

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce

Chemia – procesy, materiały i polimery



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2021

Redakcja naukowa

dr Jędrzej Nyćkowiak

dr hab. Jacek Leśny, prof. UPWR

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-66392-91-5)

ISBN (wydanie online 978-83-66743-32-8)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-66743-31-1)

Ilość znaków w książce: 302 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 7.6

Data wydania: maj 2021

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

Spis treści

1. Wpływ węgla wapnia i jego modyfikacji na lepkość wzdłużną kompozytowych folii polipropylenowych	7
<i>Małgorzata Andrzejewska, Arkadiusz Kloziński</i>	
2. Niewłókniste struktury elektroprzędzone	17
<i>Maciej Borowczak, Karolina Sobczyk, Karol Leluk</i>	
3. Nowe sorbenty polimerowe do usuwania jonów cynku i ołowiu	23
<i>Filipowiak Kinga, Kordus Jakub, Wieszczycka Karolina</i>	
4. Nowe funkcjonalizowane materiały krzemionkowe	30
<i>Filipowiak Kinga, Kosiński Jędrzej, Dudzińska Patrycja, Nowicki Marek, Wieszczycka Karolina</i>	
5. Zbadanie możliwości zastosowania modyfikowanej krzemionki do zateżniania i specjacji arsenu w wybranych materiałach przemysłu metali nieżelaznych	37
<i>Jamroz Ewa, Kostrzewa Justyna, Anyszkiewicz Jacek, Tadeusz Gorewoda</i>	
6. Charakterystyka procesów mechanochemicznych	46
<i>Kucio Karolina</i>	
7. Procesy mechanochemiczne w preparatyce materiałów o właściwościach fotokatalitycznych	51
<i>Kucio Karolina</i>	
8. Jonożele syntezowane metodą fotopolimeryzacji tiol/en/akrylan	56
<i>Lewandowska Aneta, Marcinkowska Agnieszka, Gajewski Piotr, Piotr Patelski</i>	
9. Hydrożelowe elektrolity polimerowe z matrycą polimetakrylową	62
<i>Lewandowska Aneta, Marcinkowska Agnieszka, Gajewski Piotr, Sandra Kusztal, Grzegorz Przesławski</i>	
10. Optymalizacja wybranych procedur elektroanalitycznych służących do oznaczania metali w próbkach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych.	69
<i>Izabela Maj, Jadwiga Charasińska, Agnieszka Czech</i>	
11. Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia	77
<i>Karolina Sobczyk, Maciej Borowczak, Karol Leluk</i>	
12. Materiały ażurowe o zwiększonej powierzchni właściwej	85
<i>Karolina Sobczyk, Maciej Borowczak, Karol Leluk, Joanna Ludwiczak</i>	
13. Budowa, właściwości i synteza zeolitów	92
<i>Jadwiga Tołpa, Agnieszka Wróblewska</i>	
14. Zastosowania zeolitów	99
<i>Jadwiga Tołpa, Agnieszka Wróblewska</i>	

Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika kolekcję monografii naukowych dotyczących szerokiego spektrum nauk. Znajdują się tutaj pozycje dotyczące nauk przyrodniczych, nauk technicznych i inżynierskich, nauk medycznych i nauk o zdrowiu, szeroko pojętych nauk humanistycznych i społecznych oraz nauk prawnych i ekonomicznych.

W prezentowanych monografiach poruszany jest bardzo szeroki przekrój zagadnień, jednak każda z osobna składa się z kilkunastu rozdziałów, spójnych tematycznie, dających jednocześnie bardzo dobry przegląd tematyki naukowej jaką zajmują się studenci studiów doktoranckich lub ich najmłodsi absolwenci, którzy uzyskali już stopień doktora.

Czytelnikom życzymy wielu przemyśleń związanych z tematyką zaprezentowanych prac. Uważamy, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa „Młodzi Naukowcy”, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy. Dzięki temu, z pewnością wielu autorów niniejszych prac, z czasem zacznie publikować prace naukowe w prestiżowych czasopismach. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nauki, jak i każdego autora, budując jego potencjał naukowy i osobisty.

