wodorotlenku amonu (NH_4OH , 25%). Strącanie prowadzono w zakresie pH = 5,5–11, a otrzymane osady poreakcyjne poddawano analizie przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). W pracy zaprezentowano wpływ pH roztworów, temperatury, a także sposób suszenia na skład fazowy osadów.

WPROWADZENIE

Przedmiotem badań jest wpływ parametrów takich jak pH, temperatura, sposób suszenia na otrzymywanie prekursora tlenkowego. Jest to pierwszy etap w tworzeniu aktywnego katalizatora do syntezy amoniaku opartego na azotkach kobaltu i molibdenu. Badania azotków bimetalicznych metali przejściowych wskazują, że niektóre z tych materiałów mogą znaleźć praktyczne zastosowanie nie tylko w procesie syntezy amoniaku, lecz także w innych procesach chemicznych [1]. Promowane azotki kobaltu i molibdenu, które obecnie uznawane są za katalizator, charakteryzujący się najwyższą, ze wszystkich dotychczas przebadanych materiałów, aktywnością katalityczną w reakcji syntezy amoniaku [2]. Związki te otrzymywane są w dwustopniowym procesie składającym się z etapu wstępnego, w którym uzyskuje się tlenkowe prekursory oraz etapu redukcyjnego, polegającego na azotowaniu tlenków do azotków odpowiednich metali w atmosferze amoniaku [3]. Reakcja otrzymywania prekursora przebiega następująco:



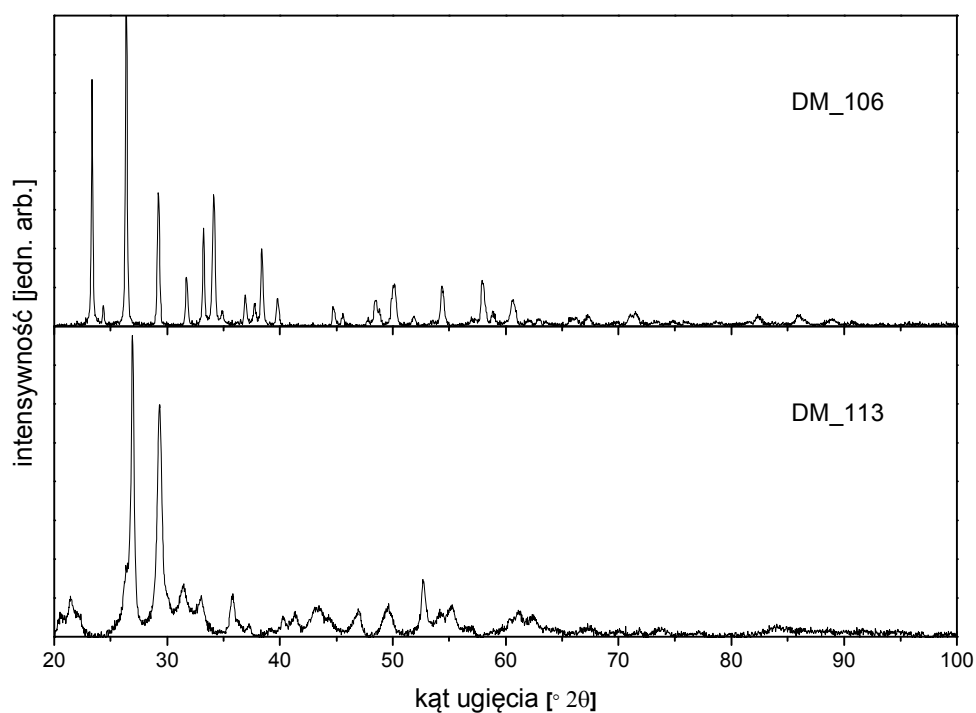
Roztwory, z których ma być strącany tlenkowy prekursor przygotowuje się, wykorzystując dwie sole uwodnione molibdenian(VI) amonu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oraz azotan(V) kobaltu(III) $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Strącanie przebiega w podwyższonej temperaturze, w zakresie temperatur: 80–95°C oraz przy różnych zakresach pH.

Adres do korespondencji: Marlena Nadziejko, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: marlena.nadziejko@op.pl

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA I WYNIKI

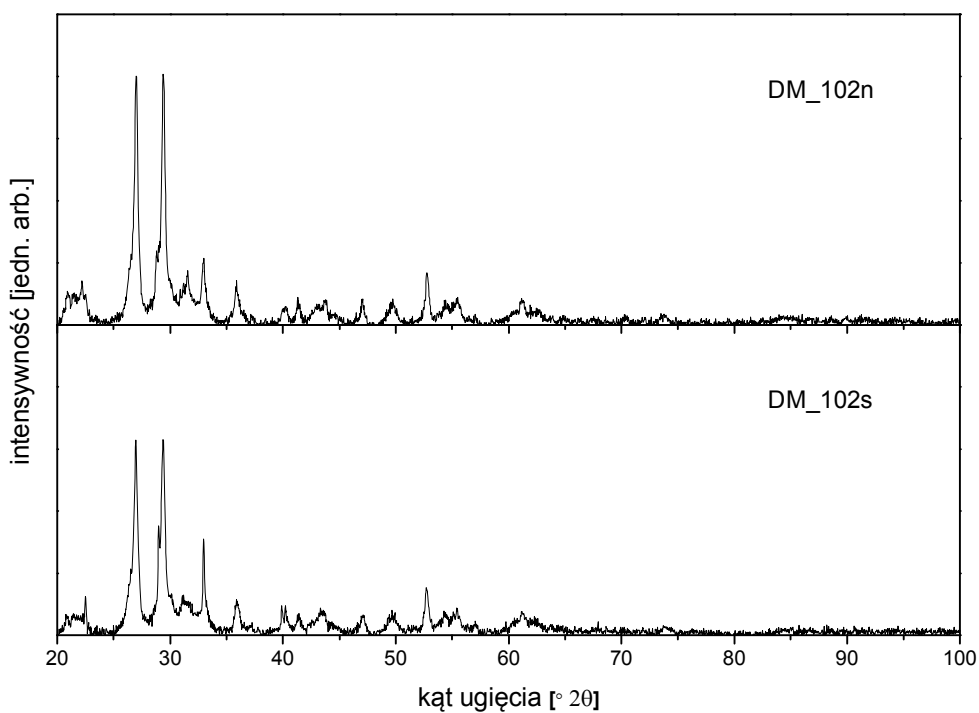
Prekursor katalizatora $\text{CoMoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, został wytworzony metodą strąceniową. Do dwóch osobnych zlewek wiano wodę destylowaną i ogrzano za pomocą grzałki elektrycznej, a następnie rozтворzono w nich azotan(V) kobaltu(III) oraz molibdenian amonu. Roztwory te były mieszane za pomocą mieszadła magnetycznego na gorąco, aż do momentu całkowitego rozpuszczenia. Rozpuszczony azotan(V) kobaltu(III) miał ciemnoczerwoną barwę, natomiast molibdenian amonu po rozpuszczeniu bezbarwną. Zostało zmierzone pH każdego z roztworów osobno oraz ich temperatura. W celu uzyskania (utrzymania) pożądanej temperatury roztwór molibdenianu amonu ogrzewany był na drugiej grzałce. Dzięki temu oba roztwory przed połączeniem miały przybliżoną temperaturę. Następnie do zlewki o większej pojemności zostały wlane oba roztwory (do molibdenianu amonu, został wiany azotan(V) kobaltu(III)). Po połączeniu roztwór uzyskał barwę fioletową i zaobserwowano wytrącenie się osadu. Po zmierzeniu pH i temperatury otrzymanego osadu, ponownie włączono mieszadło, aż do uzyskania jednolitej „cieczy”. Kolejnym etapem w otrzymywaniu prekursora była alkalizacja roztworu – poprzez dodanie 25% roztworu wodnego amoniaku (NH_4OH). W czasie dodawania roztworu amoniaku zaobserwowano, iż pH najpierw spada, a następnie maleje. W zależności od uzyskanego pH zabarwienie roztworów się zmieniało (odcienie barwy fioletowej, a także różowej). Po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki, przystąpiono do oddzielenia osadu od roztworu za pomocą układu sącącego, który zaopatrzony był w pompę próżniową. Utworzone osady zostały suszone w zakresach temperatur 100–120°C (próbki DM_CoMo100, DM_CoMo101, DM_CoMo102, DM_CoMo103 oraz DM_CoMo104 były rozdzielone na dwie części, z których jedna była suszona w suszarce w temp. 100°C, a druga w temperaturze pokojowej). W kolbie ssawkowej znajdował się przesącz jasnoróżowy, co wskazywało jednoznacznie na obecność w nim jonów kobaltu. Zawartość kolby przelano do osobnego naczynia w celu sprawdzenia czy pod wpływem alkalizacji wydzielili się jeszcze osad z roztworu, jeżeli osad się pojawił to został przesączony ponownie. Otrzymano siedemnaście próbek, różniących się pH, temperaturą strącania, a także metodą suszenia (cztery pierwsze próbki).

Analizę jakościową i ilościową oraz identyfikację związku otrzymanego w czasie strącania wykonano na podstawie dyfraktogramów uzyskanych przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Dyfraktometr Philips X'pert MPD, który pracował w geometrii Bragg-Brentano ze źródłem promieniowania w postaci lampy z anodą miedzianą ($\lambda_{\alpha 1} = 0.154056 \text{ nm}$, $\lambda_{\alpha 2} = 0.154439 \text{ nm}$). Sygnał promieniowania odbitego od próbki był mierzony za pomocą detektora półprzewodnikowego PIXcel^{1D}. Analizę otrzymanych danych przeprowadzono za pomocą programu PANalytical High Score plus z dostępem do bazy danych ICDD PDF 4+. W przypadku materiałów strącanych przy pH od 5,5 do 7 na dyfraktogramie zidentyfikowano refleksy pochodzące od $\text{CoMoO}_4 \cdot 3/4 \text{ H}_2\text{O}$ zgodnego ze wzorcem o numerze 04-011-8282. W przypadku próbek strącanych przy pH w zakresie od 7 do 9 stwierdzono obecność innej fazy, której nie udało się zidentyfikować przy pomocy dostępnej bazy danych. Przypuszczalnie jest to bardziej skomplikowany hydrat. Przykładowe porównanie obu faz zestawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Dyfraktogramy próbki DM_106 (pH = 9) i DM_113 (pH = 6)

Na rysunku 2 zestawiono przykładowe dwa dyfraktogramy dla próbki strącanej w jednakowym pH ale suszonej na dwa różne sposoby. Stwierdzono, że sposób suszenia nie wpływa na skład fazowy prekursora.



Rys. 2. Dyfraktogramy próbek DM_102 (pH = 6) suszonej naturalnie i w suszarce

PODZIĘKOWANIA

Badania zostały wykonane w ramach projektu badawczego nr PBS2/A1/13/2014 finansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Paweł Adamski dziękuje za wsparcie finansowe ze środków budżetowych na naukę w latach 2016-2019, jako projekt badawczy w ramach programu pod nazwą „Diamantowy Grant” o numerze DI2015 019445.

LITERATURA

- [1] Kim D.-W., Lee D.-K., Ihm S.-K. CoMo bimetallic nitride catalysts for thiophene HDS. *Catal Lett.* 43 (1997) 91–5; Hada K, Nagai M, Omi S. Characterisation of HDS Activity of Cobalt Molybdenum Nitrides. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 4084–93; Kojima R, Aika K-i. Cobalt molybdenum bimetallic nitride catalysts for ammonia synthesis Part 1. Preparation and characterization. *Appl Catal A: General.* 215, (2001), 149–60.
- [2] Jacobsen C.J.H., Dahl S., Clausen B.S., Bahn S., Logadottir A., Norskov J.K. Catalyst Design by Interpolation in the Periodic Table: Bimetallic Ammonia Synthesis Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 123, (2001), 8404–8405.
- [3] Bem D.S., Olsen H.P., Loye H-C. Synthesis and Electronic and Magnetic Characterization of the Ternary Nitride (Fe_{0.8}Mo_{0.2})MoN₂. *Chem. Mater.* 7, (1995), 1824–1828.

WPLYW SKŁADU CHEMICZNEGO POWIERZCHNI NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA NA PROCES AZOTOWANIA

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

OTRZYMYWANIE PRÓBEK P0, P1, P2

W pracy porównano proces azotowania trzech próbek nanokrystalicznego żelaza, różniących się między sobą powierzchnią właściwą i składem chemicznym powierzchni. Próbkę referencyjną (P0) i jednocześnie materiał wyjściowy do otrzymania dwóch pozostałych próbek (P1 i P2) stanowił stopowy katalizator żelazowy syntezy amoniaku, otrzymany na drodze stapiania magnetytu z trudno redukowanymi tlenkami promotorów – Al_2O_3 , CaO i K_2O . Stop po wytopie rozkruszono i do badań pobrano uśredniony materiał, który stanowiła frakcja o wielkości ziaren 1,0–1,2 mm. Tak przygotowany prekursor katalizatora w formie tlenkowej poddano redukcji wodorem w rurowym reaktorze przepływowym, wyposażonym w termogravimetryczny pomiar masy i analizator składu fazy gazowej. Redukcję wraz z poprzedzającą ją wstępnym suszeniem próbki prowadzono Politermicznie w zakresie temperatur 20–500°C, z narostem 10°C/min, przy przepływie wodoru $12 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{próbki}})$, aż do ustalenia się masy. Zredukowaną próbkę spasywowano, otrzymując w ten sposób referencyjną próbkę nanokrystalicznego żelaza P0. Próbkę tę poddano analizie składu chemicznego (ICP) oraz pomiarowi powierzchni właściwej (BET) (tab. 1).

Próbkę P0 w postaci ziarna o wielkości 1,0–1,2 mm poddano procesom mającym na celu modyfikację jej właściwości według następującej procedury:

- suszenie i politermiczna redukcja wodorem warstewki pasywnej w zakresie temperatur 20–500°C, z narostem 10°C/min, przy przepływie $12 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{próbki}})$, do ustalenia się masy próbki;
- utlenianie nanokrystalicznego żelaza parą wodną ($2 \cdot 10^3 \text{ Pa}$) w strumieniu azotu ($15 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{Fe}})$), w temperaturze 500°C do magnetytu do uzyskania stopnia utlenienia $\alpha = 0,2$;
- ochłodzenie próbki, pasywacja i roztarcie w moździerzu agatowym na proszek;
- Roztworzenie obecnego w próbce nieutlenionego żelaza za pomocą rozcieńczonego kwasu azotowego (V).

Na tym etapie próbkę podzielono na dwie części, z których otrzymano próbki P1 i P2. Próbkę P1 otrzymano w następujący sposób:

- suszenie i politermiczna redukcja wodorem magnetytu pozostałego w próbce po etapie roztwarzania, w zakresie temperatur 20–500°C, z narostem 10°C/min, przy przepływie $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{próbki}})$, do ustalenia się masy próbki;
- ochłodzenie próbki i pasywacja.

¹ Adres do korespondencji: Urszula Nowosielecka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: urszula.nowosielecka@zut.edu.pl

Próbkę P2 otrzymano w następujący sposób:

- impregnacja próbki wapniem i potasem z wodnego roztworu soli $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i KNO_3 . Proces ten miał na celu uzupełnić straty promotorów, które zostały wypłukane z próbki razem z usuwanym z niej żelazem;
- odparowanie rozpuszczalnika (wody) na wyparce próżniowej i suszenie próbki w temp. 70°C przez 12 h;
- suszenie i kalcynacja w atmosferze azotu w zakresie temperatur $20\text{--}500^\circ\text{C}$, z narostem $10^\circ\text{C}/\text{min}$, przy przepływie $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{próbki}})$, do ustalenia się masy próbki;
- redukcja wodorem magnetytu w temperaturze 500°C przy przepływie $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{próbki}})$, do ustalenia się masy próbki;
- ochłodzenie próbki i pasywacja.

Próbki P1 i P2 poddano analizie składu chemicznego (ICP) oraz pomiarowi powierzchni właściwej (BET) (tab. 1).

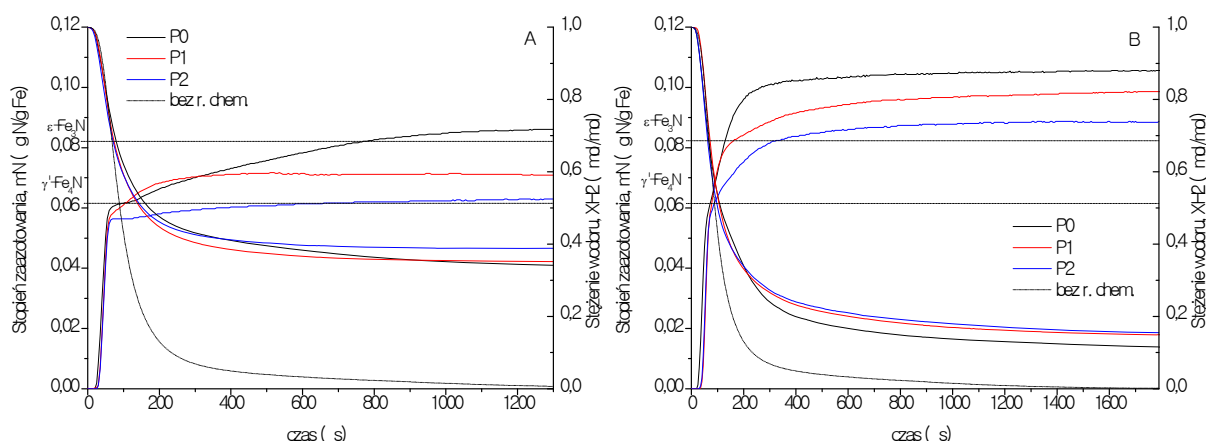
Tabela 1. Charakterystyka próbki referencyjnej P0 oraz próbek modyfikowanych P1 i P2.

Nazwa próbki	Zawartość promotorów [% A/% Fe]			Powierzchnia właściwa [m^2/g]
	Al/Fe	Ca/Fe	K/Fe	
P0	1,84	2,91	0,76	8,77
P1	4,14	0,18	0,08	28,99
P2	4,23	2,98	0,73	22,17

PROCES AZOTOWANIA PRÓBEK P0, P1, P2

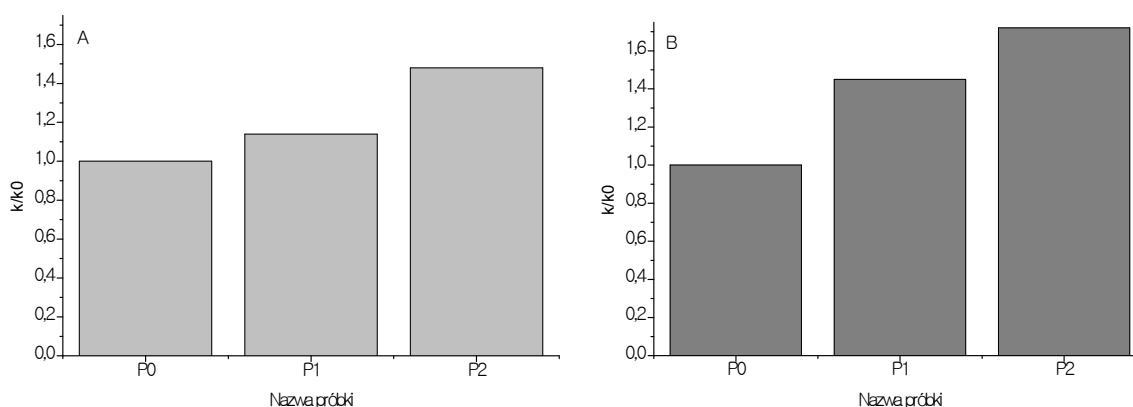
Próbki P0, P1 i P2 w formie proszków poddano cyklowi azotowania i redukcji w rurowym reaktorze przepływowym według opisanej poniżej procedury:

- suszenie i politermiczna redukcja wodorem warstewki pasywnej w zakresie temperatur $20\text{--}500^\circ\text{C}$, z narostem $10^\circ\text{C}/\text{min}$, przy przepływie $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{próbki}})$, do ustalenia się masy próbki;
- azotowanie amoniakiem nanokrystalicznego żelaza obecnego w próbce, w temperaturze 500°C , przy przepływie gazu $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{Fe}})$ (rys.1 A.). Proces prowadzono do momentu ustabilizowania się składu fazy gazowej;
- redukcja wodorem azotków nanokrystalicznego żelaza, w temperaturze 500°C , przy przepływie $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{Fe}})$. Proces prowadzono do momentu ustabilizowania się składu fazy gazowej, po czym obniżono temperaturę pieca do 450°C ;
- azotowanie amoniakiem nanokrystalicznego żelaza obecnego w próbce w temperaturze 450°C , przy przepływie gazu $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{Fe}})$ (rys. 1 B.). Proces prowadzono do momentu ustabilizowania się składu fazy gazowej;
- redukcja wodorem azotków nanokrystalicznego żelaza w temperaturze 450°C , przy przepływie $70 \text{ dm}^3/(\text{h } g_{\text{Fe}})$. Proces prowadzono do momentu ustabilizowania się składu fazy gazowej, po czym ochłodzono próbkę do temperatury pokojowej i spasywowano.



Rys. 1. Krzywe termogravimetryczne z procesów azotowania badanych próbek P0, P1 i P2 dla temperatur 500°C (A – z lewej) i 450°C (B – z prawej)

Na podstawie wyników pomiaru składu fazy gazowej w stanach stacjonarnych określono aktywność badanych próbek w reakcji katalicznego rozkładu amoniaku w temperaturach 500 i 450°C. Szybkość reakcji rozkładu amoniaku liczona była w odniesieniu na gram żelaza. Na rysunku 2 przedstawiono aktywność poszczególnych próbek w reakcji katalicznego rozkładu amoniaku, określoną względem próbki P0.