Redakcja

1. Wpływ węgla wapnia i jego modyfikacji na lepkość wzdłużną kompozytowych folii polipropylenowych

The effect of calcium carbonate and its modification on extensional viscosity of polypropylene composites films

Małgorzata Andrzejewska, Arkadiusz Kloziński

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

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Arkadiusz Kloziński

Małgorzata Andrzejewska: m.andrzejewska@opoczta.pl

Słowa kluczowe: poliolefiny, wytłaczanie, pomiary reologiczne, przystawka SER

Streszczenie

Celem pracy było określenie wpływu węgla wapnia oraz jego modyfikacji (kwas stearynowy) na lepkość wzdłużną (η_E) kompozytowych folii polipropylenowych. Kompozyty polipropylenu zawierające 5, 10, 20 i 30 % mas. napelnacza wytworzono w procesie wytłaczania dwuślimakowego z granulacją na zimno. Folie natomiast w procesie wytłaczania jednoślimakowego (wytłaczarka z ślimakiem o średnicy $D = 20$ mm i stosunku $D/L = 24$), przy użyciu głowicy płaskiej (tzw. *cast films*) oraz urządzenia chłodząco - odciągającego typu *chill roll*. Prędkość obrotową odciągu dobrano tak, aby niezależnie od przetwarzanego kompozytu, uzyskać folie o grubości około 100 μm . Pomiar lepkości wzdłużnej został przeprowadzony przy użyciu reometru obrotowego wyposażonego w specjalną przystawkę (SER2 - *Sentmanat Extension Rheometer*), dedykowaną do oceny η_E . Doboru temperatury pomiarowej lepkości wzdłużnej folii kompozytowych dokonano doświadczalnie (165°C), na podstawie oceny temperatury mięknięcia Vicata (VST). Pomiary η_E przeprowadzone zostały dla materiału foliowego pobranego w kierunku wzdłużnym/maszynowym ($MD - 0^\circ$) oraz poprzecznym ($TD - 90^\circ$) do kierunku wytłaczania, przy szybkości rozciągania wynoszącej 0,1 s^{-1} . Przeprowadzone badania wykazały bezpośredni wpływ dodatku węgla wapnia oraz jego modyfikacji na lepkość wzdłużną analizowanych folii kompozytowych. Wartość η_E malała wraz ze wzrostem napelnacza w kompozycji. Badania wykazały również, iż stearynian wapnia stanowi efektywny modyfikator właściwości przetwórczych, nie tylko w warunkach przepływów ścinających, ale również w warunkach przepływów rozciągających – mniejsze wartości η_E cechowały folie zawierające modyfikowany węgiel wapnia.

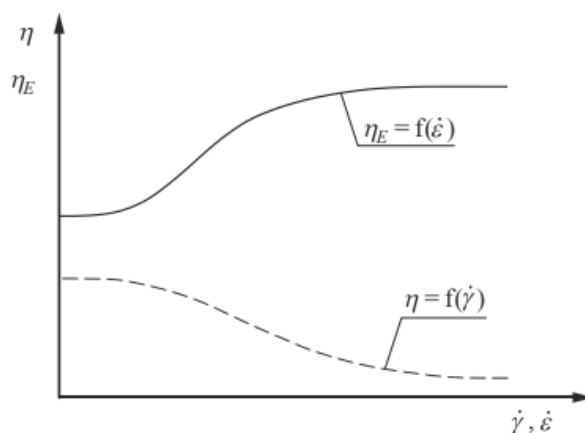
1. Wstęp

Przetwórstwo tworzyw sztucznych obejmuje szeroki zakres materiałów i metod. Wszechstronność polipropylenu oraz jego pożądane właściwości sprawiają, iż jest on jednym z częściej wybieranych tworzyw termoplastycznych (PlasticsEurope 2018). Zmiana jego wyjściowych właściwości bądź obniżenie kosztów produkcyjnych może odbywać się poprzez modyfikację, np. dodatek różnego rodzaju napelnaczy w formie niemodyfikowanej bądź modyfikowanej. Ważnym aspektem jest znajomość wpływu modyfikatorów na materiał polimerowy, ułatwia to pracę z nimi oraz pozwala na uzyskanie w krótkim czasie produktu o założonych właściwościach (Jakubowska 2014; Jakubowska i Kloziński 2013). Znajomość zagadnień reologii oraz przeprowadzenie odpowiednich badań może przynieść pozytywny efekt na finalne wytwarzanie wyrobu, wykorzystanie urządzeń w przetwórstwie oraz ulepszenie całego procesu technologicznego. We wspomnianym obszarze nauki wyróżniającym się parametrem jest lepkość, a niniejsza praca skupia się na lepkości wzdłużnej. Warto zaznaczyć, iż w kanałach form wtryskowych, w kanałach głowic wytłaczarskich, czy w proceach wytłaczania podczas formowania rękawa foliowego, dominują przepływy rozciągające w odniesieniu do przepływów ścinających. Zjawisko to uzasadnione jest zmianą kształtu narzędzia formującego (Wilczyński 2001; Kloziński 2017).

W literaturze temat lepkości wzdłużnej wstępnie został podjęty już w 1906 roku przez Troutona, który analizował właściwości smoły w aspekcie przepływu wzdłużnego (Trouton 1906).

Około 50 lat później kilku badaczy zaczęło doszukiwać się znacznych różnic pomiędzy lepkością wzdłużną a dynamiczną dla polimerów. Aeschlimann ukazał, iż dla roztworu polimeru, którym był poli(alkohol winylu) omawiany parametr wzrasta wraz z szybkością rozciągania, a w przypadku lepkości dynamicznej jest zupełnie odwrotnie (Aeschlimann 1952). Ballman podjął się zbadania tych właściwości polimeru, a dokładniej polistyrenu w warunkach izotermicznych oraz stałej szybkości rozciągania, ta pozycja jest uznawana za pierwszą, która opisuje lepkość wzdłużną polimerów. Ballman wykonał pomiary dla polistyrenu w stanie stopionym dzięki wykorzystaniu komory grzewczej, a już sam pomiar w stałej temperaturze 149 °C. Szybkość rozciągania oscylowała w granicach od około 0,00078 do około 0,22 s⁻¹ (Ballman 1965). Dziesięć lat później Everage oraz wcześniej wspomniany Ballman przeprowadzili pomiar lepkości wzdłużnej dla amorficznego polistyrenu. Pomiar przeprowadzono w stałej temperaturze 155 °C. Szybkość rozciągania mieściła się w granicach od około 0,00078 do około 0,22 s⁻¹. Uzyskane parametry były podobne dla semikrystalicznych polimerów (Everage i Ballman 1976). Porównanie lepkości dynamicznej oraz wzdłużnej dla polistyrenu w tym doświadczeniu było trudne, ze względu na trudność znalezienia punktu, w którym oba parametry przedstawiałyby się taką samą wartością odkształcenia.

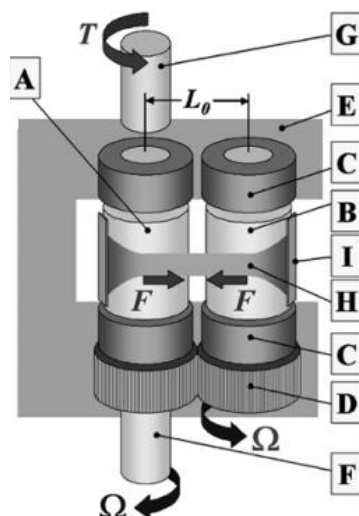
Ogólną zależność omawianych parametrów dla roztworów polimerowych można przeanalizować na poniższym wykresie (Rys.1.). Przedstawia on wzrost lepkości wzdłużnej wraz ze wzrastającą szybkością rozciągania oraz zupełnie odwrotny efekt dla lepkości dynamicznej, a mianowicie jej spadek równocześnie ze zwiększaniem się wartości dla szybkości ścinania (Dziubiński, Kiljański i Sęk 2014).



Rys. 1. Zależności lepkości wzdłużnej oraz lepkości dynamicznej od szybkości rozciągania i ścinania (Dziubiński, Kiljański i Sęk 2014)

Do pomiaru właściwości reologicznych wykorzystuje się reometry rotacyjne z układami o współosiowych cylindrach, płytka – płytka, stożek – płytka (Dziubiński, Kiljański i Sęk 2014), jednakże wykonana modyfikacja przystawki przez Sentmanata umożliwiła pomiar lepkości wzdłużnej (Sentmanat 2004). Reometr rozciągający Sentmanata od momentu wprowadzenia jest nieprzerwanie używany do pomiaru lepkości przy rozciąganiu. Jednocześnie przeprowadzone badania pozwalają na udoskonalenie procesów przetwórczych. Skonstruowana przystawka SER (Rys.2.) pozwala na badanie próbek niewielkich rozmiarów o różnej grubości, w różnych warunkach temperatury i szybkości rozciągania (Sentmanat 2004).