Rys. 2. Względna aktywność badanych próbek P1 i P2 w reakcji katalicznego rozkładu amoniaku w temperaturach 500 (A – z lewej) i 450°C (B – z prawej) w odniesieniu do próbki referencyjnej P0

WNIOSKI

Najwyższy stopień zaazotowania, a tym samym najniższą aktywność w reakcji katalicznego rozkładu amoniaku, zarówno w temperaturze 500 jak i 450°C wykazała próbka referencyjna P0. W wyniku częściowego utlenienia nanokrystalicznego żelaza w próbce P0 i rozтворzenia nieutlenionego żelaza, zmodyfikowano właściwości próbki. W próbce pozostał magnetyt z rozpuszczonym w nim tlenkiem glinu pełniącym funkcję strukturotwórczą (P1). Wzrost relatywnego stosunku tlenku glinu znacząco wpłynął na rozwój powierzchni właściwej katalizatora. Po uwzględnieniu masy próbek, uzyskano wyższą aktywność kataliczną dla próbki o większej powierzchni właściwej. Poprzez wprowadzenie do próbki tlenku potasu (P2), który jest promotorem aktywującym, uzyskano najwyższą aktywność w reakcji katalicznego rozkładu amoniaku.

AMINOKWASOWE CIECZE JONOWE JAKO NOWE MEDIA REAKCYJNE

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

Aminokwasowe cieczy jonowe (ang. *Amino Acid Ionic Liquids* – AAILs) to związki posiadające właściwości charakterystyczne dla cieczy jonowych, posiadające w swojej strukturze kation lub anion pochodzący od aminokwasu. Ze względu na swoją budowę aminokwasy mogą być bezpośrednio wykorzystane do otrzymania chiralnych anionów lub chiralnych kationów przez protonowanie grupy aminowej lub deprotonowanie grupy karboksylowej przy użyciu odpowiednich kwasów lub zasad Brønsteda [1].

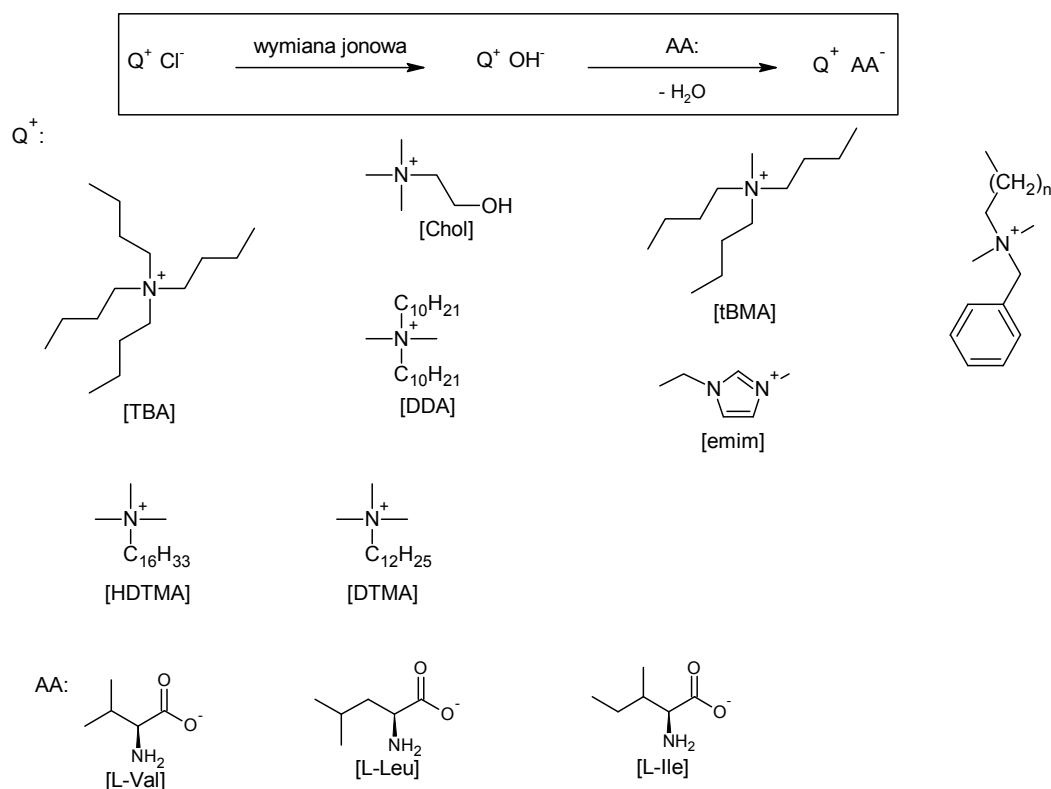
Aminokwasowe cieczy jonowe znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym jako rozpuszczalniki biomateriałów, takich jak celuloza, DNA i węglowodory, rozpuszczalniki i półprodukty w syntezie peptydów, absorbenty kwaśnych gazów a także materiały funkcyjne lub jako środowisko reakcji lub/i katalizatory wielu reakcji organicznych [2]. Znane jest zastosowanie tego typu związków w reakcji Dielsa-Aldera, kondensacji aldolowej oraz asymetrycznej addycji Michaela [3–6]. Istnieją także doniesienia dotyczące zastosowania aminokwasowych cieczy jonowych w kondensacji Knoevenagla czy reakcji MCR [7–12].

Przedstawiony zostanie przegląd możliwości zastosowania tej grupy związków jako katalizatorów oraz środowiska reakcji, który dotyczy przede wszystkim badań własnych. W pracy zostaną zaprezentowane aminokwasowe cieczy jonowe, których aminokwas stanowi anion, natomiast kation stanowi kation tetraalkiloamoniowy (schemat 1). W badaniach wykorzystane zostaną aminokwasy naturalne, wszystkie należące do L-aminokwasów. Wszystkie analizowane związki otrzymane we własnym zakresie poddano identyfikacji za pomocą spektroskopii NMR, FT-IR i UV-Vis. Sprawdzone zostaną możliwości aplikacyjne otrzymanych związków w reakcji izomeryzacji, reakcji Knoevenagla czy reakcji MCR (ang. *Multicomponent Reaction*).

Użyte do reakcji aminokwasowe cieczy jonowe syntezowano we własnym zakresie, zgodnie ze znaną metodyką w wyniku kondensacji aminokwasu z wodorotlenkiem organicznym, handlowym lub otrzymanym z prekursora chlorkowego poprzez wymianę na żywicy jonowymiennej [13]. Do badań użyto L-walinę, L-leucynę, L-izoleucynę, wodorotlenek tetrabutylamoniowy oraz następujące organiczne chlorki: benzalkoniowy, choliny, didecyldimetyloamoniowy, dodecylotrimetyloamoniowy, 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, heksadecylotrimetyloamoniowy i tributylometyloamoniowy. Na schemacie 1 przedstawiono ogólną metodę syntezy aminokwasowych cieczy jonowych z anionem aminokwasowym.

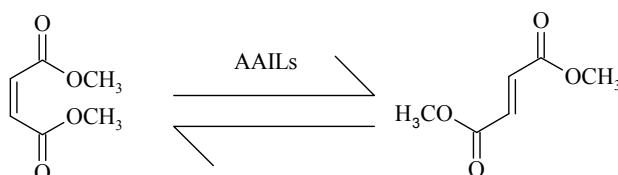
Otrzymane aminokwasowe cieczy jonowe sprawdzono pod kątem możliwości zastosowania w reakcji izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu (schemat 2), reakcji Knoevenagla pomiędzy malonianem dimetylu i aldehydem benzoesowym (schemat 3) oraz

otrzymywania [1H-indol-3-ylo(fenilo)metylo]malononitrylu w wyniku wieloskładnikowej reakcji pomiędzy malononitrylem, indolem oraz aldehydem benzoesowym (schemat 4) oraz dwuetapowej reakcji [1H-indol-3-ylo(fenilo)metylo]malononitrylu poprzez produkt pośredni – benzylidenomalononitryl (schemat 5).



Schemat 1. Schemat otrzymywania aminokwasowych cieczy jonowych

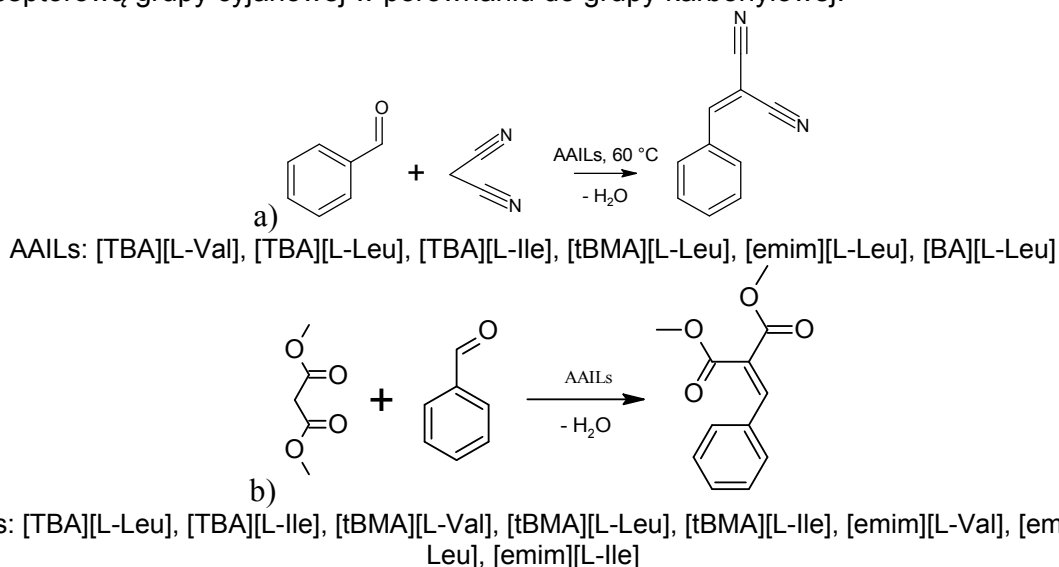
Wykazano, że aminokwasowe ciecze jonowe są skutecznymi katalizatorami reakcji izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu. Reakcję prowadzono w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę. Wykazano, że najwyższą aktywność katalityczną uzyskano stosując L-leucynian tetrabutylamoniowy ([TBA][L-Leu]). Zbadano wpływ udziału cieczy jonowej na wydajność reakcji izomeryzacji i wykazano, że najkorzystniej reakcję prowadzić przy 30%_{mol} udziale cieczy jonowej.



AAILs: [tBMA][L-Leu], [DDA][L-Leu], [emim][L-Leu], [TBA][L-Leu], [DTMA][L-Leu], [BA][L-Leu], [Chol][L-Leu], [HDTMA][L-Leu]

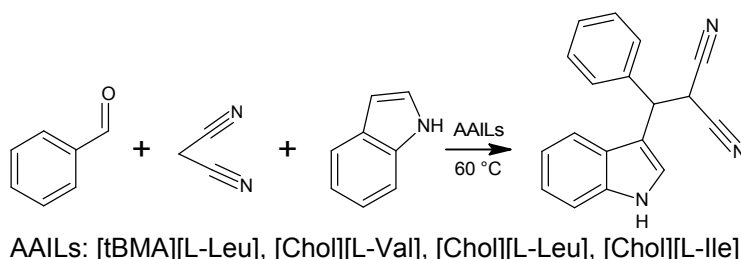
Schemat 2. Reakcja izomeryzacji maleinianu dimetylu do fumaranu dimetylu w obecności aminokwasowej cieczy jonowej

Kolejną katalizowaną przez aminokwasowe cieczy jonowe reakcją jest kondensacja Knoevenagla pomiędzy aldehydem benzoesowym i malonianem dimetylu. Wykazano, że wydajność reakcji zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora oraz rodzaju aktywnej pochodnej kwasu malonowego. Spośród pochodnych kwasu malonowego najbardziej aktywnym w reakcji Knoevenagla był malononitryl, co związane jest z większą zdolnością elektroakceptorową grupy cyjanowej w porównaniu do grupy karbonylowej.



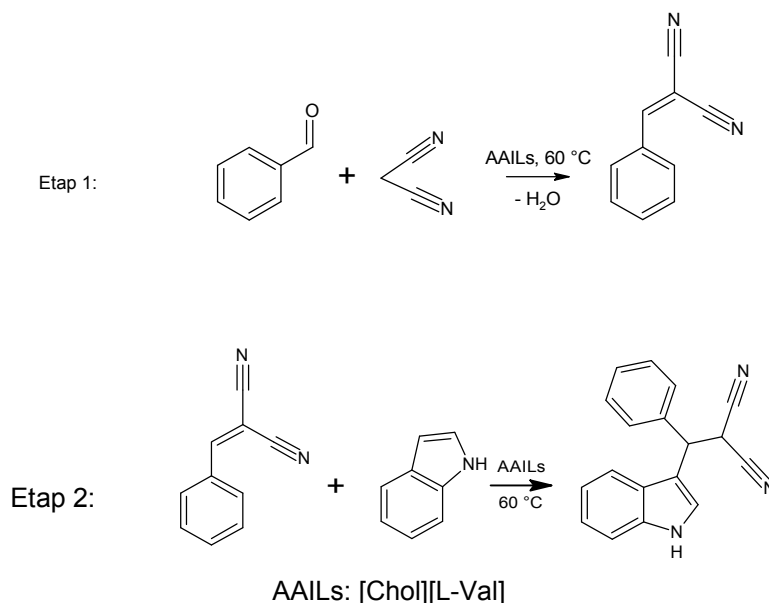
Schemat 3. Reakcja Knoevenagla prowadzona w obecności aminokwasowej cieczy jonowej a) pomiędzy aldehydem benzoesowym a malononitrylem; b) pomiędzy aldehydem benzoesowym i malonianem dimetylu

Sprawdzono ponadto aktywność katalityczną aminokwasowych cieczy jonowych w reakcji wieloskładnikowej MCR. Wbrew doniesieniom literaturowym udowodniono, że reakcję należy prowadzić w środowisku rozpuszczalnika – etanolu. Najwyższą wydajność uzyskano przy użyciu L-leucynianu tributylometyloamoniowego ([tBMA][L-Leu] – 25,2%). Selektywność reakcji wynosiła 36,0%, w związku z czym reakcji tej nie można zaliczyć do reakcji wieloskładnikowej typu MCR.



Schemat 4. Reakcja MCR w obecności aminokwasowych cieczy jonowych

Prowadzono również reakcję otrzymywania [1H-indol-3-yl(fenyl)metylo]malononitrylu dwuetapowo, poprzez benzylidenomalononitryl jako produkt pośredni. Wykazano, że w wyniku reakcji nie powstają żadne produkty uboczne.



Schemat 5. Dwuetapowa metoda otrzymywania [1*H*-indol-3-yl(fenyl)metylo]malononitrylu

Potwierdzono, że aminokwasowe ciecze jonowe mogą stanowić skuteczne medium reakcyjne reakcji izomeryzacji czy kondensacji Knoevenagla.

LITERATURA

- [1] Plaquevent J.Ch., Levillain J., Guillen F., Malhiac C., Gaumont A.C. Ionic liquids: new targets and media for alpha-amino acid and peptide chemistry. *Chem. Rev.* 108, (2008), 5035–5060.
- [2] Jiang Y.-Y., Wang G.-N., Zhou Z., Wu Y.-T., Geng J., Zhang Z.-B. Tetraalkylammonium amino acids as functionalized ionic liquids of low viscosity. *Chem. Commun.* (2008), 505–507.
- [3] Tao G., He L., Liu W., Xu L., Xiong W., Wang T., Kou Y. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids. *Green Chem.* 6, (2006), 639–646.
- [4] Qian Y., Xiao S., Liu L., Y. Wang Y. A mild and efficient procedure for asymmetric Michael additions of cyclohexanone to chalcones catalyzed by an amino acid ionic liquid. *Tetrahedron: Asymmetry* 19, (2008), 1515–1518.
- [5] Cybulski J., Wiśniewska A., Kulig-Adamiak A., Dąbrowski Z., Praczyk T., Michalczyk A., Walkiewicz F., Materna K., Pernak J. Mandelate and prolinatate ionic liquids: synthesis, characterization, catalytic and biological activity. *Tetrahedron Lett.* 52, (2011), 1325–1328.
- [6] Siyutkin D., Kucherenko A., Zlotin S. Hydroxy- α -amino acids modified by ionic liquid moieties: recoverable organocatalysts for asymmetric aldol reactions in the presence of water. *Tetrahedron* 65, (2009), 1366–1372.
- [7] Ossowicz P., Rozwadowski Z., Gano M., Janus E. Efficient method for Knoevenagel condensation in aqueous solution of amino acid ionic liquids (AAILs). *Pol. J. Chem.* 18, (2016), 90–95.
- [8] Shirini F., Rad-Moghadam K., Akbari-Dadamahaleh S. Application of Ionic Liquids in Multicomponent Reactions w: *Green Solvents II: Properties and Applications od Ionic Liquids*, red.: Mohammad A., Inamuddin 12, (2012), 289–334.
- [9] Otaibi A., McCluskey A. *Multicomponent reaction in ionic liquids w Ionic liquids - New aspects for the future*, red.: Jun-icho Kadokawa 18, (2013), 457–498.
- [10] Zheng X., Qian YB., Wang Y. 2-Pyrrolidinecarboxylic acid ionic liquid as a highly efficient organocatalyst for the asymmetric one-pot Mannich reaction. *Eur. J. Org. Chem.* (2010), 515–522.
- [11] Yadav L.D.S., Rai A., Rai V.K., Awasthi C. Chiral ionic liquid-catalyzed Biginelli reaction: stereoselective synthesis of polyfunctionalized perhydropyrimidines. *Tetrahedron* (64), 2008, 1420–1429.

- [12] Chinna Rajesh U., Kholiya R., Thakur A., Rawat D. [TBA][Gly] ionic liquid promoted multi-component synthesis of 3-substituted indoles and indolyl-4H-chromenes. *Tetrahedron Lett.* 14, (2015), 1790–1793.
- [13] Song Z., Liang Y., Fan M., Zhou F., Liu W. Ionic liquids from amino acids: fully green fluid lubricants for various surface contacts. *RSC Adv.* 4, (2014), 19396–19402.

WŁAŚCIWOŚCI I ZASTOSOWANIE NANOSTRUKTUR MAGNETYCZNYCH $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

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

Superparamagnetyczny tlenek Fe_3O_4 dzięki unikalnym właściwościami znajduje coraz szersze zastosowanie m.in. w diagnostyce laboratoryjnej, terapii hipertermią magnetyczną, celowanym dostarczaniu leków czy jako magnetyczne nośniki pamięci [1, 2, 3, 4]. Istotną zaletą magnetycznych nanomateriałów jest możliwość wpływania na ich właściwości i tworzenie układów hybrydowych z substancjami o różnych właściwościach. Duża powierzchnia właściwa pozwala na efektywne łączenie tych cząstek z innymi materiałami przez procesy absorpcji lub tworzenie wiązań kowalencyjnych. Połączenie właściwości tlenku żelaza(II,III) z właściwościami TiO_2 umożliwia wykorzystanie otrzymanych nanostruktur magnetycznych $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ do rozkładu związków organicznych w fotokatalitycznych procesach oczyszczania wody. Fe_3O_4 umożliwia łatwe oddzielenie nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ z dyspersji, pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, bez utraty katalitycznych właściwości TiO_2 i bez zanieczyszczenia środowiska.

W pracy przedstawiono dwuetapowy sposób syntezy nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$. W pierwszym etapie otrzymano metodą solwotermalną [5] superparamagnetyczny tlenek Fe_3O_4 . W drugim etapie tlenek ten poddany został impregnacji prekursorem TiO_2 tytanianem tetrabutylu (TBOT) w środowisku wody amoniakalnej. Proces rozkładu prekursora TiO_2 prowadzono w reaktorze mikrofalowym. Porównano wpływ ilości użytego prekursora TiO_2 na strukturę i właściwości otrzymanych nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (tab. 1).

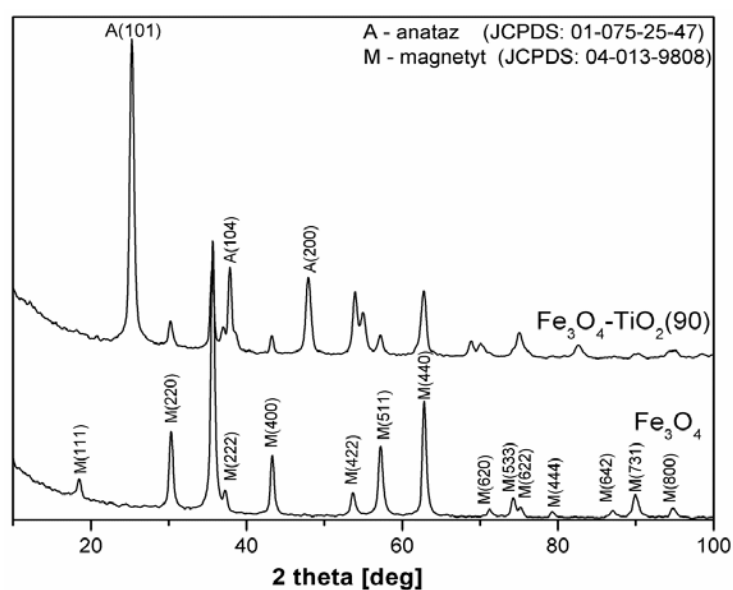
Porównano dyfraktogramy nanokrystalicznego Fe_3O_4 przed i po procesie impregnacji TBOT. Na obu dyfraktogramach widoczne są refleksy charakterystyczne dla spinelowej struktury tlenku Fe_3O_4 . Na dyfraktogramie otrzymanej nanostruktury $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2(90)$ widoczne są dodatkowo refleksy od fazy anatazowej (rys. 1).

Analiza widm FTIR potwierdziła obecność pasm charakterystycznych dla wiązań Ti-O-Ti , Fe-O oraz wiązań pochodzących od użytego podczas syntezy tlenku Fe_3O_4 glikolu polietylenowego (rys. 2). Glikol polietylenowy stosowany był jako rozpuszczalnik prekursora żelaza, a zarazem pełnił funkcję środka pomocniczego, którego zadaniem było zabezpieczenie otrzymanych nanocząstek magnetycznych przed aglomeracją międzycząsteczkową i utlenianiem. Na podstawie analizy izoterm adsorpcji par azotu, korzystając z równania BET wyznaczono powierzchnię właściwą otrzymanych nanostruktur. Kształt otrzymanych izoterm wskazuje, że są to izotermi typu IV wg klasyfikacji IUPAC.

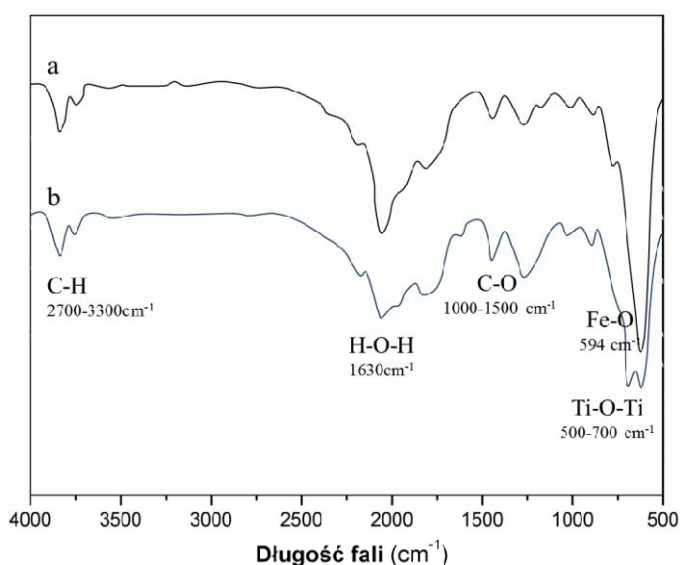
Izotermy tego typu są charakterystyczne dla materiałów mezoporowatych. Metodą DFT dokonano analizy krzywych rozkładu objętości porów, która potwierdziła, że wytworzone Nanostruktury $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ są materiałem mezoporowatym o szerokości porów od 2 do 8 nm.

Tabela 1. Charakterystyka otrzymanych w reaktorze mikrofalowym nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$

Symbol próbki	TBOT [ml]	TiO ₂ [%]	TiO ₂ [nm]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (48)	1	48	15	481	0,339
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (73)	3	73	18	112	0,213
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (90)	10	90	16	306	0,230



Rys. 1. Dyfraktogram Fe_3O_4 przed i po procesie impregnacji TiO_2



Rys. 2. Widma FTIR otrzymanego tlenku Fe_3O_4 (a) oraz nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$ (b)

Zbadano zależność stopnia rozkładu fenolu od zawartości procentowej TiO_2 w próbce. Jako wzorcowy związek organiczny ulegający procesowi fotokatalitycznemu wybrano fenol. Przed przystąpieniem do pomiarów rozkładu fenolu wybrano odpowiednią analityczną długość fali. Wyboru dokonano na podstawie krzywej absorpcji fenolu. Długość fali przy której występuje maksymalna absorpcja promieniowania λ_{max} dla fenolu wynosi 270 nm. Najlepszy efekt rozkładu fenolu zaobserwowano dla nanomateriału $Fe_3O_4-TiO_2$ z 73% zawartością TiO_2 , po 4 godzinach naświetlania stopień zakładu fenolu był równy 90%.

Stwierdzono, że aktywność w reakcji rozkładu fenolu otrzymanych materiałów zależy nie tylko od ilości użytego prekursora TiO_2 ale również od stopnia jego wykryszalizowania.

Zaproponowany sposób impregnacji nanocząstek magnetycznych tlenku Fe_3O_4 tlenkiem tytanu(IV) pozwolił na otrzymanie nanostruktur $Fe_3O_4-TiO_2$ o pożądanych właściwościach pozwalających na ich potencjalne zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody.

LITERATURA

- [1] Dorniani D., Bin Hussein M.Z., Kura A.U., Fakurazi S., Shaari A.H., Ahmad Z. *Int. J. Nanomed.* 7, 2012, 5745.
- [2] Revia R.A., Zhang M. *Mater. Today* 19(3), 2016, 157.
- [3] Wu W., Wu Z., Yu T., Jiang C., Kim W.S. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16(2), 2015.
- [4] Song L., Zang F., Song M., Chen G., Zhang Y., Gu N.J. *Nanosci. Nanotechnol.* 15(6), 2015, 4111.
- [5] Lenzion-Bieluń Z., Pachla A., Narkiewicz U. Sposób otrzymywania nanokrystalicznego tlenku żelaza z wykorzystaniem metody solwotermalnej, zgłoszenie patentowe nr P.408234, 2014.

PRZEGLĄD WYBRANYCH METOD REKULTYWACJI AKWENÓW W POLSCE

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Zakład Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska

Poprzez wzrost liczebności populacji ludzkiej zostaje zmniejszona ilość dostępnej czystej wody [1]. Jest to spowodowane nadmiernym wyzyskiem środowiska naturalnego, co wiąże się z zanieczyszczeniem oraz zaburzeniami równowagi wewnętrznej zbiorników wodnych [2, 3]. Do głównych źródeł zanieczyszczenia zalicza się związki biogenne, które dostarczane są do środowiska przez nadmierne nawożenie upraw składnikami mineralnymi i organicznymi, wzrastającą ilość ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych. Efektem takiego działania jest eutrofizacja zbiorników wodnych [4]. Eutrofizację cechuje wzrost żyzności ekosystemów wodnych, uwidoczniony zwiększoną koncentracją związków biogennych (azotu i fosforu), w wyniku czego dochodzi do silnego rozwoju fitoplanktonu [5]. Zakwit fitoplanktonu w jeziorze powoduje zacienienie wód, zmniejszenie przezroczystości, a także niedobór tlenu w naddennej strefie. Woda z dużą ilością biogenów powoduje zakwity glonów, po pewnym czasie dochodzi do ich obumierania i opadania na dno jeziora, gdzie ulegają rozkładowi i dostarczają nowe porcje biogenów do akwenu – dochodzi do wtórnego zanieczyszczenia [6, 7].

Utrzymanie zbiornika w odpowiednim stanie czystości w czasach urbanizacji i ograniczenia zasobów wodnych wymaga użycia wysokorozwiniętych technik oczyszczania. Wybór metody rekultywacji jest trudny, ponieważ trzeba wziąć pod uwagę szereg czynników pośrednich, wpływających na jej skuteczność [8].

Pierwsze działania rekultywacyjne jezior w Polsce przeprowadzono w 1956 r. w jeziorze Kortowskim, usuwając wody z jego hipolimnionu. W XXI w. tę metodę wykorzystano do oczyszczenia zbiornika Pławniowice osiągając poprawę warunków tlenowych, obniżenia odczynu wody, wzrostu przejrzystości wody, zmniejszenia szybkości reakcji uwalniania o-fosforanów z osadów dennych [9]. Innym sposobem wspomagającym oczyszczanie wody jest użycie areacji pulweryzacyjnej. Technologia ta polega na pobraniu wody ze strefy przydennej zbiornika, natlenieniu jej i wtłoczeniu do miejsca pobrania. W ten sposób rekultywacji poddano w latach 2000–2001 jezioro Barlineckie, które uzyskało lepsze natlenienie w warstwach przydennych i przyspieszyło samooczyszczanie [10]. Aby uzyskać lepszy efekt stosuje się połączenie kilku metod rekultywacji. Dobrym przykładem jest rekultywacja jeziora Klasztornego metodą inaktywacji fosforu i biomanipulacji. Program odnowy wykonano w latach 2012–2014 uzyskując stężenie fosforu na poziomie niższym niż $0,1 \text{ mgP/dm}^3$, ograniczenie aktywności fitoplanktonu i likwidację zakwitów sinicowych [11]. Niestety, są też podejmowane próby które nie przynoszą oczekiwanego efektu. Na początku lat 90. XX w.

Adres do korespondencji: Krzysztof Pawelec, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Zakład Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, ul. Juliusza Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, Polska, e-mail: krzysztof.pawelec@zut.edu.pl

opracowano i wdrożono plan rekultywacji jeziora Głęboć. Zabiegi ochronne polegały na budowie rowu opaskowego, napowietrzaniu jeziora i w ostatnim okresie użyciu koagulantu PIX-118. Analizując aktualne i archiwalne parametry można zauważyć trend wzrostu ich wartości. Autorzy piszą o przyjęciu niewłaściwej metody rekultywacji lub zbyt małej intensywności oczyszczania [12].

Pomyślność oczyszczania jezior zależy od wyboru określonej metody. Przy wyborze należy uwzględnić głębokość ingerencji, czas prac i trwałość przewidywanego efektu [13]. Efekt rekultywacji bardziej widoczny jest dla silniej zdegradowanych akwenów. Szybkość poprawy jakości wody zależy od ładunków zanieczyszczeń dopływających do akwenu, ilości oraz „mocy” zainstalowanych urządzeń. Szybkość oczyszczenia jeziora uwidacznia się poprawą wszystkich rodzajów parametrów (bakteriologicznych, chemicznych, biologicznych i fizycznych). Prawidłowo przeprowadzona rekultywacja umożliwia doprowadzenie wiele akwenów do stanu II klasy czystości [14]. Omawiany ekosystem jest bardzo złożony, ale posiadamy coraz większą wiedzę na jego temat oraz coraz lepsze narzędzia analityczne. Komputery pomagają w gromadzeniu i przetwarzaniu zgromadzonych danych wraz z ich wnioskowaniem [13].

LITERATURA

- [1] Augustynowicz J., Pietkiewicz S. Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry aktywności biologicznej gleby oraz wydajności aparatu fotosyntetycznego słonecznika bulwiastego (*Helianthus tuberosus* L.). *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie* 10, (2010), 7–18.
- [2] Marsalek J., Jiménez-Cisneros B.E., Malmquist P.-A., Karamouz M., Goldenfum J., Chocat B. *Urban water cycle processes and interactions*. (2006) UNESCO, Paris.
- [3] Breil P., Marsalek J., Wagner I., Dogse P. Impact of global processes on water resources in cities. w: *Aquatic habitats in sustainable urban water management, science, policy and practice*. UNESCO Publishing / Taylor & Francis group, Paris / London, (2008), 1–2.
- [4] Adamczyk W., Jachimowski A. Wpływ składników biogenych na jakość i eutrofizację powierzchniowych wód płynących, stanowiących źródło wody pitnej Krakowa. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość* 6(91), (2013), 175–190.
- [5] Jachniak E. Związki biogenne a proces eutrofizacji wód Goczałkowickiego zbiornika wodnego. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 3, (2013), 31–48.
- [6] Osuch A., Osuch E., Podsiadłowski S. Ocena możliwości wpływu zasilania zewnętrznego na stężenie biogenów w wodzie Jeziora Strzeszyńskiego. *Inż. Ochr. Środ.* 19(1), (2016), 5–14.
- [7] Kajak Z. Wpływ rolnictwa na eutrofizację zbiorników wodnych. Skład chemiczny wód glebowych gruntowych i powierzchniowych w warunkach intensywnej produkcji rolniczej. Symposium Nauk Cz. II. Puławy, IUNG, (1984), 94–110.
- [8] Chmista J., Hämmerling M. Wybór najskuteczniejszej metody rekultywacji zbiorników wodnych z wykorzystaniem metody AHP. *Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus* 15(2), (2016), 27–39.
- [9] Kostecki M. Zmiany wybranych wskaźników jakości wody antropogenicznego zbiornika Pławniowice w pierwszych pięciu latach rekultywacji metodą usuwania wód hipolimnionu, w: *Polska Inżynieria Środowiska pięć lat po wstąpieniu do Unii Europejskiej*, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Lublin, 58, (2009), 113–127.
- [10] Konieczny R. Areacja pulweryzacyjna w warunkach jeziora Barlineckiego. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 4(12), (2004), 291–301.
- [11] Łopata M., Wiśniewski G., Czerniawski R. Rekultywacja Jeziora Górnego w Strzelcach Krajeńskich metodą inaktywacji fosforu i biomanipulacji. *Ochrona i Rekultywacja Jezior*. PZliTS Toruń, 85–92.

- [12] Goszczyński J., Szatten D. Szesnaście lat badań monitoringowych jeziora Głęboć. *Ochrona i Rekultywacja Jezior*. Toruń (2013), 55–64.
- [13] Wiśniewski R. Metody rekultywacji zbiorników wodnych – stan obecny i perspektywy. *Ochrona i Rekultywacja Jezior*. Przysiek, (2000), 21–39.
- [14] Jerzy J., Wysocki J. Rekultywacja wód stojących przez napowietrzanie. *Prz. Komun.* 9, (2006), 67–70.

Marta PAWLIKOWSKA¹

DOMIESZKOWANE JONAMI Co²⁺ NOWE NANOMATERIAŁY DO ZASTOSOWAŃ SCYNTYLACYJNYCH

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

Molibdenian(VI) wapnia (CaMoO₄) jest matrycą stosowaną do otrzymywania materiałów stosowanych przy immobilizacji odpadów radioaktywnych. CaMoO₄ jest bardzo interesującym związkiem z wielu względów. Po pierwsze charakteryzuje się znacząco odpornością na zdefektowanie sieci krystalicznej co umożliwia wbudowanie w jego strukturę innych jonów, w tym radioaktywnych. Charakteryzuje się również silną luminescencją, co umożliwia wykorzystanie emitowanego światła do badań struktury zdefektowanej. Możliwe jest również uzyskanie dużych monokryształów CaMoO₄, a to z kolei pozwala na wykonanie ilościowych pomiarów stopnia zdefektowania sieci krystalicznej i skorelowanie uzyskanych wyników z pomiarami luminescencyjnymi.

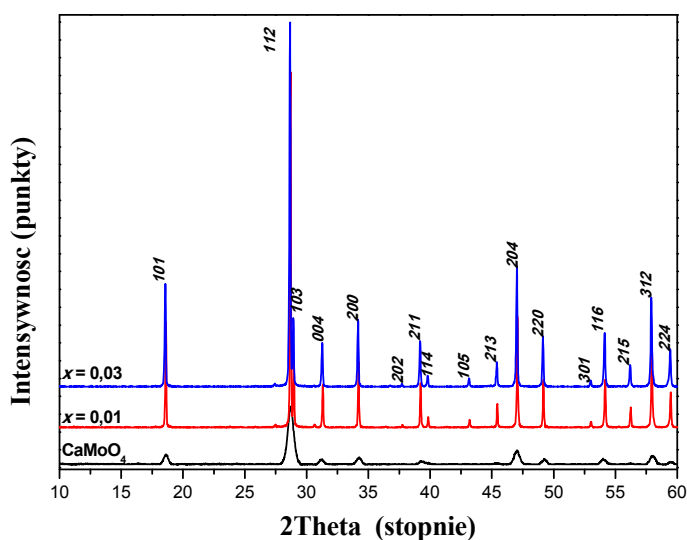
W ramach badań przeprowadzono syntezę próbek nowego, nanokrystalicznego roztworu stałego opartego na molibdenianie(VI) wapnia. W tym celu wykorzystano tzw. metodę „spaleniową” (ang. *combustion method*) stosowaną we wcześniejszych naszych badaniach [1, 2]. Do syntez tą metodą wykorzystano następujące prekursory: CaCO₃ (prekursor Ca), CoCO₃ (prekursor Co), (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 1,36 H₂O (prekursor Mo) oraz (NH₄)₁₀W₁₂H₂O₄₂ · 3,45 H₂O (prekursor W). W pierwszym etapie przygotowano roztwory zawierające prekursory Ca i Co. W tym celu naważki obu węglanów roztwarzano w rozcieńczonym, wodnym roztworze kwasu azotowego(V). W tak przygotowanym roztworze rozpuszczano następnie hydrat kwasu cytrynowego, który pełnił rolę utleniacza w syntezie. Następnie całość zobojętniano za pomocą wodnego roztworu amoniaku do pH~5. W kolejnym etapie przygotowano roztwór zawierający prekursory Mo i W. Po połączeniu roztworów zawierających rozpuszczone prekursory Ca i Co oraz prekursory Mo i W całość ogrzewano ostrożnie aż do momentu całkowitego odparowania rozpuszczalnika. W kolejnym etapie próbki bardzo wolno ogrzewano w piecu oporowym do temperatury ok. 300°C. W tym czasie przebiegała silnie egzotermiczna reakcja, podczas której wydzielala się bardzo duża ilość gazów, a próbki bardzo istotnie zwiększały swoją objętość (rys. 1). W ostatnim etapie materiały wypalano w temperaturze 900°C przez 2 godziny. Po wypaleniu próbki schładzano do temperatury pokojowej i homogenizowano w moździerzu agatowym. Skład fazowy otrzymanych w ten sposób nanomateriałów określono metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Dodatkowo próbki poddano badaniom metodami: IR, SEM, UV-Vis oraz wyznaczono ich gęstość.

¹ Adres do korespondencji: Marta Pawlikowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: magdapiat@wp.pl

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nanokrystaliczny, substytucyjny roztwór stały o ograniczonej rozpuszczalności jonów Co^{2+} w sieci krystalicznej tetragonalnego CaMoO_4 . Roztworowi temu przypisano wzór: $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$. Zakres homogeniczności tego roztworu jest bardzo wąski i wynosi $0 < x \leq 0,03$. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Co^{2+} w strukturze CaMoO_4 linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych wszystkich analizowanych roztworów przesuwają się w kierunku wyższych wartości kątów 2θ (rys. 2). Na podstawie wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych obliczono parametry komórki elementarnej matrycy oraz każdego z otrzymanych roztworów (tab. 1). Wykazano, że wszystkie fazy krystalizują w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $I4_1/a$ i wykazują strukturę typu szelitu (CaWO_4).



Rys. 1. Zdjęcie nanoproszku $\text{Ca}_{0.97}\text{Co}_{0.03}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$

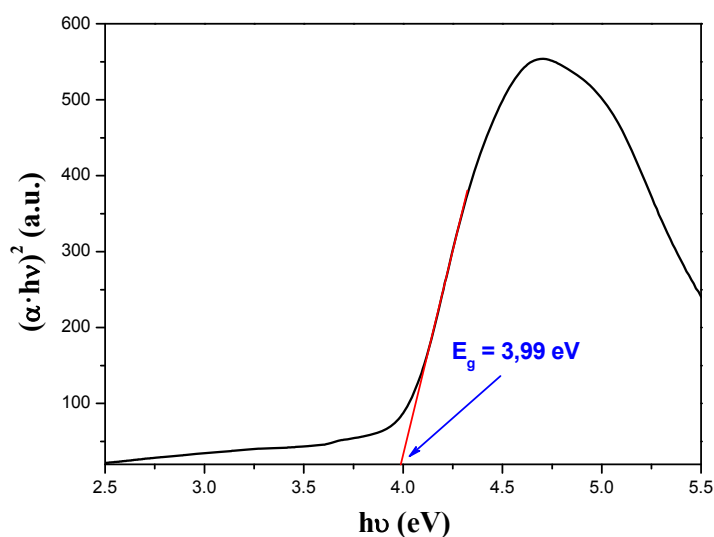


Rys. 2. Dyfraktogramy proszkowe CaMoO_4 oraz próbek roztworowych $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$ ($x = 0,01-0,03$)

Parametry komórki elementarnej roztworów malały liniowo wraz ze wzrostem koncentracji jonów Co^{2+} w matrycy szelitowej. Metodą SEM stwierdzono, że wielkość ziaren otrzymanych nanomateriałów waha się w granicy ~ 500 nm do ~ 1 μm .

Tabela 1. Obliczone parametry komórki elementarnej oraz wyznaczona gęstość matrycy (CaMoO_4), a także próbek roztworu stałego $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$ ($x = 0,01-0,03$)

	Wzór roztworu stałego	Stałe sieciowe [Å]		Gęstość [g cm ⁻³]
		a	c	
$x = 0$	CaMoO_4 (matryca)	5,23199	11,4626	4,23
$x = 0,01$	$\text{Ca}_{0.99}\text{Co}_{0.010}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$	5,24480	11,4333	5,15
$x = 0,03$	$\text{Ca}_{0.97}\text{Co}_{0.030}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$	5,24073	11,4214	5,18



Rys. 3. Zależność $(\alpha \cdot hv)^2$ w funkcji energii fotonu hv oraz wyznaczona wartość prostej przerwy energetycznej nanoproszku $\text{Ca}_{0.97}\text{Co}_{0.03}(\text{MoO}_4)_{0.50}(\text{WO}_4)_{0.50}$

Wykazano, że nowe domieszkowane jonami Co^{2+} nanomateriały są izolatorami o prostej przerwie energetycznej $E_g > 3$ eV, a jej wartość zmienia się nieliniowo wraz ze zmianą koncentracji Co.

Podziękowania: Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz prof. nadzw., promotorowi rozprawy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań.

LITERATURA

- [1] Piątkowska M., Fuks H., Tomaszewicz E., Kochmańska A.E. New vacancies and Gd^{3+} -doped lead molybdate-tungstates and tungstates prepared via solid state and citrate-nitrate combustion method. *Ceram. Int.* 43, (2017), 7839–7850.
- [2] Pawlikowska M., Fuks H., Tomaszewicz E. Solid state and combustion synthesis of Mn^{2+} -doped scheelites – their optical and magnetic properties, w recenzji.

Ewa PAWŁOWSKA, Piotr TABERO

PORÓWNAWCZE BADANIA STRUKTURALNE M-Nb₂O₅ STABILIZOWANEGO WANADEM LUB WOLFRAMEM

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Interesujące właściwości fizyczne i chemiczne tlenku niobu(V) powodują, że zarówno czysty Nb₂O₅, jak i fazy tworzące się z jego udziałem wykorzystywane są w wielu dziedzinach przemysłu [1–10]. Znajdują one zastosowanie do produkcji elektrod w akumulatorach litowych, szkieł bezołowiowych oraz do produkcji fotokatalizatorów i katalizatorów utleniania lekkich węglowodorów [8, 9, 10]. W literaturze opisano dotychczas dziewięć odmian polimorficznych tlenku niobu(V), oznaczanych jako: TT, T, B, M, H, N, P, R and Z-Nb₂O₅ [1–7]. Z przeglądu literatury dotyczącej polimorfizmu Nb₂O₅ wynika, że istnieją duże kontrowersje na temat właściwości odmiany M-Nb₂O₅ [1–7]. Dyfraktogramy proszkowe M-Nb₂O₅ przedstawiane przez różnych autorów różnią się pod względem położenia kąтового oraz liczby zarejestrowanych refleksów dyfrakcyjnych [1–7]. Badania prowadzone od szeregu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej poświęcone temu problemowi wykazały, że M-Nb₂O₅ powstaje jako produkt pośredni podczas przemiany fazowej prowadzącej od T-Nb₂O₅ do H-Nb₂O₅ a synteza fazy Nb₁₂WO₃₃ z użyciem T-Nb₂O₅ przebiega poprzez etap, w którym powstaje jednofazowy preparat zawierający roztwór stały WO₃ w M-Nb₂O₅ [1]. Stwierdzono także, że podczas reakcji V₂O₅ z T-Nb₂O₅ tworzy się roztwór stały V₂O₅ w M-Nb₂O₅. Celem prezentowanej pracy było otrzymanie M-Nb₂O₅ oraz stabilizowanego wanadem lub wolframem M-Nb₂O₅ i przeprowadzenie porównawczych badań strukturalnych reprezentatywnych próbek.