Przystawka SER stanowi narzędzie badawcze, które pozwala na ocenę wpływu modyfikacji oraz warunków przetwórstwa na lepkość wzdłużną foliowych wyrobów polimerowych. Jak do tej pory brak w literaturze przedmiotu oraz publikacjach branżowych informacji na temat wpływu dodatku węgla wapnia oraz jego modyfikacji, na zmiany parametru reologicznego, jakim jest η_E . Dlatego w prezentowanej pracy podjęto próbę oceny lepkości wzdłużnej, kompozytowych folii polipropylenowych zawierających niemodyfikowany i modyfikowany (kwas stearynowy) węgiel wapnia w ilości 5, 10, 20 i 30 % mas. napełniacza.



Rys. 2. Schemat przystawki SER: A – walec główny (Master); B – walec pomocniczy (Slave); C – łożyska; D – koła zębate; E – obudowa; F – wał napędowy; G – moment obrotowy wału; H – próbka; I – zaciski zabezpieczające. Pozostałe symbole: L_0 - początkowa długość próbki; Ω – prędkość obrotowa wału napędowego; T – moment obrotowy; F – siła styczna (Sentmanat 2004).

2. Materiał i Metody

2.1 Materiał

W przeprowadzonych badaniach zastosowano izotaktyczny polipropylen (iPP) o nazwie handlowej Moplen HP456J, firmy Basell Orlen Polyolefins (Polska). Polimer ten wyróżniał się gęstością $d = 0,893 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ oraz masowym wskaźnikiem szybkości płynięcia $MFR_{(230;2,16)} = 3,354 \pm 0,009 \text{ g/10min}$ (Tab.1.). Wymieniony iPP przeznaczony jest do produkcji sznurków, tasiemek bądź dywanów. W niniejszej pracy stanowił on osnowę kompozytu foliowego.

Tab. 1. Wybrane właściwości polipropylenu Moplen HP456J.

Wybrane właściwości	Jednostka	Polipropylen Moplen HP456J
$MFR_{(230;2,16)}$	g/10 min	3,354
Gęstość	g/cm^3	0,893
Temperatura mięknięcia wg Vicata	$^{\circ}\text{C}$	153
Temperatura topnienia	$^{\circ}\text{C}$	170

Napełniaczem polipropylenu był węgiel wapnia pochodzący z firmy Calcit d.o.o. (Słowenia), o średnim rozmiarze cząstek $d_{50} = 0,75 - 0,90 \mu\text{m}$. W badaniach zastosowano kredę w dwóch różnych odmianach: niemodyfikowanej (CalPlex Extra) oraz modyfikowanej kwasem stearynowym (CalPlex ExtraT). Modyfikacja przełożyła się na zróżnicowanie powierzchni właściwej napełniacza (A_{BET}). Dla niemodyfikowanej kredy wynosiła ona $9,210 \text{ m}^2/\text{g}$. Modyfikacja kwasem stearynowym spowodowała spadek powierzchni właściwej CaCO_3 do wartości $7,814 \text{ m}^2/\text{g}$ (Kłodziński 2019).

2.2 Metody

Napełnienie polipropylenu przeprowadzono w procesie wytłaczania z granulacją na zimno, przy zastosowaniu wytłaczarki dwuślimakowej firmy Zamak Mercator, model EH16.2D; o średnicy ślimaków $D = 16 \text{ mm}$ i stosunku $L/D = 40$. Uzyskano kompozyty iPP z niemodyfikowanym i modyfikowanym węglem wapnia zawierające odpowiednio: 5, 10, 20 i 30 % mas. napełniacza.

W dalszej części pracy kompozyty zawierające niemodyfikowany CaCO_3 (CalPlex Extra) oznaczane będą, jako: KN5, KN10, KN20 i KN30; natomiast kompozyty zawierające modyfikowany CaCO_3 (CalPex ExtraT), jako: KM5, KM10, KM20 i KM30.

Nadmieniony materiał kompozytowy pozwolił na wytworzenie folii przy użyciu laboratoryjnej linii wytłaczania (Rys.3.).



Rys. 3. Laboratoryjna linia wytłaczania folii.

W skład linii technologicznej wytłaczania folii wchodziły między innymi: wytłaczarka jednoślindakowa firmy Mc NEIL AKRON REPIQUET (Francja), model Fairex o średnicy ślimaka $D = 25$ mm i stosunku $L/D = 24$; szczelinowa głowica płaska o szerokości roboczej ustnika wynoszącej 150 mm i wysokości $h = 0,5$ mm (Rys.4.) oraz urządzenie odciągające typu *chill-roll*. Szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 25 obr/min (V_3); temperatura głowicy oraz ustnika wynosiła 230 °C. Temperatura bębna urządzenia odciągającego wynosiła 80 °C. Profil temperaturowy wytłaczania zestawiono w Tab. 2.