Do badań jako materiały wyjściowe wykorzystano: WO₃ 99,99% (Fluka, USA), V₂O₅ cz.d.a (POCH, Gliwice, Polska) i T-Nb₂O₅ 99,9% (Aldrich, Niemcy). Mieszaninę odmian M- i H-Nb₂O₅ (M-Nb₂O₅ > H-Nb₂O₅) otrzymano przez ogrzewanie T-Nb₂O₅ w temperaturze 1000°C przez 10 minut. M-Nb₂O₅ stabilizowany WO₃ otrzymano w wyniku prażenia mieszaniny T-Nb₂O₅ i WO₃ (14,29 % mol. WO₃) w temperaturze 875°C przez 24 h, natomiast M-Nb₂O₅ stabilizowany V₂O₅ (5% mol. V₂O₅) w wyniku ogrzewania mieszaniny T-Nb₂O₅ i V₂O₅ w temperaturze 800°C przez 24 h. Identyfikację faz w mieszaninach reakcyjnych wykonano za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Badania przeprowadzono z użyciem dyfraktometru Empyrean II (CuKα, monochromator grafitowy, tryb D1). Badania metodą spektroskopii IR wykonano używając spektrometru Specord M80 (pastylki KBr w stosunku masowym 1 : 300, 200–1200 cm⁻¹). Dyfraktogramy proszkowe otrzymanych faz poddano wskaźnikowaniu przy pomocy programu Refinement.

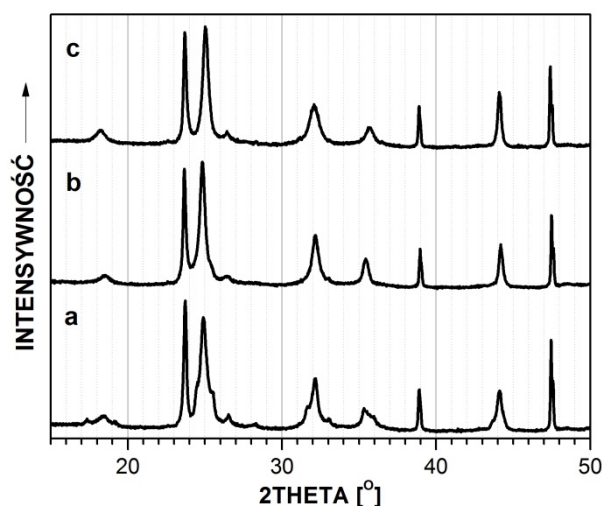
Adres do korespondencji: Ewa Pawłowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: Ewa-Pawlowska@zut.edu.pl

Tabela 1. Parametry i objętości komórek elementarnych otrzymanych faz o strukturze M-Nb₂O₅ oraz M-Nb₂O₅ otrzymanego metodą chemicznego transportu [2] i M-Nb₂O₅ otrzymanego w wyniku intensywnego ucierania Nb₂O₅ w moździerz i prażenia produktu w temperaturze 1000°C [5]

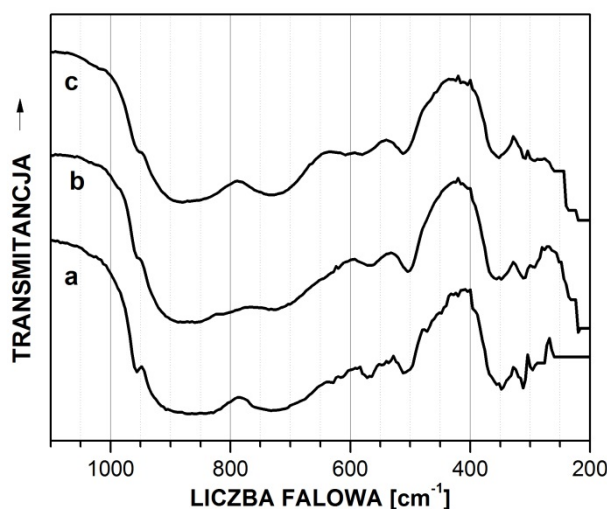
Faza	a = b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	Źródło
5% V ₂ O ₅ w M-Nb ₂ O ₅	20,230	3,834	1569,08	ta praca
14,29 % WO ₃ w M-Nb ₂ O ₅	20,263	3,825	1570,50	ta praca
M-Nb ₂ O ₅	20,308	3,827	1578,31	ta praca
M-Nb ₂ O ₅	20,333	3,826	1581,79	[5]
M-Nb ₂ O ₅	20,440	3,832	1600,99	[2]

Przeprowadzone badania wykazały, że w wyniku ogrzewania T-Nb₂O₅ w temperaturach z przedziału 850–1000°C powstaje mieszanina odmian polimorficznych M- i H-Nb₂O₅. W ramach prezentowanej pracy nie udało się otrzymać jednofazowej próbki zawierającej M-Nb₂O₅. Otrzymywane w różnych warunkach (temperatura, czas) próbki zawierały mieszaniny o różnej zawartości odmian M- i H-Nb₂O₅. Czystą odmianę H-Nb₂O₅ otrzymano w wyniku ogrzewania T-Nb₂O₅ w temperaturach wyższych niż 1000°C. Próbkę zawierającą największą ilość M-Nb₂O₅ w mieszaninie z H-Nb₂O₅ otrzymano ogrzewając T-Nb₂O₅ w temperaturze 1000°C przez 10 minut [1]. Próbka otrzymana w takich warunkach została uznana za próbkę odniesienia. Na jej dyfraktogramie zarejestrowano oprócz refleksów, które przypisano M-Nb₂O₅, także zespół refleksów o średniej i małej intensywności charakterystycznych dla H-Nb₂O₅ (rys. 1, krzywa a). Próbki roztworu stałego zawierającego 14,29% mol. WO₃ w M-Nb₂O₅ (rys. 1, krzywa b) i roztworu stałego zawierającego 5% mol. V₂O₅ w M-Nb₂O₅ (rys. 1, krzywa c) były jednofazowe i zawierały tylko zbiory refleksów dyfrakcyjnych, które przypisano M-Nb₂O₅. Otrzymanie jednofazowych preparatów w tych dwu przypadkach świadczy niewątpliwie o tym, że mniejsze jony wanadu i wolframu stabilizująco wpływają na strukturę M-Nb₂O₅. Dyfraktogramy proszkowe trzech badanych próbek wykazują duże podobieństwo pod względem liczby, położenia kąтового i intensywności względnych refleksów dyfrakcyjnych. We wszystkich trzech przypadkach (rys. 1, krzywe a, b i c) na dyfraktogramach występują oprócz ostrych, dobrze wykształconych refleksów, również refleksy wyraźnie poszerzone. Występowanie na dyfraktogramach poszerzonych refleksów świadczy najczęściej o obecności w badanych próbkach krystalitów o rozmiarach mniejszych niż 100 nm. Jednakże występowanie obok refleksów poszerzonych także refleksów ostrych najprawdopodobniej świadczy o pewnym stopniu nieuporządkowania otrzymanych faz o strukturze M-Nb₂O₅. Dyfraktogramy proszkowe roztworów stałych V₂O₅ w M-Nb₂O₅ i WO₃ w M-Nb₂O₅ oraz zestaw refleksów przypisanych M-Nb₂O₅ w mieszaninie M- i H-Nb₂O₅ otrzymanej w wyniku prażenia T-Nb₂O₅ w temperaturze 1000°C przez 10 minut poddano wskaźnikowaniu a obliczone parametry komórek elementarnych przedstawiono w tabeli 1. Analiza wielkości parametrów komórek elementarnych roztworów stałych WO₃ w M-Nb₂O₅ i V₂O₅ w M-Nb₂O₅ wskazuje, że wbudowanie się do sieci krystalicznej mniejszych jonów V⁵⁺ i W⁶⁺ powoduje kontrakcję sieci krystalicznej otrzymanych faz czego miarą może być objętość komórek elementarnych. Na uwagę zasługuje także fakt występowania wyraźnych różnic wielkości parametrów komórki elementarnej próbek M-Nb₂O₅ otrzymanych różnymi metodami (tab.1).

Otrzymane w ramach tej pracy próbki o strukturze $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ poddano badaniu metodą spektroskopii IR. Na rysunku 2 przedstawiono widma IR mieszaniny M- i $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ otrzymanej w wyniku ogrzewania $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ w temperaturze 1000°C przez 10 minut (krzywa a), roztworu stałego zawierającego 14,29% mol. WO_3 w $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (krzywa b) i roztworu stałego zawierającego 5% mol V_2O_5 w $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (krzywa c). Analiza położenia i intensywności pasm absorpcji w zarejestrowanych widmach wskazuje na ich bardzo duże podobieństwo co potwierdza izostrukturnalność faz poddanych badaniu. Wszystkie widma zawierają przegięcie przy około 960 cm^{-1} oraz wyraźnie zaznaczone pasma absorpcji o maksimach przy około 880, 700, 575, 500 i 350 cm^{-1} . W strukturze $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ występują oktaedry MO_6 połączone wspólnymi narożnikami i krawędziami. Występowanie w widmach IR pasm absorpcji w zakresie $1000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ świadczy o dużym stopniu deformacji oktaedrów NbO_6 budujących strukturę $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [1, 2].



Rys. 1. Fragmenty dyfraktogramów proszkowych mieszaniny odmian M- i $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ otrzymanej w wyniku prażenia $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ w temperaturze 1000°C przez 10 minut (krzywa a), roztworu stałego zawierającego 14,24% mol. WO_3 w $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (krzywa b) i roztworu stałego zawierającego 5% mol. V_2O_5 w $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (krzywa c)



Rys. 2. Widma IR mieszaniny odmian M- i $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ otrzymanej w wyniku prażenia $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ w temperaturze 1000°C przez 10 minut (krzywa a), roztworu stałego zawierającego 14,24% mol. WO_3 w $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (krzywa b) i roztworu stałego zawierającego 5% mol. V_2O_5 w $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (krzywa c)

Przeprowadzone badania pozwalają na przedstawienie następujących wniosków:

1. Obrazy dyfrakcyjne roztworów stałych WO₃ w M-Nb₂O₅ i V₂O₅ w M-Nb₂O₅ wykazują duże podobieństwo do obrazu dyfrakcyjnego M-Nb₂O₅ co potwierdza ich izostrukuralność.
2. Mniejsze jony wanadu i wolframu stabilizująco wpływają na strukturę M-Nb₂O₅.
3. Widma IR wszystkich otrzymanych faz o strukturze M-Nb₂O₅ są bardzo podobne co potwierdza ich izostrukuralność.
4. Występowanie w widmach IR badanych faz pasm absorpcji w zakresie 1000–800 cm⁻¹ świadczy o dużym stopniu deformacji oktaedrów budujących strukturę M-Nb₂O₅.

LITERATURA

- [1] Tabero P. *Synteza i niektóre właściwości faz o strukturze blokowej*. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Szczecin 2010.
- [2] Mertin W., Andersson S., Gruehn R. Über die Kristallstruktur von M-Nb₂O₅. *J. Solid State Chem.* 1, (1970), 419–424.
- [3] Schäfer H., Gruehn R., Schulte F. The modifications of niobium pentoxide. *Angew. Chem. Internat. Edit.* 5, (1966), 40–52.
- [4] Brauer G. Die Oxyde des Niobs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 248, (1941), 1–31.
- [5] Hibst H., Gruehn R. Neue Beobachtungen zur mechanischen und thermischen Umwandlung von Nioboxide. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, (1978), 137–164.
- [6] Ritschel M., Oppermann H., Mattern N. On the chemical transport of some niobium oxides with TeCl₄ (II). The transport behaviour of the equilibrium NbO_{2,417}-Nb_{2,5}. *Krist. Tech.* 13, (1978), 1421–1429.
- [7] Izumi F., Kodama H. Crystallization and relative stabilities of polymorphs of niobium (V) oxide under hydrothermal conditions. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440, (1978), 155–167.
- [8] Kodama R., Terada Y., Nakai I., Komaba S., Kumagai N. Electrochemical and In Situ XAFS-XRD Investigation of Nb₂O₅ for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A583–A588.
- [9] Mohan N.K., Reddy M.R., Jayasankar C.K., Veeraiah. Spectroscopic and dielectric studies on MnO doped PbO–Nb₂O₅–P₂O₅ glass system. *J. Alloys Compd.* 458(1–2), (2008), 66–76.
- [10] Braga V.S., Dias J.A., Dias S.C.L., de Macedo J.L. 2005. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂–Al₂O₃: preparation and structural characterization. *Chem. Mater.* 17, (2005), 690–695.

SYNTEZA I CHARAKTERYZACJA NOWYCH NANOKRYSTALICZNYCH MOLIBDENIANO(VI)-WOLFRAMIANÓW(VI) OŁOWIU(II) I GADOLINU

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

Molibdeniany(VI) i wolframiany(VI) dwuwartościowych metali domieszkowane jonami metali ziem rzadkich są stosowane na szeroką skalę w wielu dziedzinach techniki, między innymi w optyce, elektronice oraz optoelektronice. Na szczególną uwagę zasługują molibdenian(VI) (PbMoO_4) oraz wolframian(VI) ołowiu(II) (PbWO_4). Ze względu na swoje szczególne własności (m.in. dużą wartość gęstości, odporność na uszkodzenia związane z działaniem promieniowania jonizującego) związki te wykorzystywane są jako matryce laserów krystalicznych oraz materiały scyntylacyjne. Stosowane coraz powszechniej nowe technologie umożliwiają wytwarzanie materiałów o składzie i własnościach niemożliwych do uzyskania dotychczas znanymi metodami takimi, jak np. wysokotemperaturowe spiekanie. Zmniejszając rozmiar ziaren otrzymuje się coraz częściej nanomateriały, które wykazują lepsze własności fizyko-chemiczne i mechaniczne w porównaniu z polikrystalicznymi proszkami otrzymywanymi tradycyjnymi metodami.

W ramach badań przeprowadzono syntezę nowych, nanokrystalicznych materiałów opartych na molibdenianie(VI) ołowiu(II). Do tego celu wykorzystano tzw. metodę „spaleniową” (ang. *combustion method*). Prekursorami w syntezie były: bezwodny azotan(V) ołowiu(II) ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, prekursor Pb), tlenek gadolinu(III) (Gd_2O_3 , prekursor Gd), molibdenian(VI) amonu ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 1.3586 \text{H}_2\text{O}$, prekursor Mo), wolframian(VI) amonu ($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{H}_2\text{O}_{42} \cdot 3.4485 \text{H}_2\text{O}$, prekursor W). Ponadto w syntezie, jako utleniacz, zastosowano hydrat kwasu cytrynowego ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Prekursory Pb i Gd roztworzono w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego(V). Roztwór zawierający jony Pb^{2+} , Gd^{3+} oraz rozpuszczony kwas cytrynowy zobojętniano za pomocą wodnego roztworu amoniaku do $\text{pH} \sim 5$. W oddzielnym naczyniu przygotowywano wodny roztwór zawierający prekursor Mo i W. Następnie tak przygotowane roztwory łączono i całość ogrzewano do momentu całkowitego odparowania wody. W kolejnym etapie próbki ogrzewano bardzo wolno do temperatury ok. 300°C . Podczas ogrzewania miała miejsce silnie egzotermiczna reakcja, której towarzyszyło wydzielanie się dużej ilości gazów. W ostatnim etapie próbki wypalano w piecu oporowym przez dwie godziny w temperaturze 900°C . Skład fazowy otrzymanych w ten sposób nanomateriałów określono metodą proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Dodatkowo próbki poddano badaniom metodami: IR, DTA-TG, SEM, UV-Vis oraz wyznaczono ich gęstość.

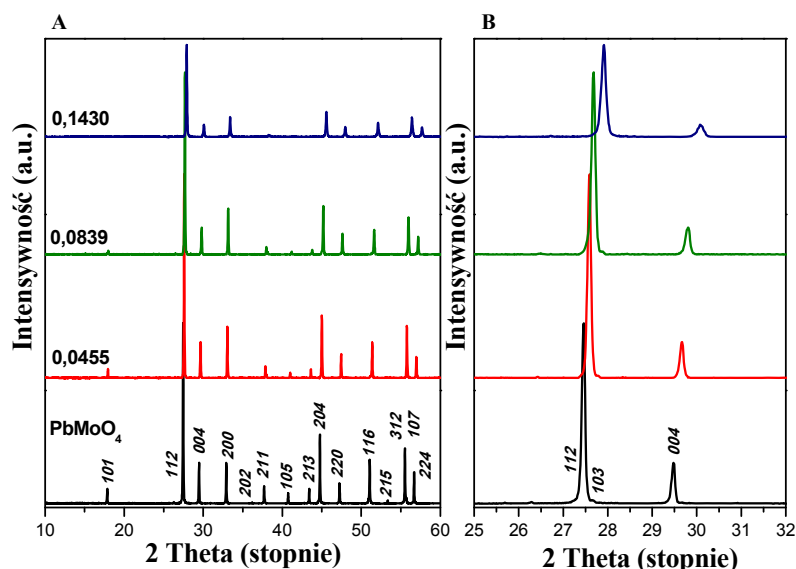
¹ Adres do korespondencji: Magdalena Piątkowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Polska, e-mail: magdapiat@wp.pl

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano nanokrystaliczny, pustowęzłowy, substytucyjny roztwór stały o ograniczonej rozpuszczalności jonów Gd^{3+} w sieci krystalicznej tetragonalnego $PbMoO_4$. Roztworowi temu przypisano wzór: $Pb_{1-3x}\square_xGd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$, gdzie \square oznacza wakancje w sieci kationowej. Analogiczne mikroceramiczne roztwory metodą reakcji przebiegającej w fazie stałej otrzymano we wcześniejszych badaniach [1–3].

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia jonów Gd^{3+} w strukturze $PbMoO_4$ linie dyfrakcyjne rejestrowane na dyfraktogramach proszkowych wszystkich analizowanych roztworów przesuwają się w stronę większych wartości kątów 2θ (rys. 1). Na podstawie wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych obliczono parametry komórki elementarnej każdego z otrzymanych roztworów (tab. 1). Wykazano, że krystalizują one w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej $I4_1/a$ i wykazują strukturę typu szelitu.

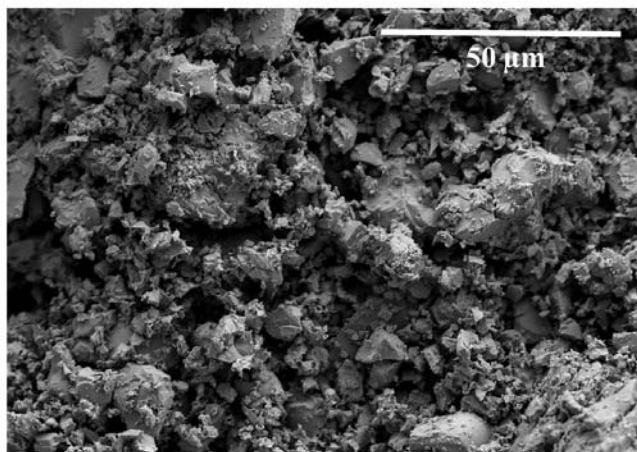
Tabela 1. Obliczone parametry komórki elementarnej $PbMoO_4$ oraz wybranych próbek roztworu stałego $Pb_{1-3x}\square_xGd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$, a także wartość przerwy energetycznej E_g

Wzór roztworu stałego $Pb_{1-3x}\square_xGd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$	Parametry komórki elementarnej [nm]		E_g [eV]
	a	c	
$x = 0$ $PbMoO_4$	0,544099	1,21189	3,09
$x = 0,0455$ $Pb_{0,8635}\square_{0,0455}Gd_{0,0910}(MoO_4)_{0,8635}(WO_4)_{0,1365}$	0,542011	1,20439	3,13
$x = 0,0839$ $Pb_{0,7483}\square_{0,0839}Gd_{0,1678}(MoO_4)_{0,7483}(WO_4)_{0,2517}$	0,540288	1,19876	3,15
$x = 0,1430$ $Pb_{0,5710}\square_{0,1430}Gd_{0,2860}(MoO_4)_{0,5710}(WO_4)_{0,4290}$	0,536498	1,18792	3,06



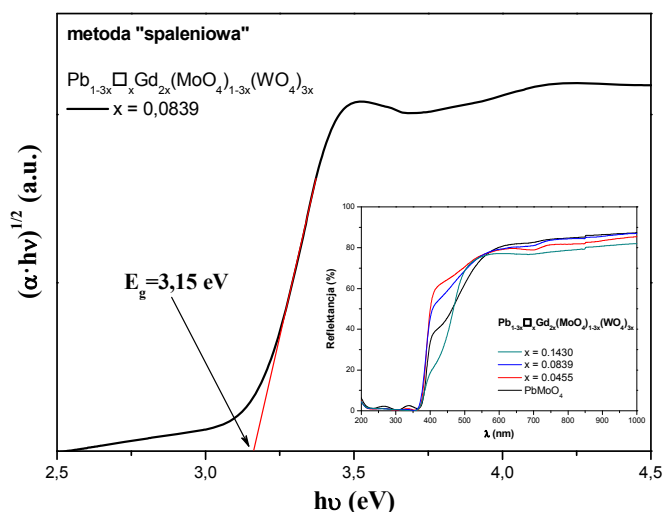
Rys. 1. Dyfraktogramy proszkowe $PbMoO_4$ oraz próbek roztworowych $Pb_{1-3x}\square_xGd_{2x}(MoO_4)_{1-3x}(WO_4)_{3x}$ ($x = 0,0455$; $x = 0,0839$; $x = 0,1430$) otrzymane metodą spalinową w zakresie 2θ 10–60° (A) oraz dyfraktogramy proszkowe ww. próbek (112/103/004) w przedziale 2θ 25–32° (B)

Metodą skaningowej mikroskopii elektronicznej stwierdzono, że wielkość ziaren otrzymanych, domieszkowanych jonami Gd^{3+} , nanomateriałów waha się w granicy ~500 nm do ~2 μm (rys. 2).



Rys. 2. Zdjęcie skaningowe nanokrystalicznej próbki $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ dla $x = 0,0839$

Stwierdzono, że nowe nanomateriały są izolatorami o skośnej przerwie energetycznej $E_g > 3$ eV. Jej wartość zależy od koncentracji jonów Gd^{3+} w sieci krystalicznej matrycy.



Rys. 3. Zależność $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ w funkcji energii fotonu hv oraz wyznaczona wartość skośnej przerwy energetycznej próbki $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ dla $x = 0,0839$. Zależność reflektancji w funkcji długości fali λ (wstawka)

Podziękowania: Autorka dziękuje Pani dr hab. inż. Elżbiecie Tomaszewicz prof. nadzw., promotrowi rozprawy doktorskiej, za pomoc merytoryczną podczas realizacji tych badań.

LITERATURA

- [1] Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis, structure and thermal stability of new scheelite type $\text{Pb}_{1-3x}\square_x\text{Pr}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ ceramic materials. *J. Therm. Anal. Cal.* 126, (2016), 111–119.
- [2] Pawlikowska M., Piątkowska M., Tomaszewicz E. Synthesis and thermal stability of rare earths molybdates and tungstates with fluorite and scheelite type structure. *J. Therm. Anal. Cal.* doi: 10.1007/s10973-017-6127-5.
- [3] Tomaszewicz E., Dąbrowska G., Filipek E., Fuks H., Typek J. New scheelite-type $\text{Cd}_{1-3x}\square_x\text{Gd}_{2x}(\text{MoO}_4)_{1-3x}(\text{WO}_4)_{3x}$ ceramics – their structure, thermal and magnetic properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, (2014), 1511–1522.

Alicja PRZYBYŁ¹, Rafał RAKOCZY

ZASTOSOWANIE PÓL ELEKTROMAGNETYCZNYCH W INŻYNIERII PROCESOWEJ

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

WSTĘP

Pole elektromagnetyczne występuje w środowisku naturalnym i towarzyszy człowiekowi we wszystkich aspektach życia. Znaczna większość organizmów żywych nie posiada umiejętności jego wykrywania. Wyjątek stanowią niektóre bakterie, owady, a także ptaki, które wykorzystują stałe pole magnetyczne ziemi do nawigacji [14]. Niewyczuwanie obecności różnych form energii (w tym pola elektrycznego, magnetycznego, a także promieniowania jonizującego), zarówno tych występujących naturalnie, jak i wytwarzanych w sposób sztuczny, może prowadzić do stwierdzenia, że wokół nas panuje pusta przestrzeń. Jednak jest to błędne spostrzeżenie, ponieważ tak naprawdę przestrzeń ta jest przeszyta ogromną ilością różnych form energii. Co więcej, ich ilość stale rośnie, co jest spowodowane intensywnym rozwojem różnych dziedzin techniki [6, 14].

RODZAJE POLA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Promieniowanie elektromagnetyczne charakteryzuje się wzajemnym oddziaływaniem pól elektrycznych i magnetycznych. Zależności te zaobserwował dopiero Oersted w 1819 r., który wykazał, że wokół przewodnika z prądem powstaje pole magnetyczne. Od tego momentu nastąpił rozwój badań poświęconych tego typu zależnościom, co zaowocowało przedstawieniem kompletnej teorii dotyczącej zjawisk magnetycznych wywołanych prądem elektrycznym. Przełomowymi wydarzeniami było odkrycie zjawiska indukcji magnetycznej, klasyczna teoria elektromagnetyzmu sformułowana przez Maxwella oraz doświadczalne wytworzenie fali elektromagnetycznej przez Hertza w 1888 r. [7].

Oddziaływania pomiędzy polem elektrycznym i magnetycznym są uporządkowane i powtarzające się. Pole elektryczne wywoływane jest przez obecność przeciwstawnych ładunków elektrycznych (napięcie elektryczne). Z kolei pole magnetyczne powstaje w wyniku ruchu tych ładunków, dokładniej przez prąd elektryczny [6, 10].

POLE ELEKTRYCZNE

Występowanie zjawisk elektrycznych zaobserwował Tales z Miletu (620–540 p.n.e.), który opisał elektryzowanie podczas pocierania bursztynu. Dopiero Gilbert (1544–1603) przeprowadził pierwsze naukowe obserwacje dotyczące elektryczności. Stwierdził, że poza burszty-

¹ Adres do korespondencji: Alicja Przybył, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: alicja.przybyl@zut.edu.pl

nem również inne materiały mogą ulegać naelektryzowaniu przez pocieranie. Na podstawie tych obserwacji inny uczony, Dufay (1698–1739), zwrócił uwagę na istnienie dwóch rodzajów sił: przyciągającej i odpychającej. Wywnioskował, że istnieją dwa rodzaje elektryczności: szklana i żywiczna, co zostało zastąpione parę lat później przez Benjamina Franklina (1706–1790), jako ładunek dodatni i ładunek ujemny [7]. Natomiast wielkość sił elektrycznych jako pierwszy zmierzył Coulomb w 1785 roku, formułując przy tym prawo rządzące tymi siłami, a od jego nazwiska nazwano jednostkę ładunku elektrycznego $1\text{C} = 1\text{A} \cdot \text{s}$ [4, 9]. Obecnie dział fizyki jakim jest elektrostatyka zajmuje się badaniem zjawisk zachodzących pod wpływem niezmiennych w czasie pól elektrycznych i wywołujących je ładunków elektrycznych. Podstawowymi prawami stosowanymi w elektrostatyce są [9]:

Prawo zachowania ładunku

$\sum_n q_n = \text{const}$, prawo to obowiązuje w układzie zamkniętym, czyli takim, który nie wymienia materii z otoczeniem, co można przyjąć w dużym uproszczeniu jako brak wymiany ładunków z otoczeniem.

Prawo Coulomba

$$\vec{F} = k_0 \frac{q \cdot Q}{r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r} = k_0 \frac{q \cdot Q}{r^2} \cdot \hat{r}, \text{ prawo to zostało wykorzystane do zdefiniowania jednostki ładunku}$$

elektrycznego jaką jest kulomb C. W przyrodzie mamy dwa rodzaje ładunków (dodatni i ujemny), które mogą wzajemnie oddziaływać na siebie. Siła działająca pomiędzy ładunkami równomiernymi będzie siłą dodatnią (odpychającą), natomiast pomiędzy różnoimiennymi – ujemną (przyciągającą).

$$\text{Prawo Gaussa } \oint_S \vec{E} d\vec{a} = \frac{1}{\epsilon_0} \int_V \rho dV, \text{ lub w postaci } \text{div} \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho, \text{ prawo to opisuje strumień pola}$$

dla ciągłego rozkładu ładunków. Jest ono równoważne do prawa Coulomba lecz umożliwia w prostszy sposób rozwiązać zagadnienia, które wydają się skomplikowane w przypadku wcześniejszego prawa.

Prawo Stokesa $\int_C \vec{E} d\vec{s} = \int_S (\text{rot} \vec{E}) d\vec{a}$, lub w postaci $d\Gamma = (\text{rot} \vec{E}) d\vec{a}$, prawo to opisuje rotację pola wektorowego.

POLE MAGNETYCZNE

Pierwsze wzmianki o zjawiskach magnetycznych pochodzą ze starożytności. Poznane zostały właściwości magnetyczne niektórych rud żelaza (magnetyt $\text{FeO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, piryt magnetyczny $6\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$). W średniowieczu miało miejsce pierwsze namagnesowanie stalowej sztabki kawałkiem rudy. W III w. w Chinach wynaleziono igłę magnetyczną, jednak do Europy dotarła ona dopiero w XIII w. Zaobserwowano, że wokół magnesu sztabkowego linie sił pola magnetycznego wykazują podobieństwo do dipola elektrycznego. Gilbert wykazał w XVI w., że Ziemia, podobnie jak magnez sztabkowy, wytwarza pole magnetyczne [7]. Dopiero w 1820 r. Oersted udowodnił, że wokół przewodu którym płynie prąd powstaje pole magnetyczne oddziałujące na igłę kompasu, a Biot i Savart określili ilościowo zależność między prądem elektrycznym a polem magnetycznym. Wprowadzili oni takie pojęcie jak wektor indukcji magnetycznej B , który opisuje pole magnetyczne w dowolnym punkcie wokół przewo-

du z prądem [9]. Pole magnetyczne w przeciwieństwie do pola elektrycznego nie posiada źródła, czyli mówimy że jest bezźródłowe, ponadto nie istnieją ładunki magnetyczne, a linie pola magnetycznego tworzą kontury zamknięte. Obecnie podstawowymi równaniami opisującymi pole magnetyczne są:

Prawo Biota-Savarta $d\vec{B} = \frac{\mu I}{4\pi} \cdot \frac{d\vec{l} \times \vec{r}}{r^2} = \frac{\mu I}{4\pi} \cdot \frac{d\vec{l} \times \vec{r}}{r^3}$, określa ono wielkość indukcji magnetycznej

pola oraz na podstawie tego prawa wyprowadzono jednostkę indukcji jaką jest tesla $1 \text{ T} = 1 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$.

Równanie opisujące siłę elektrodynamiczną (siłę Lorentza) działającą na poruszający się ładunek $\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$.

Prawo Ampera $\oint \vec{B} d\vec{l} = \mu_0 I$ lub w postaci $\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$, które opisuje cyrkulację indukcji magnetycznej po konturze kołowym, która jest proporcjonalna do natężenia prądu przepływającego przez ograniczoną tym konturem powierzchnię.

Prawo Gaussa $\text{div} \vec{B} = 0$, prawo to opisuje bezźródłowy charakter pola magnetycznego.

CHARAKTERYSTYKA POLA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Podstawowym zjawiskiem opisującym zależności pomiędzy zmiennymi w czasie polami elektrycznymi i magnetycznymi jest indukcja elektromagnetyczna, odkryta przez Faradaya w 1831 r. Zjawisko to określa jak zmienia się siła elektromotoryczna (SEM) wytwarzana podczas zmian pola magnetycznego względem obwodu elektrycznego. Siła ta jest opisana zależnością $e = \frac{1}{q} \oint \vec{F} d\vec{s}$, natomiast strumień indukcji magnetycznej wyrażamy jako $\Phi = \int_S \vec{B} d\vec{a}$.

Jednostką strumienia indukcji magnetycznej jest weber $1 \text{ Wb} = \text{T} \cdot \text{m}^2$. Kierunek siły elektromotorycznej jest wyznaczany przez regułę Lenza, która stanowi szczególny przypadek zasady przekory [7, 9]. Pole elektromagnetyczne jest przedstawiane w sposób matematyczny za pomocą układu równań Maxwella [13]:

– $\nabla \cdot \vec{B} = 0$ – równanie to definiuje pole magnetyczne jako bezźródłowe,

– $\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_q}{\epsilon}$ – równanie to oznacza, że pole elektryczne jest generowane albo przez ładunki elektryczne (zgodnie z prawem Gaussa), albo przez zmienne w czasie pole magnetyczne opisane równaniem $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$,

– $\nabla \times \vec{B} = \mu \left(\vec{J} + \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right)$ – wyrażenie to stanowi, że pole magnetyczne może być generowane przez przepływający prąd elektryczny lub zmienne w czasie pole elektryczne.

ZASTOSOWANIE POLA ELEKTROMAGNETYCZNEGO

Pole elektromagnetyczne ma szerokie zastosowanie w praktycznie każdym obszarze nauki i życia codziennego. Dużym zainteresowaniem cieszy się również w inżynierii procesowej. W większości przypadków służy do intensyfikacji podstawowych operacji, m.in. może z powodzeniem zastępować tradycyjne mieszanie mechaniczne [15]. Wykorzystywane jest również do wytwarzania i kontrolowania układów dyspersyjnych [5], intensyfikację procesu rozpuszczania ciała stałego [11], zestalanie stopów [8] i wzrost kryształów [2, 12].

W ostatnich latach pojawiło się dużo prac badawczych wykorzystujących różnego rodzaju pola do intensyfikacji procesów biologicznych, np. wzrost szybkości kiełkowania nasion [1], szybkość namnażania się komórek [3].

LITERATURA

- [1] Cieśla A., Kraszewski W., Skowron M., Syrek P. Wpływ działania pola magnetycznego na kiełkowanie nasion, *Prz. Elektrotech.* 91, 1/2015.
- [2] Dold P., Benz K.W. Rotating magnetic fields: fluid flow and crystal growth applications. *Progr. Crystal Grow. Character. Mater.* (1999), 7–38.
- [3] Fijałkowski K., Żywicka A., Drozd R., Niemczyk A., Junka A.F., Peitler D., Kordas M., Konopacki M., Szymczyk P., El Fray M., Rakoczy R. Modification of bacterial cellulose through exposure to the rotating magnetic field. *Carbohydrate Polym.* 133, (2015), 52–60. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.07.011.
- [4] Halliday D., Resnick R. *Fizyka dla studentów nauk przyrodniczych i technicznych*. Tom II, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974.
- [5] Hristov J. Magnetic field assisted fluidization – a unified approach. Part 8. Mass transfer: magnetically assisted bioprocesses. *Rev. Chem. Eng.* 26, (2010), 55–128. DOI: 10.1515/revce.2010.006.
- [6] Kiciński W., Żera A. Pole elektromagnetyczne w środowisku człowieka, II Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna „EKOLOGIA W ELEKTRONICE”, Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa, 5–6 grudnia 2002.
- [7] Lichsztełd K., Kruk I. *Wykład z fizyki*. Politechnika Szczecińska, Szczecin 2004, ISBN 83-87423-02-5.
- [8] Nikrityuk P.A., Eckert K., Grundmann R. A numerical study of unidirectional solidification of a binary metal alloy under influence of a rotating magnetic field. *Inter. J. Heat Mass Trans.* 49, (2006), 1501–1515. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.08.035.
- [9] Piątek Z., Jabłoński P. *Podstawy teorii pola elektromagnetycznego*. Wydawnictwo WNT, Warszawa 2015, ISBN 978-83-7926-266-3.
- [10] Rakoczy R., Analiza teoretyczno-doświadczalna wpływu wirującego pola magnetycznego na wybrane operacje i procesy inżynierii chemicznej, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin 2011.
- [11] Rakoczy R., Masiuk S. Influence of Transverse Rotating Magnetic Field on Enhancement of Solid Dissolution Process. *Am. Inst. Chem. Enginee.* 56(6), (2010), 1416–1433. DOI: 10.1002/aic.12097.
- [12] Senchenkov A.S., Barmin I.V., Tomson A.S., Krapukhin V.V. Seedless THM growth of $Cd_xHg_{1-x}Te$ ($x \approx 0.2$) single crystals within rotating magnetic field. *J. Cryst. Growth* 197, (1999), 552–556.
- [13] Sikora R. *Teoria pola elektromagnetycznego*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1997.
- [14] Szafrowski D., Jakubaszko J. Wpływ zmiennego pola magnetycznego na funkcje narządu wzroku. *Prz. Elektrotech.* 4/2005.
- [15] Złokarnik M., *Stirring. Theory and Practice*. Wiley, Weinheim 2001.

ANTYBAKTERYJNE WŁAŚCIWOŚCI FOTOKATALIZATORÓW TiO_2 MODYFIKOWANYCH FRUKTOZĄ

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

WSTĘP

Jednym z istotnych problemów XXI w. pozostaje zanieczyszczenie chemiczne i mikrobiologiczne wód, które przyczynia się do spadku zasobów wody pitnej. Śmiertelność spowodowana spożywaniem wody nieodpowiedniej jakości (zanieczyszczonej bakteriami z grupy coli) tylko w 2004 r. była sześciokrotnie wyższa od liczby zgonów spowodowanych konfliktami zbrojnymi w latach 90. ub.w. [1]. Niepokojące dane dotyczące mikrobiologicznego zanieczyszczenia wód przyczyniają się do intensyfikacji wysiłków, zmierzających do opracowania metody pozwalających na tanie i szybkie zwiększenie bezpieczeństwa wody pitnej, poprzez skuteczną eliminację drobnoustrojów z wody. Jedną z proponowanych metod jest fotokatalityczna dezynfekcja wody z wykorzystaniem ditlenku tytanu(IV) [2–3]. Istotną przeszkodą w powszechnym zastosowaniu TiO_2 jest fakt, że do jego aktywacji niezbędne jest promieniowanie UVA ($\lambda = 315\text{--}400\text{ nm}$), które stanowi zaledwie 3% do 5% promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi [4]. W związku z tym jednym z głównych celów badawczych stała się modyfikacja ditlenku tytanu, mająca na celu zwiększenie jego aktywności w zakresie światła widzialnego. Fotokatalityczne właściwości TiO_2 można poprawić między innymi poprzez wprowadzenie w jego strukturę domieszek, np. jonów metali szlachetnych (Au, Ag, Pt), niemetali (N, C, S) oraz tlenków metali i niemetali (ZnO , WO_3) [5–6]. Celem niniejszej pracy było określenie antybakteryjnych właściwości nowych fotokatalizatorów, otrzymanych na bazie TiO_2 , modyfikowanych węglem, którego źródłem był cukier prosty – fruktoza. Do aktywacji fotokatalizatorów zastosowano światło widzialne i UVA.

MATERIAŁ I METODY

W badaniach wykorzystano fotokatalizatory modyfikowane węglem (TiO_2/C), którego źródło stanowił cukier prosty – fruktoza. Materiałem wyjściowym użytym w procesie był półprodukt wykorzystywany w produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową (Grupa Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A.). Fotokatalizatory modyfikowane węglem (TiO_2/C) otrzymywano w autoklawie ciśnieniowym BHL-800 (Berghof, Niemcy). Wyjściowy TiO_2 poddano modyfikacji w temperaturach 100, 150 lub 200°C. Do modyfikacji użyto roztworów fruktozy (Chempur,

Adres do korespondencji: Paulina Rokicka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: Paulina.Rokicka@zut.edu.pl

Polska) w trzech stężeniach 1, 5 oraz 10%. Otrzymano 9 katalizatorów, których zestawienie i charakterystykę przedstawiono w tabeli 1. Jako próby odniesienia w prowadzonych badaniach zastosowano komercyjny fotokatalizator KronoClean7000 (Kronos, Niemcy) oraz niemodyfikowane fotokatalizatory, wygrzewane w temperaturach 100, 150 lub 200°C (tab. 1).

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych fotokatalizatorów

Nazwa próbki	Udział anatazu [%]	Rozmiar krystalitów [nm]		S _{BET} [m ² /g]	Zawartość węgla [% mas.]
		anataz	rutyl		
KRONOClean 7000	100	11,0	0	242	0,96
TiO ₂ -100°C	98,1	12,0	52,8	262	0
TiO ₂ -150°C	98,1	16,3	40,2	138	0
TiO ₂ -200°C	98,1	219	32,5	86	0
TiO ₂ -C-1%-100	97,6	11,4	29,1	267	0,51
TiO ₂ -C-1%-150	98,1	15,9	29,1	156	0,44
TiO ₂ -C-1%-200	97,7	21,8	36,7	85	0,32
TiO ₂ -C-5%-100	98,0	11,4	33,8	246	2,22
TiO ₂ -C-5%-150	98,2	13,0	65,0	202	1,91
TiO ₂ -C-5%-200	98,0	19,1	49,7	100	1,58
TiO ₂ -C-10%-100	97,6	11,2	33,8	222	4,16
TiO ₂ -C-10%-150	98,0	12,7	36,7	208	3,35
TiO ₂ -C-10%-200	97,9	16,9	33,8	118	3,34

Testy mikrobiologiczne przeprowadzono z wykorzystaniem bakterii *Escherichia coli* (ACCT 25922). W doświadczeniach wykorzystywano dwudziestoczterogodziną kulturę bakterii w bulionie wzbogaconym (Biocorp, Polska). Wodne roztwory zawierające bakterie oraz odpowiedni fotokatalizator w stężeniu 0,1 g/L naświetlano za pomocą lampy UVA (4 żarówki Phillips Cleo o mocy 20 W każda) lub wysokoprężnego promiennika nadfioletu UV-VIS (U-TRA-VITALUX, OSRAM 300 W), symulującego światło słoneczne, kolejno przez 0, 15, 30, 45, 50, 55, 60, 65, 70, oraz 75 minut. Jednocześnie prowadzono eksperymenty w ciemności oraz bez dodatku fotokatalizatora, które stanowiły kontrolę. Ilość bakterii tworzących kolonie (CFU/mL) określono za pomocą metody rozcieńczeń wielokrotnych na płytkach Petriego z agarem PCA (BTL, Polska).

WYNIKI

Podczas pierwszego etapu badań określono przeżywalność bakterii *Escherichia coli* w kontakcie z fotokatalizatorami kontrolnym oraz TiO₂/C w doświadczeniach prowadzonych w ciemności. Nie zauważono istotnych zmian liczebności bakterii *E. coli* w stosunku do ich początkowej wartości. Oznacza to, że nieaktywowane światłem fotokatalizatory nie są szkodliwe dla bakterii.

W grupie fotokatalizatorów modyfikowanych 1% roztworem fruktozy najlepszymi właściwościami antybakteryjnymi odznaczał się fotokatalizator TiO₂-C-1%-100°C, otrzymany poprzez modyfikację wyjściowego TiO₂ 1% roztworem fruktozy, w temperaturze 100°C. Pełną

dezynfekcję roztworu zawierającego komórki *E. coli* uzyskano już po 55 minutach prowadzenia procesu w świetle UVA oraz po 70 minutach prowadzenia procesu w sztucznym świetle słonecznym.

W przypadku fotokatalizatorów modyfikowanych 5% roztworem fruktozy najlepszymi właściwościami bakteriobójczymi w świetle UVA charakteryzował się TiO_2 -C-5%-100°C. Fotokatalizator otrzymano poprzez wygrzewanie TiO_2 z 5% roztworem fruktozy w temperaturze 100°C. Pełną eliminację bakterii *E. coli* z zawiesiny, uzyskano już po 60 minutach prowadzenia procesu. W sztucznym świetle słonecznym najlepszymi właściwościami antybakteryjnymi odznaczał się zaś fotokatalizator TiO_2 -C-5%-150°C, otrzymany poprzez modyfikację wyjściowego TiO_2 5% roztworem fruktozy, w temperaturze 150°C. Pełną dezynfekcję zawiesiny zawierającej komórki *E. coli* uzyskano po 75 minutach prowadzenia procesu.

Wszystkie fotokatalizatory otrzymane poprzez modyfikację 10% roztworem fruktozy i aktywowane światłem UVA charakteryzowały się podobnymi właściwościami antybakteryjnymi. Pełną eliminację bakterii *E. coli* z zawiesiny uzyskiwano po 65 minutach naświetlania. W sztucznym świetle słonecznym, najlepszymi właściwościami antybakteryjnymi charakteryzował się fotokatalizator TiO_2 -C-10%-150°C, otrzymany poprzez modyfikację wyjściowego TiO_2 10% roztworem fruktozy, w temperaturze 150°C. Czas potrzebny do pełnej dezynfekcji w świetle słonecznym wynosił 75 minut.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że o właściwościach antybakteryjnych materiałów TiO_2/C decyduje przede wszystkim mała zawartość węgla w próbce. Za optymalną zawartość węgla uznano 0,51% (tab. 1). Taką zawartość węgla posiadał fotokatalizator TiO_2 -C-1%-100°C, który aktywowany światłem UVA oraz sztucznym światłem słonecznym, wykazywał najwyższą aktywność antybakteryjną spośród wszystkich przebadanych katalizatorów. Podobne zależności pomiędzy zawartością węgla, a właściwościami antybakteryjnymi fotokatalizatorów zaobserwowała Janus i in. [7]. Autorka badała antybakteryjne właściwości fotokatalizatorów TiO_2/C , w których źródłem węgla były alkohole. Zauważyła, że obecność wysokiej zawartości domieszki węglowej w fotokatalizatorze ma wpływ na blokowanie miejsc aktywnych na powierzchni TiO_2 co powoduje słabszą aktywność antybakteryjną. Duży wpływ na właściwości biobójcze fotokatalizatorów TiO_2/C ma również ich powierzchnia właściwa. Badania metodą BET potwierdziły, iż TiO_2 -C-1%-100°C charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą spośród wszystkich fotokatalizatorów (267 m²/g).

Uzyskane w niniejszej pracy wyniki zachęcają do kontynuacji badań nad modyfikacjami ditlenku tytanu fruktozą. Ich rezultatem może być opracowanie skutecznej i taniej, a przy tym ekologicznej metody dezynfekcji wody pitnej.

Badania wykonano z projektu pt. Projekt badawczy służący rozwojowi młodych naukowców i uczestników studiów doktoranckich, nr 517-10-011-5961/17.

LITERATURA

- [1] Raport UNDP o Rozwoju Społecznym 2006. <http://www.unic.un.org.pl/hdr/hdr2006.php>
- [2] Dalryple O.K., Stefanakos E., Trotz M.A., Goswami D.Y. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Appl. Catal.*, B 98, (2010), 27–38.

- [3] Agrios A.G., Pichat P. State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂. *J. Appl. Electrochem.* 35, (2005), 655–663, 2005.
- [4] Zhao J., Chen C., Ma W. Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation. *Top. Catal.* 35, (2005), 269–278.
- [5] Dozzi M.W., Selli W. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol.* 14, (2013), 13–28.
- [6] Zaleska A. Doped-TiO₂: A review. *Recent Patents on Engineering* 2, (2008), 157–164.
- [7] Janus M., Markowska-Szczupak A., Kusiak-Nejman E., Morawski A.W. Disinfection of *E.coli* by carbon-modified TiO₂ photocatalysts. *Environ. Prot. Eng.* 38, (2012), 90–97.

Katarzyna SKULMOWSKA

KINETYKA OSCYLACYJNA W PROCESIE AZOTOWANIA NANOKRYSTALICZNEGO ŻELAZA

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

Kinetyka oscylacyjna heterogenicznych reakcji katalizowanych pierwszy raz była opisana około 1970 roku przez Hugo, który zaobserwował cykliczne zmiany szybkości reakcji, podczas utleniania CO na powierzchni platyny [1]. Od tego czasu kinetyka oscylacyjna została potwierdzona badaniami [2–5]. Najbardziej intensywnie badany proces to utlenianie CO na powierzchni platyny [2, 3, 6–7] oraz innych katalizatorach heterogenicznych [8, 9]. Jeżeli proces jest wieloetapowy i gdy szybkość któregoś z etapów różni się od pozostałych wówczas można zaobserwować charakter oscylacyjny szybkości reakcji. Stan oscylacyjny wywołany jest przez okresową zmianę stopnia pokrycia powierzchni katalizatora.

Opisano procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferze amoniaku w temperaturach poniżej 400°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Po dokładnych pomiarach szybkości procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza zaobserwowano oscylacyjne zmiany szybkości reakcji.

W badaniach stosowano przemysłowy preredukowany katalizator żelazowy KM1R do syntezy amoniaku (nanokrystaliczne żelazo dotowane trudno redukowanymi tlenkami glinu (3,3% mas.), wapnia (2,8% mas.) oraz potasu (0,65% mas.)). Średnia wielkość nanokrystalitów żelaza przed procesem azotowania, oznaczona metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, wynosi 45 nm. Wielkość powierzchni właściwej katalizatora, określona metodą desorpcji cieplnej, wynosi 12 m²/g.

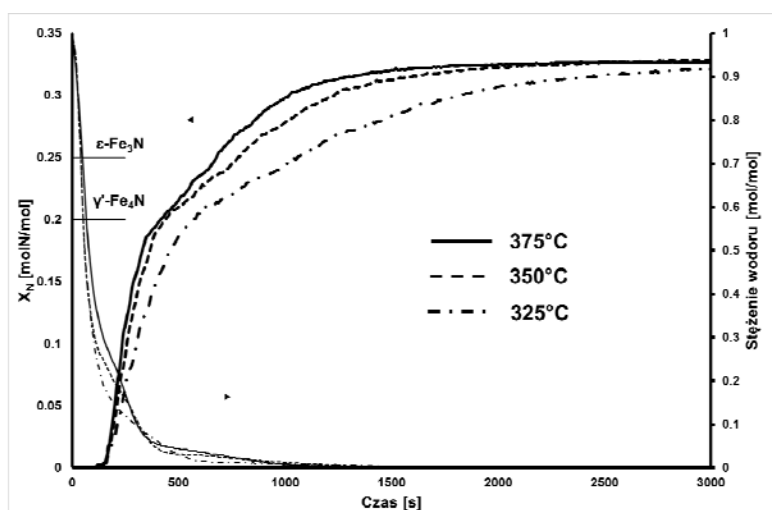
Badania prowadzono w reaktorze różniczkowym, wyposażonym w układ do termogravimetrycznego pomiaru masy próbki i analizator wodoru. Przed rozpoczęciem procesu azotowania spasywowany katalizator redukowano wodorem. Przeprowadzono procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza do nanokrystalicznego azotku żelaza ϵ -Fe₂₋₃N i jego redukcji przy stałym przepływie amoniaku i wodoru (stałe obciążenia – 12 [dm³/(h · g)]), pod ciśnieniem atmosferycznym. Na rysunku 1 przedstawiono procesy azotowania nanokrystalicznego żelaza amoniakiem prowadzone izotermicznie w temperaturze 375, 350 i 325°C. Proces azotowania prowadzono aż do ustalenia się stanu stacjonarnego, podczas którego mierzone stężenie wodoru w reaktorze było stałe, a szybkość reakcji azotowania wynosiła zero. Stężenie azotu w żelazie wyrażono jako ułamek molowy azotu w żelazie x_N [molN/mol].

W oparciu o przedstawioną zależność (rys. 1) obliczono szybkości procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i przedstawiono je w zależności od stężenia azotu w próbce (rys. 2).

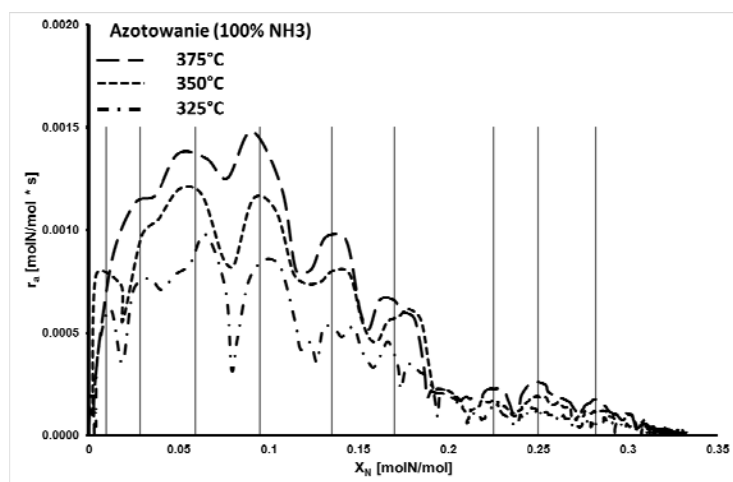
Adres do korespondencji: Katarzyna Skulmowska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: katarzyna.skulmowska@zut.edu.pl

Dla zależności szybkości procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza od stężenia azotu w próbce stwierdzono oscylacyjne zmiany szybkości reakcji. W obszarze azotowania nanokrystalicznego żelaza do azotku żelaza γ' występuje sześć maksimów, natomiast w obszarze przemiany nanokrystalicznego azotku żelaza γ' -Fe₄N do nanokrystalicznego azotku ϵ -Fe₂₋₃N stwierdzono występowanie trzech maksimów (oznaczone pionowymi liniami na rys. 2). Na tym etapie omawiania wyników ograniczono się jedynie do interpretacji obszaru azotowania żelaza do azotku γ' .

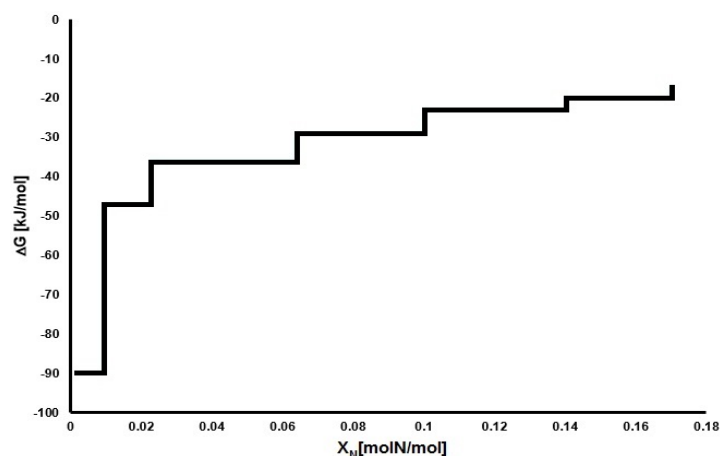
W każdym cyklu oscylacyjnym powstają nanokrystaliczne azotki żelaza, które w tym momencie są termodynamicznie nietrwałe. Stwierdzono, że obserwowane zjawisko może być spowodowane skokową zmianą wartości entalpii swobodnej segregacji azotu ΔG powodujące przejście fazowe. Przeprowadzono modelowe obliczenia i wyznaczono wartości ΔG w zakresie x_N od 0,0012 do 0,2 [molN/mol] w procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza w temp. 325°C. Obliczone wartości ΔG przedstawiono na rysunku 3 w zależności od stężenia azotu w próbce.



Rys. 1. Zależność stężenia azotu w próbce i wodoru od czasu procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza



Rys. 2. Zależność szybkości procesów azotowania nanokrystalicznego żelaza i redukcji nanokrystalicznych azotków żelaza od stężenia azotu w próbce



Rys. 3. Zależność entalpii swobodnej segregacji azotu na powierzchni nanokrystalicznego żelaza od stężenia azotu w próbce

W procesie azotowania nanokrystalicznego żelaza w atmosferze amoniaku stwierdzono oscylacyjne zmiany szybkości reakcji dla zależności szybkości procesu azotowania nanokrystalicznego żelaza od stężenia azotu w próbce. Obserwowane zjawisko może być wywołane przez skokową zmianę wartości entalpii swobodnej segregacji ΔG powodujące przejście fazowe.

LITERATURA

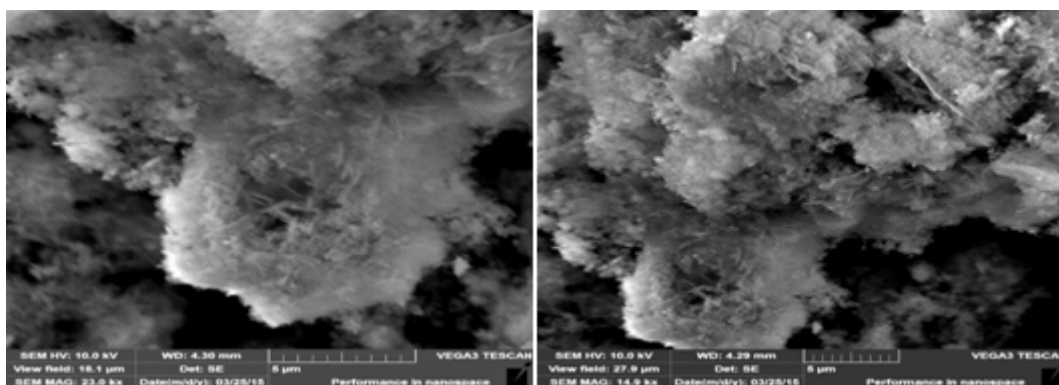
- [1] Hugo P. Stabilität und zeitverhalten von Durchfluss-Kreislauf-Reaktoren. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, (1970), 121.
- [2] Eiswirth M., Schwankner R., Ertl G. Conditions for the occurrence of kinetic oscillations in the catalytic oxidation of CO on a Pt(100) surface. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 144, (1985), 59–67.
- [3] Schwankner R.J., Eiswirth M., Moller P., Wetzl K., Ertl G. Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on Pt(100): Periodic perturbations. *J. Chem. Phys.* 87, (1987), 742–749.
- [4] Chakrabarty T., Hudgins R.R., Silveston P.L. Spontaneous, random oscillations in the rate of CO oxidation over Pt/Alumina. *Can. J. Chem. Enginee.* 65, (1987), 693–695.
- [5] Berlowitz P.J., Peden C.H.F., Goodman D.W. Kinetics of CO oxidation on single-crystal Pd, Pt, and Ir. *J. Phys. Chem.* 92, (1988), 5213–5221.
- [6] Gorodetskii V.V., Drachsel W. Kinetic oscillations and surface waves in catalytic CO + O₂ reaction on Pt Surface, field electron microscope, field ion microscope and high resolution electron energy loss studies. *Appl. Catal. A: General* 188, (1999), 267–275.
- [7] Bzovska I.S., Mryglod I.M. Chemical oscillations in catalytic CO oxidation reaction. *Cond. Matter Phys.* 13, (2010), 34801: 1–5.
- [8] Ivanova E.A., Chumakova N.A., Chumakov G.A., Boronin A.I. Modeling of relaxation oscillations in CO oxidation on metallic catalysts with consideration of reconstructive heterogeneity of the Surface. *Chem. Enginee. J.* 107, (2005), 191–198.
- [9] Lashina E.A., Slavinskaya E.M., Chumakova N.A., Stonkus O.A., Gulyaev R.V., Stadnichenko A.I., Chumakov G.A., Boronin A.I., Demidenko G.V. Self-sustained oscillations in CO oxidation reaction on PdO/Al₂O₃ catalyst. *Chem. Eng. Sci.* 83, (2012), 149–158.

KATALIZATORY TYTANOWO-SILIKATOWE STOSOWANE W PROCESIE EPOKSYDACJI ETERÓW ALLILOWYCH

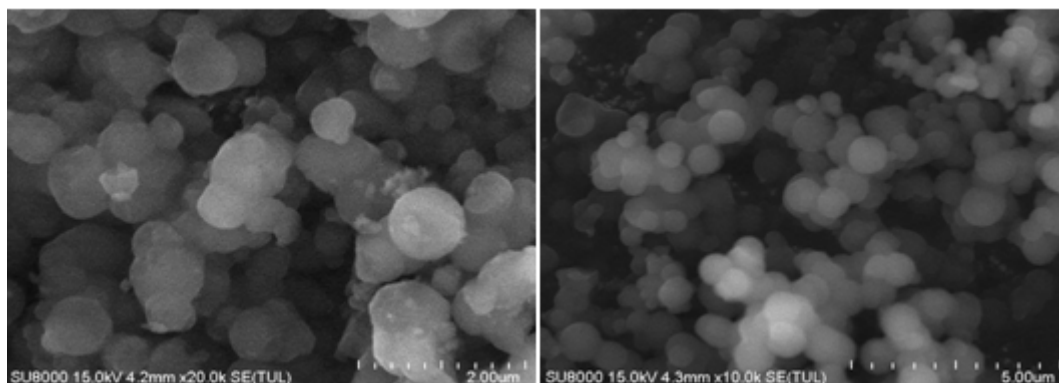
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej

Przedstawiono wyniki badań nad wpływem temperatury na przebieg procesu epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego (EDG) na katalizatorach tytanowo-silikatowych Ti-MWW oraz Ti-MCM-41. Proces prowadzono z użyciem 30-proc. nadtlenku wodoru jako czynnika epoksydującego oraz propan-2-olu jako rozpuszczalnika.

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), materiały porowate to ciała stałe, które posiadają pory o głębokości większej niż ich szerokość. Ciała stałe można podzielić na 3 klasy ze względu na wielkość porów: mikroporowate ($d < 2$ nm), mezoporowate ($2 < d < 50$ nm) oraz makroporowate ($d > 50$ nm) [1]. Katalizator Ti-MWW jest materiałem mikroporowatym, w którego skład wchodzi dwa samodzielne układy porów. Pierwszy układ składa się z superklatek o średnicy wewnętrznej 0,71 nm i wysokości 1,82 nm. Okna wejściowe superklatek ograniczone są 12 krawędziami o średnicy otworów $0,40 \times 0,54$ nm. Drugim układem porów są sinusoidalne, dwuwymiarowe kanały, których okna wejściowe są ograniczone 10 krawędziami o średnicy otworów $0,40 \times 0,59$ nm [2]. Natomiast katalizator Ti-MCM-41 stanowi przykład materiału mezoporowatego, a jego struktura charakteryzuje się heksagonalną budową, o regularnie ułożonych zespołach mezoporów. Mezopory są ułożone w postaci długich, nierozgałęzionych, jednowymiarowych kanałów o jednolitych średnicach, które wynoszą $4,9 \times 7,6$ nm [3]. Na rysunku 1 oraz 2 zostały przedstawione obrazy SEM katalizatora Ti-MWW oraz Ti-MCM-41.

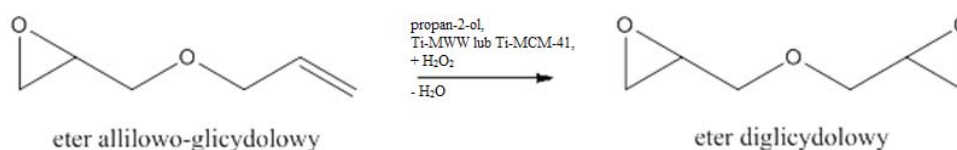


Rys. 1. Obrazy SEM katalizatora Ti-MWW



Rys. 2. Obrazy SEM katalizatora Ti-MCM-41

Głównym produktem reakcji epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego 30-proc. nadtlenkiem wodoru na katalizatorze Ti-MWW oraz Ti-MCM-41, w obecności propan-2-olu jako rozpuszczalnika, jest eter diglicydolowy (EDG), natomiast produktami ubocznymi m.in. gliceryna, 3-alliloksy-1,2-propanodiol, glikol propylenowy oraz kwas propionowy. Główny produkt epoksydacji EAG, czyli EDG stosowany jest głównie jako rozcieńczalnik żywic epoksydowych, środek do obróbki tekstyliów oraz stabilizator dla chlorowanych związków organicznych [4]. Reakcja epoksydacji EAG została przedstawiona na rysunku 3.



Rys. 3. Reakcja epoksydacji EDA do EAG

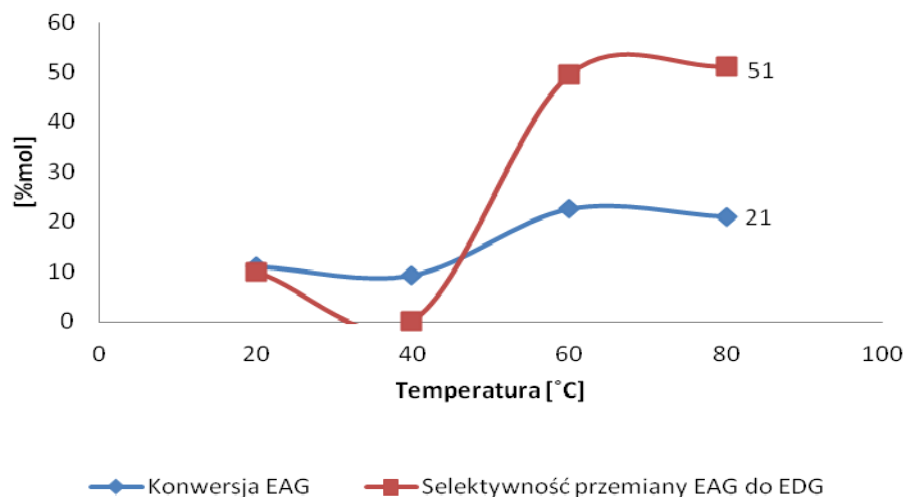
Aparatura do epoksydacji EAG składała się z kolby kulistej trójszyjnej, łaźni olejowej, mieszadła magnetycznego z funkcją grzania, chłodnicy zwrotnej, termostatu oraz termopary.

Do procesu epoksydacji EAG użyto następujących odczynników: eter allilowo-glicydolowy (99%, Aldrich), katalizatory Ti-MWW oraz TiMCM-41, otrzymane w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT, nadtlenek wodoru (30%, Chempur) oraz propan-2-ol (cz.d.a., Chempur). Do kolby wprowadzono dokładnie odmierzone ilości substratów w następującej kolejności: katalizator tytanowo-silikatowy Ti-MWW lub Ti-MCM-41, eter allilowo-glicydolowy, propan-2-ol oraz nadtlenek wodoru. Następnie umieszczono kolbę w łaźni olejowej i prowadzono proces w ciągu określonego czasu, uważnie obserwując zadaną temperaturę. Gdy reakcja dobiegła końca, sporządzano bilanse masowe w oparciu o metody analityczne, takie jak: chromatografia gazowa, jodometryczne oznaczenie stężenia nieprzereagowanego nadtlenu wodoru oraz potencjometryczne oznaczenie stężenia powstałej gliceryny.

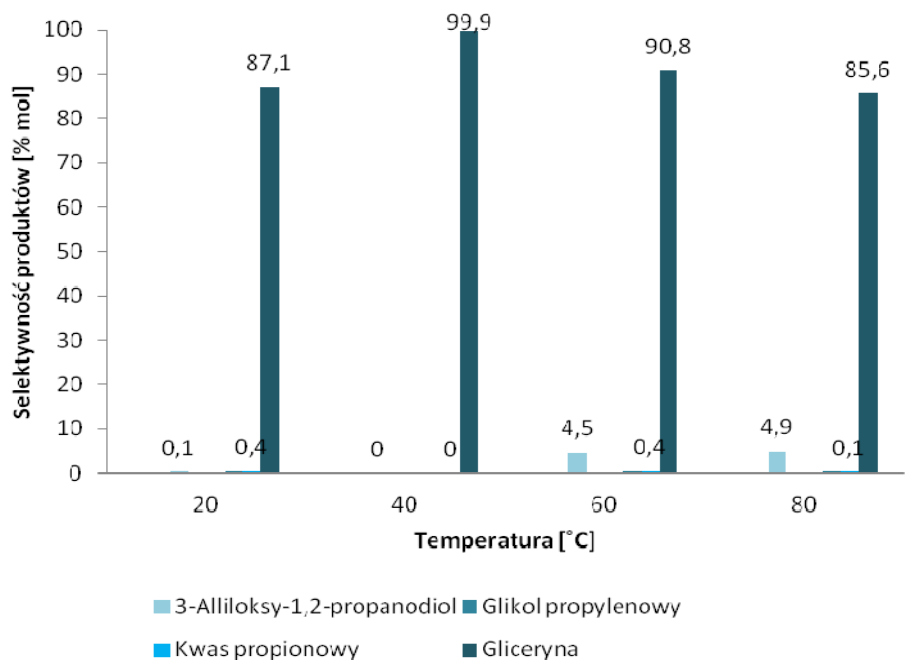
Reakcję epoksydacji EAG przeprowadzono w następujących warunkach stałych: stosunek molowy EAG : H_2O_2 1 : 1, stężenie rozpuszczalnika (propan-2-olu) 50% wag., ilość katalizatora Ti-MWW lub Ti-MCM-41 4% wag., czas reakcji 3 h i intensywność mieszania: 500 obr./min. Zakres temperatur, jaki przyjęto podczas badań wynosił 20–80°C. Głównymi funk-

cjami opisującymi proces epoksydacji były: selektywności przemiany EAG do produktu głównego (EDG) oraz produktów ubocznych, a także konwersja EAG.

Rysunki 4 oraz 5 przedstawiają wartości funkcji uzyskanych podczas badań nad procesem epoksydacji EAG z użyciem katalizatora Ti-MWW, w zależności od temperatury prowadzenia procesu.

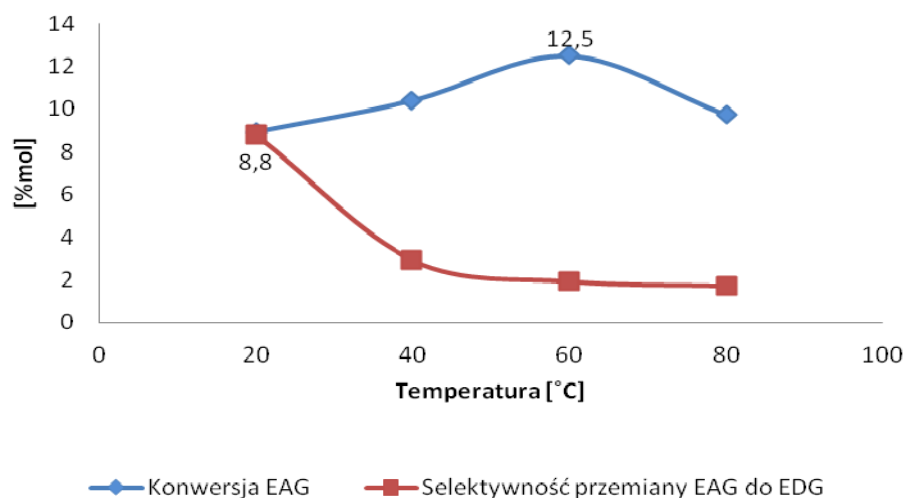


Rys. 4. Zależność konwersji EAG oraz selektywności przemiany do EDG od temperatury prowadzenia procesu epoksydacji EAG na katalizatorze Ti-MWW

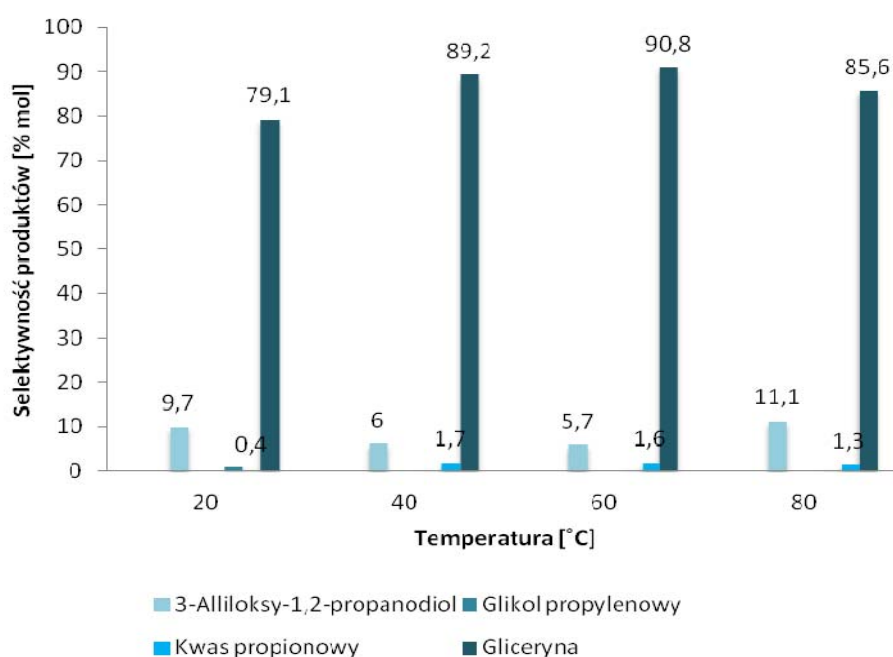


Rys. 5. Zależność selektywności przemiany do produktów ubocznych od temperatury prowadzenia procesu dla procesu epoksydacji EAG na katalizatorze Ti-MWW

Rysunki 6 oraz 7 przedstawiają wartości funkcji uzyskanych podczas badań nad procesem epoksydacji EAG z użyciem katalizatora Ti-MCM-41, w zależności od temperatury prowadzenia procesu.



Rys. 6. Zależność konwersji EAG oraz selektywności przemiany do EDG od temperatury prowadzenia procesu epoksydacji EAG na katalizatorze Ti-MCM-41



Rys. 7. Zależność selektywności przemiany do produktów ubocznych od temperatury prowadzenia procesu dla procesu epoksydacji EAG na katalizatorze Ti-MCM-41

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, iż badane katalizatory tytanowo-silikatowe różniły się od siebie konwersją EAG i selektywnością przemiany eteru allilowo-glicydolowego do głównego produktu, czyli eteru diglicydolowego. Przy zastosowaniu katalizatora Ti-MWW w wyższych temperaturach prowadzenia procesu (80°C) uzyskano największe wartości wyżej wymienionych funkcji. Gdy w procesie jako katalizatora użyto Ti-MCM-41, to najkorzystniejsze wartości konwersji EAG uzyskano dla nieco niższych temperatur (60°C) niż w przypadku zastosowania katalizatora Ti-MWW. Natomiast wartości selektywności

przemiany do EDG wraz z podwyższaniem temperatury prowadzenia procesu małały. Zarówno w przypadku zastosowania katalizatora Ti-MWW, jak i Ti-MCM-41, najwyższymi wartościami selektywności wśród produktów ubocznych cechowała się gliceryna, a następnie 3-alliloksy-1,2-propandiol. Biorąc pod uwagę wszystkie zbadane funkcje można stwierdzić, iż prowadzenie procesu epoksydacji eteru allilowo-glicydolowego na katalizatorze Ti-MWW było najkorzystniejsze w temperaturze 80°C, a na katalizatorze Ti-MCM-41 w temperaturze 20°C.

LITERATURA

- [1] IUPAC, Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* 66, (1994), 1739–1758.
- [2] Corma A., Corell C. Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22. *Zeolites* 15, (2005), 576—582.
- [3] Wróblewska A., Milchert E. Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikalitowych. *Przem. Chem.* 84, (2005), 723–727.
- [4] Pohanish R. *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens*, William Andrew Publishing, Norwich (2008).

Sandra TYLUTKA¹, Maciej JABŁOŃSKI

BADANIA TERMOKINETYCZNE JAKO NARZĘDZIE DO OKREŚLANIA BEZPIECZEŃSTWA PROCESOWEGO NA PRZYKŁADZIE REAKCJI KWASU SIARKOWEGO(VI) Z SUROWCAMI TYTANOWYMI

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

Zagrożenia związane z reaktywnością chemiczną są jednym z głównych problemów w przemyśle chemicznym, w którym wiele procesów wytwarzania obarczonych jest pewnym ryzykiem wybuchu cieplnego, niekontrolowanej emisji do otoczenia gazów trujących, bądź też skażenia toksycznymi substancjami ujęcia wody pitnej lub gleby [1–2]. W 2001 roku odnotowano, że w latach 1980–2001 doszło do 167 incydentów związanych z substancjami silnie reaktywnymi w USA, w których to wyniku ofiar ze skutkiem śmiertelnym było 108 [3].

Powołując się na słynny cytat dr Trevora Kletza „Jest takie stare powiedzenie, jeśli myślisz, że bezpieczeństwo jest kosztowne, spróbuj zmierzyć się z wypadkiem. Wypadki są kosztowne. To stwierdzenie nie odnosi się jedynie do zniszczenia roślinności, czy też rozszczeń wynikłych z powstałych obrażeń, to również utrata reputacji firmy” [3]. Cytat ten oraz wskazany w liczbach wcześniejszy przykład ogromu niebezpieczeństw jakie niosą ze sobą reakcje szczególnie niebezpieczne, ukazują z jak wielkim problemem borykają się firmy trudniące się tym obszarem gospodarki, a także uzmysławiają istotność podejmowania stałych badań nad zwiększeniem bezpieczeństwa procesowego, aby tego typu nieszczęśliwe scenariusze nigdy więcej nie miały miejsca lub by ich skutki nie były tak dramatyczne.

Jednym z narzędzi służących do określania bezpieczeństwa reakcji szczególnie niebezpiecznych, zwanych reakcjami typu Hazard, jest termokinetyka. Jest to dziedzina nauki, która w swym obszarze badawczym zajmuje się badaniem zmiany mocy cieplnej w czasie, z wykorzystaniem metody badawczej zwanej kalorymetrią typu Hazard.

W pracy przedstawiono wykorzystanie pomiarów termokinetycznych od określania bezpieczeństwa reakcji na przykładzie reakcji kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi, która ze względu na swój charakter została sklasyfikowana jako reakcja typu Hazard [4–5].

Reakcja kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi, potocznie nazywaną reakcją roztwarzania (ługowania), jest pierwszym etapem procesu technologicznego produkcji bieli tytanowej metodą siarczanową. Etap ten jest kluczowy dla produkcji bieli tytanowej, gdyż w głównej mierze decyduje on o wydajności i jakości uzyskanego produktu końcowego. Ważnym elementem tej reakcji jest również bezpieczeństwo procesowe, gdyż w przypadku nieodpowiednio dobranych warunków początkowych prowadzonej reakcji może dojść do wybuchu cieplnego, bądź nieprzereagowania masy reakcyjnej, co z kolei skutkuje olbrzymimi stratami ekonomicznymi oraz potencjalnymi ofiarami w ludziach. Dlatego też, tak istotnym

¹ Adres do korespondencji: Sandra Tylutka, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: sandra.tylutka@zut.edu.pl

priorytetem w produkcji ditlenku tytanu, oprócz wydajności i jakości produktu końcowego jest bezpieczeństwo.

Badania termokinetyczne nad reakcją kwasu siarkowego(VI) z surowcami tytanowymi przeprowadzono z wykorzystaniem dwóch różniących się między sobą zarówno składem pierwiastkowym jak i fazowym surowców tytanowych, pochodzących ze złóż znajdujących się na terenie Norwegii oraz Australii, przy wykorzystaniu kalorymetru nieizotermicznie – nie-adiabatycznego.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów uzyskano krzywe termokinetyczne, których interpretacja pozwoliła określić bezpieczne warunki prowadzenia procesu dla obu typów surowców tytanowych.

LITERATURA

- [1] Moreno V.C., Kanes R., Wilday J., Vecho L. 2015. Modeling of the venting of an untempered system under runaway conditions. *J. Loss Prev. Process Ind.* 36, 171–182.
- [2] Lin C.P., Li J.S., Tseng J.M., Mannan M.S. 2016. Thermal runaway reaction for highly exothermic material in safe storage temperature. *J. Loss Prev. Process Ind.* 40, 259–265.
- [3] Klatz T., Vaughen B.K. 2012. Continuing our process safety management journey. *Process Safety Progress* Vol. 31, Issue 4, 337–342.
- [4] Grever T. 2007. *Thermal Hazards of Chemical Reactions*. Elsevier Science B.V; Industrial Safety Series: Vol. 4, 37–52, ISBN: 0-444-89722-4.
- [5] Khan F.I., Abbasi S.A. 1999. Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences. *J. Loss Prev. Proc. Indust.*, Vol. 12, Issue 5, 361–378.

MULTIBLOKOWE KOPOLIMERY(ESTRO-ETERO-AMIDOWE) Z BLOKIEM OLIGOAMIDOWYM 6,12 – WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Polimerów, Zakład Technologii Materiałów Polimerowych

Celem pracy była synteza nowej grupy multiblokowych elastomerów termoplastycznych: (poliamid 6.12 – blok – poli(tereftalan tetrametylenu) – blok – poli(tlenku tetrametylenu). W literaturze znane są elastomery multiblokowe oparte na blokach oligoamidowych: PA6, PA12, PA6.10 PA6.36^(1, 3-7), poliesterowych: poli(tereftalanie etylenu) (2GT, PET), propylenu (3GT, PTT), butylenu (4GT, PBT), pentylenu (5GT) heksylenu (6GT), estrach dimeryzowanego kwasu tłuszczowego i sebacynianie butylu^(1, 5-7), oraz poli(tlenku tetrametylenu), poli(tlenku etylenu) i dimerze alkoholu linoleinowego^(1, 3-5, 7-9) stosowanych jako bloki miękkie. Najlepsze właściwości elastyczne otrzymuje się dla terpolimerów otrzymanych z udziałem bloku PA12 stąd w tej racy postanowiono zastąpić go blokiem PA6.12, którego budowa jest zbliżona do poliamidu 12 (PA12).

Otrzymana seria nowego typu terpolimerów charakteryzowała się zmienną zawartością eterowego bloku poli(tlenku butylenu) (PTMO) przy zachowaniu stałego stosunku molowego pozostałych reagentów.

Tabela 1. Podstawowe właściwości otrzymanych terpolimerów (TPE)

Symbol TPE	OA 6.12, mol	PTMO, mol	DMT:4G, mol	Ułamek Masowy OA	Ułamek masowy PTMO	Ułamek masowy PBT	GLL, dl/g	Sorpcja wody, %	Sorpcja benzenu, %
1	1	3,5	5 : 15	0,30	0,53	0,17	0,8	4,6	158
2	1	3	5 : 15	0,33	0,57	0,18	1,05	2,5	147
3	1	2,5	5 : 15	0,36	0,63	0,20	1,26	2,6	137
4	1	2	5 : 15	0,4	0,69	0,22	1,16	3,2	83

Otrzymane terpolimery zgodnie z przewidywaniami (bloki o niskiej sorpcji wody) charakteryzowały się małą sorpcją wody (poniżej <2%), wyjątek stanowił materiał numer 1 co związane jest najprawdopodobniej z uzyskaniem przez ten terpolimer najniższej wartości granicznej liczby lepkościowej (GLL) i defektami powierzchniowymi otrzymanych próbek. Sorpcja benzenu we wszystkich materiałach była znaczna i rosła wraz ze wzrostem zawartości PTMO w terpolimerze co wskazuje na istnienie fazy amorficznej w otrzymanych terpolimerach pochodzącej od PTMO. Wszystkie materiały z wyjątkiem pierwszego miały zadowalającą wartość GLL.

Widmo FT-IR potwierdziło uzyskanie poli(amido-b-estro-b-eteru). Stwierdzono pasma charakterystyczne dla amidów: drgania rozciągające 3300 cm^{-1} i zginające 1540 cm^{-1} grupy NH oraz rozciągające 1630 cm^{-1} grupy C=O w ugrupowaniu amidowym. Stwierdzono także występowanie pasm charakterystycznych dla estrów: 1720 cm^{-1} rozciągające drgania grupy C=O i 1260 cm^{-1} rozciągające drgania dla grupy C–O– w ugrupowaniu Ar–COO–C. Ponadto

stwierdzono obecność pasma drgań rozciągających pochodzących od grupy C–O–C 1100 cm^{-1} potwierdzającego występowanie wiązanie eterowego. Brak było drgań grupy OH ugrupowania COOH przy długości fali 3100 cm^{-1} , co świadczyło o wbudowaniu się bloku poliamidowego, a brak pasma drgań grupy OH przy długości fali 3440 cm^{-1} pochodzącej od diolu świadczy o jego wbudowaniu się w makrocząsteczkę i potwierdziło uzyskanie terpolimeru.

Tabela 2. Podstawowe właściwości mechaniczne otrzymanych terpolimerów (TPE)

Symbol TPE	Moduł Younga, MPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Odkształcenie przy zerwaniu, %
1	–	–	–
2	46,9	5,65	86
3	50,4	7,97	137
4	62,1	9,40	236
5(PA12-PBT-PTMO)	12,2	6,36	780

Właściwości mechaniczne nowo otrzymanych terpolimerów zestawiono w tabeli 2 wraz z termoplastycznym elastomerem multiblokowym otrzymanym na bazie poliamidu 12, jako blokiem sztywnym. Materiał ten charakteryzuje się bardzo dobrym wydłużeniem przy zerwaniu jednak jego Moduł Younga posiada zbyt małą wartość. Terpolimery otrzymane na bazie poliamidu 6.12 posiadały wysokie wartości Modułu Younga i małe odkształcenie przy zerwaniu, co wskazuje na otrzymanie materiałów o właściwościach uplastycznionych tworzyw konstrukcyjnych.

W wyniku przeprowadzonych badań udało się potwierdzić zakładaną budowę chemiczną terpolimeru, zadowolającą masę cząsteczkową i ocenić jego właściwości mechaniczne. Materiały można zaliczyć do tworzyw konstrukcyjnych o małej sorpcji wody.

LITERATURA

- [1] Ukielski R. *Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-b-etero-b-amidy, synteza, struktura, właściwości)*. Wydawnictwo Uczelniane PS, Szczecin, (2000).
- [2] Rośliniec Z. *Układy polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych*, Prace naukowe PS 503, Wydawnictwo Uczelniane, Szczecin, (1993).
- [3] Ukielski R. *Block Copolymers: Properties Processing and Applications*, Marcel Dekker Inc. New York, (2000), 63.
- [4] Kozłowska A., Piątek-Hnat M., Ukielski R. Wpływ budowy chemicznej bloków giętkich otrzymanych z dimeryzowanego kwasu tłuszczowego na niektóre właściwości poli(estro-blok-amidów) i poli(amido-blok-amidów). *Elastomery* 55, (2005), 13–17.
- [5] Kozłowska A., Piątek-Hnat M. Thermal properties of terpoly(ester-b-ether-b-amide)s with aliphatic ester blocks. *J. Therm Anal Calorim* 111, (2013), 977–983.
- [6] Lembicz F., Słonecki J. Soft-segment crystallization and properties of copoly(ether ester) elastomers. *Makromol. Chem.* 191, (1990), 1363–1373.
- [7] Yao C., Yang G. Crystallization, and morphology of poly(trimethylene terephthalate)/poly(ethylene oxide terephthalate) segmented block copolymers. *Polymer* 51, (2010), 1516–1523.
- [8] Yi C., Peng Z., Wang H., Li M., Wang C. Synthesis and characteristics of thermoplastoc elastomer based on polyamide-6, *Polym. Inter.* 60, (2011), 1728–1736.

- [9] Ukielski R., Kotowski D., Rokicka J. Synthesis, structure and properties of degradable thermoplastic elastomers based on poly(trimethylene terephthalate). *Przem. Chem.* 91, (2012), 2207–2211.

Marika WALASEK, Agnieszka WRÓBLEWSKA

WPLYW ILOŚCI KATALIZATORA Ti-MWW NA PROCES EPOKSYDACJI ETERU DIALLILOWEGO W IZOPROPANOLU JAKO ROZPUSZCZALNIKU

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

WSTĘP

Materiały zeolitowe cieszą się ogromnym zainteresowaniem w różnych dziedzinach przemysłu. W budownictwie materiały te wykorzystuje się do otrzymywania cementu lub jako dodatek do klinkieru portlandzkiego. W przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym stosuje się je jako dodatek do past do zębów, czy też jako składnik kompozycji leków stabilizujących pracę układu trawiennego. W rolnictwie natomiast, zeolity cieszą się popularnością jako dodatki paszowe i nawozowe oraz kondycjonery gleby. Ze względu na ich wyjątkowe właściwości adsorpcyjne, materiały zeolitowe znajdują zastosowanie także w procesach osuszania i oczyszczania gazów i pary wodnej, a także do rozdzielania gazów i węglowodorów. Dodatkowo charakteryzują się one wysoką zdolnością do osuszania i oczyszczania powietrza, a dzięki zdolności jonowymiennej i sorpcyjnej zostały również wykorzystywane jako nośniki dla pestycydów i herbicydów [1]. Jednakże, jednym z nowszych i coraz częściej opisywanych w literaturze zastosowań zeolitów, jest ich wykorzystanie w przyjaznych dla środowiska procesach katalizacji organicznej.

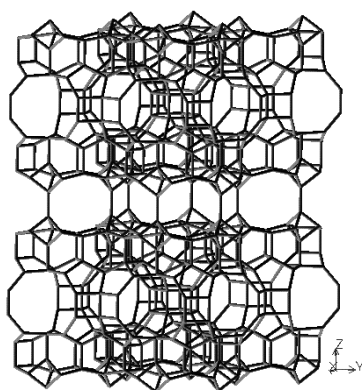
Syntetyczne zeolity stosowane w katalizie przeszły już wiele modyfikacji, głównie celem zwiększenia ich stabilności i aktywności. Materiały te najczęściej poddaje się procesom funkcjonalizacji, polegającym na wbudowaniu do ich struktury jonów metali, takich jak: Fe, Al, V, Ni, Co, Cu, Nb oraz Ti (w formie sieciowych, izolowanych kompleksów tetraedrycznych). Metoda ta zrodziła się z potrzeby posiadania materiałów o zdefiniowanych centrach aktywnych metali przejściowych, używanych w katalitycznych procesach selektywnego utleniania związków organicznych, polimeryzacji oraz fotokatalizy [2].

Wśród materiałów zeolitycznych posiadających tytanowe centra aktywne wymienić można między innymi: TS-1, TS-2, Ti-Beta i Ti-MWW [3].

KATALIZATOR Ti-MWW

Zeolit Ti-MWW posiada dwa niezależne systemy kanałów, które przebiegają równolegle do płaszczyzny ab i są ograniczone 10-członowymi pierścieniami. Dodatkowo materiał ten cechuje obecność tzw. superklatek ($0,7 \times 0,7 \times 1,8$ nm), otoczonych 12-członowymi pierścieniami. Takie ugrupowania formują się w kieszenie o rozmiarach $0,7 \times 0,7$ nm na zewnętrznej powierzchni kryształów (rys. 1) [4].

Adres do korespondencji: Marika Walasek, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Technologii Chemicznej Organicznej, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: marika.walasek@gmail.com



Rys. 1. Struktura katalizatora Ti-MWW

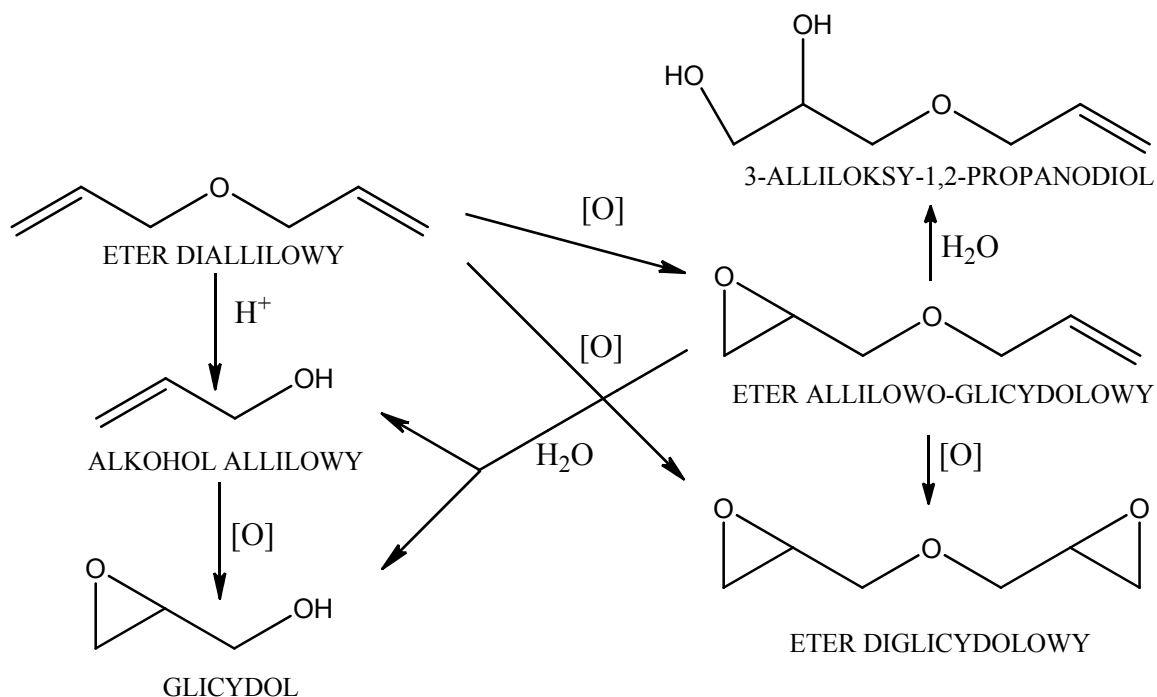
Wewnątrzkrystaliczne superklatki i zewnętrzne zagłębienia, pokrywające sześciokątną powierzchnię kryształów, tworzą unikalny system kanałów i dostarczają dużej przestrzeni reakcyjnej [4].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zbadano wpływ ilości katalizatora Ti-MWW na przebieg epoksydacji eteru diallilowego (EDA) wodoronadtlenkiem t-butylu (WNTB) w izopropanolu jako rozpuszczalniku. W tym celu przeprowadzono siedem syntez, każdą z inną ilością katalizatora (0,5–10% wag.). Pozostałe parametry technologiczne pozostały niezmienione w całym zakresie badanego parametru i wynosiły odpowiednio: temperatura – 70°C, stosunek molowy EDA : WNTB – 3 : 1, ilość rozpuszczalnika – 50%, intensywność mieszania – 500 rpm, czas reakcji – 180 minut oraz kolejność wprowadzania reagentów: katalizator, EDA, izopropanol oraz WNTB.

Katalizator Ti-MWW został uprzednio zsyntezowany w Instytucie Technologii Chemicznej Organiczej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, w oparciu o metodę opisaną przez nas we wcześniejszych publikacjach [5].

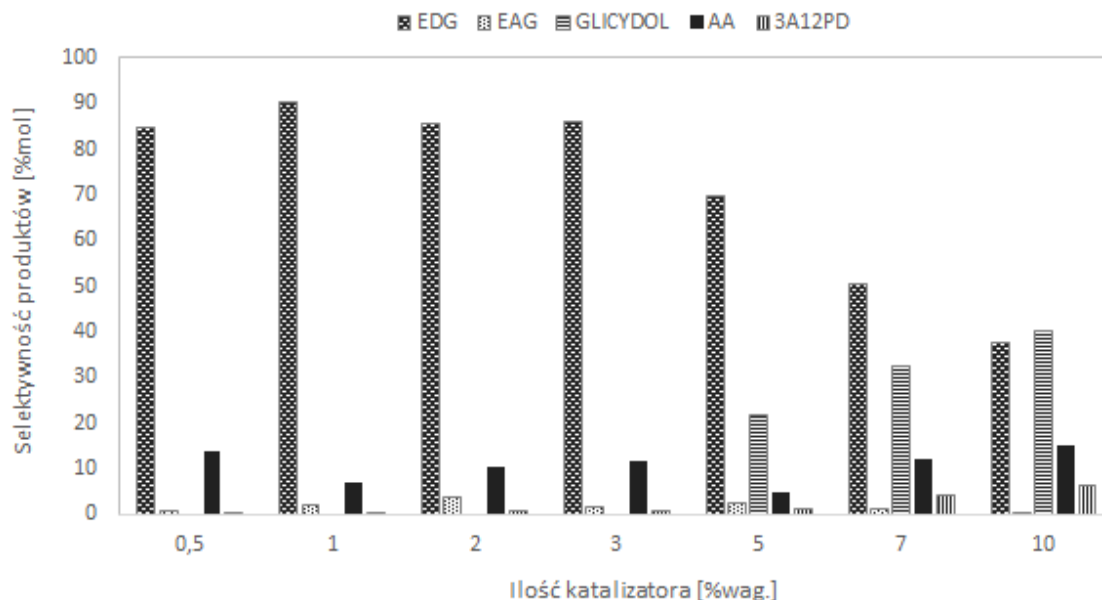
Metodą analityczną, stosowaną w celu określenia składu jakościowego i ilościowego mieszanin poreakcyjnych oraz tym samym stanowiącą podstawę dla wyznaczenia najważniejszych funkcji opisujących proces (tj. selektywności produktów oraz konwersji eteru diallilowego) była chromatografia gazowa. Dzięki tej metodzie oznaczono pięć produktów procesu: alkohol allilowy (AA), glicydol, 3-alliloksy-1,2-propanodiol (3A12PD), eter diglicydolowy (EDG) oraz eter allilowo-glicydolowy (EAG). Schemat przebiegu tych reakcji został przedstawiony na rysunku 2.



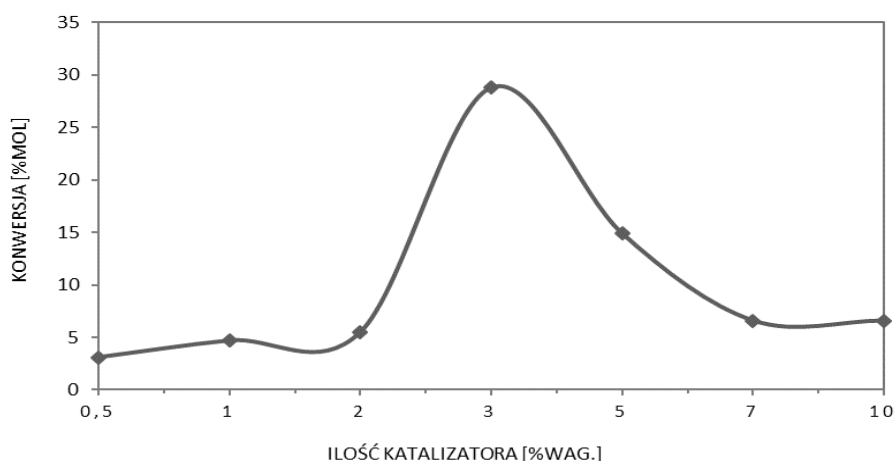
Rys. 2. Schemat reakcji zachodzących w procesie epoksydacji eteru diallilowego wodoronadtlenkiem t-butyłu na katalizatorze Ti-MWW w środowisku izopropanolu

WYNIKI

Wyniki badań nad wpływem ilości katalizatora Ti-MWW na przebieg procesu epoksydacji eteru diallilowego zostały przedstawione na rysunkach poniżej (rys. 3 i 4).



Rys. 3. Wpływ ilości katalizatora na selektywności produktów (EDG – eter diglicydolowy, EAG – eter allilowo-glicydolowy, AA – alkohol allilowy, 3A12PD – 3-alliloksy-1,2-propanodiol)



Rys. 4. Wpływ ilości katalizatora na konwersję eteru diallilowego (EDA)

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że użyty w tym procesie katalizator ma znaczny wpływ na przebieg epoksydacji EDA. Najbardziej pożądanymi produktami tego procesu są: eter allilowo-glicydolowy oraz eter diglicydolowy, jednakże to ten drugi związek okazał się być głównym produktem tego procesu. EDG otrzymano z wysoką selektywnością, utrzymującą swoją wartość przy użytej ilości katalizatora 0,5–3% wag. Powyżej 4% wag. selektywność EDG znacznie malała. Większa ilość katalizatora (>4% wag.) sprzyja bowiem powstawaniu dużej liczby produktów ubocznych, a w szczególności 3A12PD. Natomiast konwersja EDA osiągnęła największą wartość, gdy w procesie brało udział 3% wag. katalizatora.

Za najkorzystniejszą ilość katalizatora Ti-MWW uznano 3% wag. (w stosunku do masy pozostałych reagentów). Wartości najważniejszych funkcji opisujących proces wyniosły odpowiednio: selektywność EAG – 1,8% mol, selektywność EDG – 85,9% mol, selektywność glicydolu – 0% mol, selektywność AA – 11,7% mol, selektywność 3A12PD – 0,6% mol oraz konwersja EDA – 28,8% mol.

LITERATURA

- [1] Wieser T. Zeolity – kopaliny XXI wieku. *Prz. Geol.* 42, (1994), 426–429.
- [2] Baran R., Dźwigaj S., Grzybek T. Funkcjonalizacja materiałów zeolitowych poprzez wbudowanie w ich struktury metali przejściowych w celu otrzymania katalizatorów aktywnych ważnych dla ochrony środowiska. Rozprawa doktorska. Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. Kraków (2015), 27–30.
- [3] Wróblewska A. *Epoksydacja związków allilowych nadtlaniem wodoru w obecności katalizatorów tytanowo-silikatowych*. Pr. Nauk PS. Instytut Technologii Chemicznej Organicznej. Szczecin (2008), 13–23.
- [4] Wu P., Xu H., Xu L., Liu Y., He M. Chapter 2: Synthesis of Ti-MWW Zeolite. MWW-Type Titanosilicate. *Synthesis, Structural Modification and Catalytic Applications to Green Oxidations*. Springer (2013), 1–34.
- [5] Wróblewska A., Walasek M., Michalkiewicz B. Synthesis of allyl-glycidyl ether by the epoxidation of diallyl ether with t-butyl hydroperoxide over the Ti-MWW catalyst. *Curr. Chem. Lett.* 6, (2017), 7–14.

Tomasz ZINKO¹, Paulina PIANKO-OPRYCH

ANALIZA NUMERYCZNA WPLYWU KONSTRUKCJI WYMIENNIKA CIEPŁA NA EFEKTYWNOŚĆ WYMIANY CIEPŁA

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Procesów Ochrony Środowiska

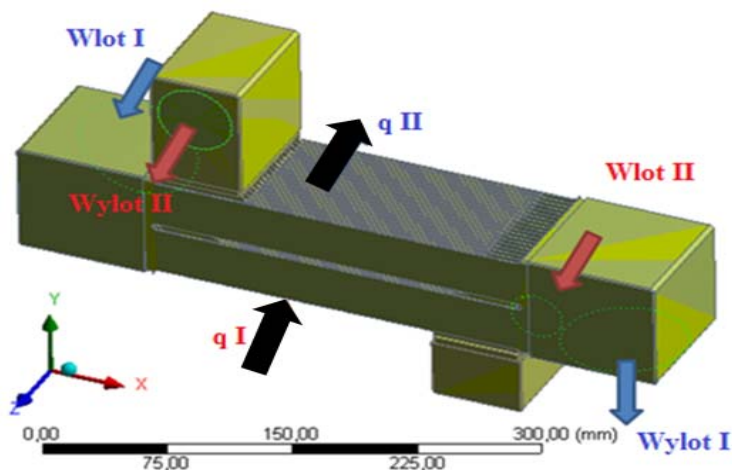
STRESZCZENIE

Celem pracy było zbadanie zachowania przepływu powietrza w wymienniku ciepła z kanałami o nowatorskiej konstrukcji [1] oraz analiza wpływu wybranego parametru geometrycznego: grubości kanałów, na parametry przepływu hydrodynamicznego, temperaturę i spadek ciśnienia wewnątrz kanałów wymiennika ciepła.

Analizie poddano przepływ płynów – powietrza i mieszaniny gazów opuszczających stos ogniw paliwowych (tzw. gazy pokatodowe), przez trzy konfiguracje wymiennika ciepła o nowatorskim kształcie kanałów, do których zaliczały się: układ bazowy o efektywnej długości kanału 180 mm i grubości pojedynczego kanału 1,5 mm, a także dwie konfiguracje, w których poddano zmniejszeniu oraz zwiększeniu o 33% w stosunku do wartości bazowej grubość pojedynczego kanału przepływu płynów, czyli układy o grubościach kanałów odpowiednio: 1,0 mm i 2,0 mm.

Model geometryczny badanego wymiennika ciepła składał się z dwóch niezależnych kanałów głównych wymiennika ciepła: chłodnego (prostego, poziomego) przepływu (I) oraz gorącego w kształcie litery „S” (II). Schemat dystrybucji gazów w kanale chłodnym oraz gorącym wraz z powierzchniami, na których zdefiniowano wymianę ciepła, zobrazowano na rysunku 1. Wymianę ciepła pomiędzy gorącym a chłodnym kanałem przepływu zdefiniowano poprzez zadanie gęstości strumienia ciepła na wewnętrznych powierzchniach wspólnego obszaru środkowego dla obu kanałów: strumień doprowadzający ciepło do chłodnego powietrza oraz strumień odprowadzający ciepło od gorących gazów pokatodowych. Przyjęte wartości gęstości strumienia ciepła zostały zdefiniowane przez partnera projektu [1].

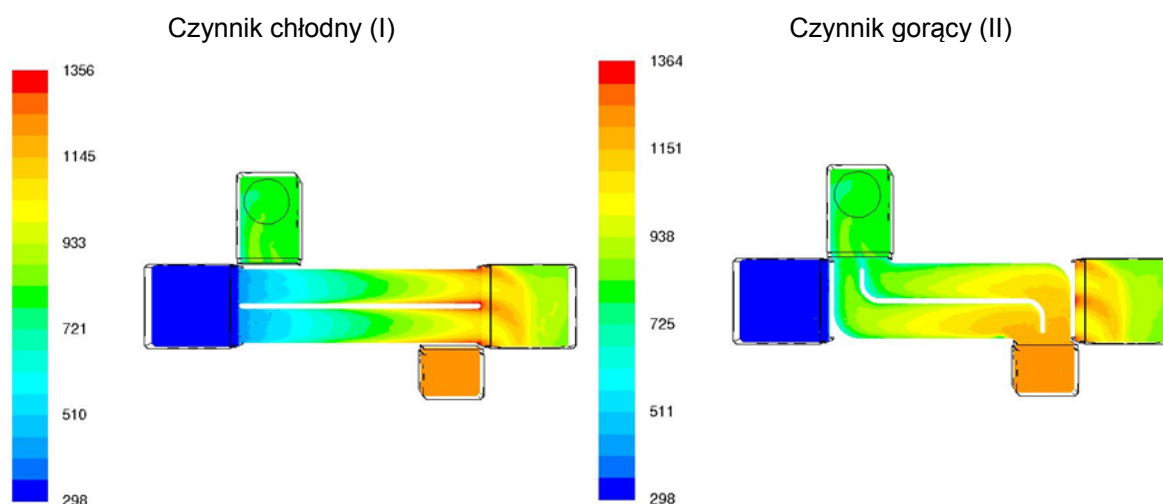
¹ Adres do korespondencji: Tomasz Zinko, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Al. Piastów 42, 70-322 Szczecin, Polska, e-mail: tomasz.zinko@zut.edu.pl



Rys. 1. Geometria wymiennika ciepła wraz z przyjętymi warunkami brzegowymi modelu

W obliczeniach numerycznych wykorzystano równania bilansu masy, pędu i energii [2, 3, 4]. Do założeń modelu można było zaliczyć: układ stacjonarny, przepływ turbulentny $k-\epsilon$, zdefiniowanie właściwości materiałowych płynów roboczych w funkcji temperatury oraz zdefiniowanie składu gazów roboczych jako powietrze w kanale chłodnym oraz jako mieszanina gazów pokatodowych w kanale przepływu gorącego.

Przeprowadzone symulacje numeryczne przepływu płynów w wymienniku ciepła o zadanej konstrukcji pozwoliły przewidzieć rozkłady spadku ciśnienia w całym układzie, w wybranych płaszczyznach przecięcia zarówno poziomych, jak i pionowych, a także rozkłady temperatur, gęstości i prędkości w wybranych płaszczyznach przecięcia. Na rysunku 2 pokazano przykładowe rozkłady temperatur dla konfiguracji wymiennika ciepła o bazowej grubości pojedynczego kanału w centralnej płaszczyźnie pionowej kanału przepływu czynnika chłodnego (I) i gorącego (II).



Rys. 2. Rozkład temperatur [K] w centralnej płaszczyźnie pionowej kanału: (I) chłodnego, (II) gorącego czynnika roboczego dla bazowego wariantu grubości kanału wymiennika ciepła

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń numerycznych przepływu płynów w wymienniku ciepła dla konstrukcji bazowej oraz po zmianie grubości kanałów w analizowanym wy-

mienniku ciepła stwierdzono, iż gęstość w kierunku od wlotu do wylotu w kanale chłodnym zmniejszała się, a w gorącym zwiększała, co wynikało z ogrzewania płynu w kanale poziomym i chłodzenia w kanale w kształcie litery „S”.

Zauważono, iż zmiana grubości pojedynczego kanału wymiennika ciepła odgrywała znaczącą rolę na spadek ciśnienia. Ze wzrostem grubości kanału malał spadek ciśnienia w kanale wymiennika. Udowodniono, że wpływ zmiany grubości pojedynczego kanału na temperaturę wewnątrz wymiennika ciepła był mniejszy niż na ciśnienie, aczkolwiek zauważalny. Wzrost grubości kanałów w wymienniku skutkował bardziej intensywną wymianą ciepła.

LITERATURA

- [1] Dokumentacja projektu STAGE-SOFC, 2016.
- [2] Dokumentacja programu Fluent 15, ANSYS Inc., 2014.
- [3] Ramos-Alvarado B., Li P., Liu H., Hernandez-Guerrero A. CFD study of liquid-cooled heat sinks with microchannel flow field configurations for electronics, fuel cells, and concentrated solar cells. *Appl. Therm. Enginee.* 31, (2011), 2494–2507.
- [4] Wasewar K.L., Hargunani S., Atluri P., Naveen K. CFD simulation of flow distribution in the header of plate-fin heat exchangers. *Chem. Enginee. & Technol.* 30, (2007), 1340–1346.

PODZIĘKOWANIA

Prace prowadzące do przedstawionych wyników uzyskały finansowanie ze środków 7. PR Unii Europejskiej (FP7/2007–2013) ze Wspólnych Inicjatyw Technologicznych w zakresie Wodoru i Ogniw Paliwowych w ramach projektu nr 621213 o akronimie STAGE-SOFC. Autorzy składają serdeczne podziękowania partnerom projektu STAGE-SOFC. Praca naukowa finansowana ze środków finansowych na naukę w latach 2014–2017 przyznanych na realizację projektu międzynarodowego współfinansowanego nr W76/7.PR/2014.