Proces wytłaczania wraz z przedstawionymi powyżej parametrami pozwolił uzyskać folię polipropylenową (iPP) oraz folie kompozytowe, których odpowiednie oznaczenia oraz składy przedstawiono w Tab.3.

Pomiar lepkości wzdłużnej wykonano przy pomocy Uniwersalnej Platformy Testowej SER – 2 (*Sentmanat Extension Rheometer*) skonstruowanej przez Xpansion Instruments LLCd (Rys.2.). Konstrukcja spełnia swoje zastosowanie po umieszczeniu jej w reometrze – model MCR 301. Przystawka przekształca tradycyjne urządzenie pomiarowe w narzędzie przeznaczone do wyznaczania parametrów fizycznych materiału w warunkach rozciągania. Przystawka SER składająca się z dwóch bębnow umożliwia wyznaczenie lepkości wzdłużnej. Mechanizm przymocowany jest do głowicy reometru, a całość znajduje się w piecyku grzewczym – możliwość prowadzenia badań w zmiennej temperaturze. Cylindryczne bębny znajdują się w pozycji pionowej, a niewielka ilość próbki badanego materiału jest przymocowana za pomocą specjalnych klipsów. Odległość pomiędzy zaciskami wynosi 12,72 mm, promień każdego z bębnow wynosi 0,516 mm, a odstęp pomiędzy nimi 2,4 mm. Konstrukcja umożliwia równomierne rozciąganie umieszczonej próbki o szerokości 10 mm oraz długości 28 mm.

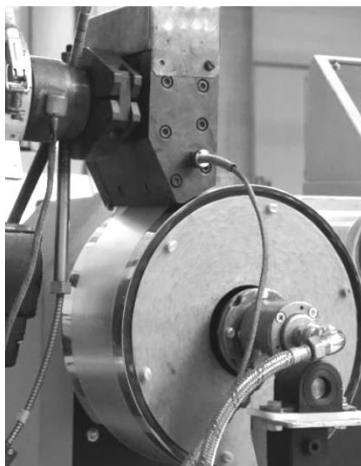
Lepkość wzdłużną wyznaczono zgodnie ze wzorem:

$$\eta_E^+(t) = \frac{F(t)}{\dot{\varepsilon} \cdot A(t)}$$

gdzie: $\eta_E(t)$ – lepkość wzdłużna w funkcji czasu; $F(t)$ – zależność siły od czasu; $\dot{\epsilon}$ – szybkość rozciągania; $A(t)$ – przekrój poprzeczny próbki w funkcji czasu.

Tab.2. Profil temperaturowy wytłaczania folii.

Material	Temperatura stref linii technologicznej [°C]						
	Zasyp	Strefa I	Strefa II	Strefa III	Strefa IV	Głowica płaska	Bęben
Kompozyt foliowy	20	130	170	190	210	230	80



Rys. 4. Szczelinowa głowica płaska oraz bęben chłodzący.

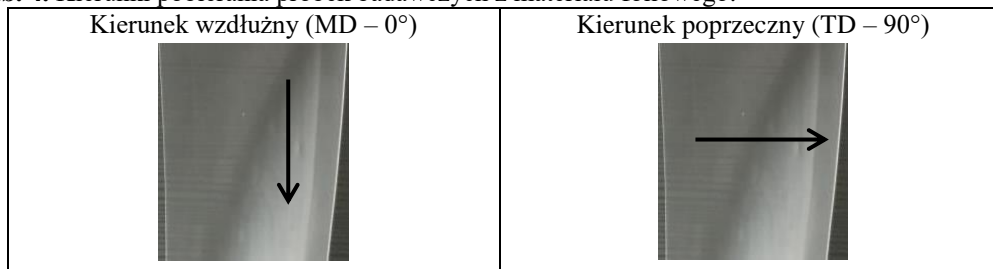
Tab. 3. Zestawione oznaczenia folii oraz udział procentowy napelnacza w materiale badawczym.

Oznaczenia	Procent masowy [%]	
	iPP	niemodyfikowany CaCO ₃
iPP	100	0
KN5	95	5
KN10	90	10
KN20	80	20
KN30	70	30
	iPP	modyfikowany CaCO ₃
KM5	95	5
KM10	90	10
KM20	80	20
KM30	70	30

Temperatura, w której został przeprowadzony pomiar została wyznaczona doświadczalnie do analizowanego materiału foliowego, tak, aby umożliwić zestawienie wyników, w celu ich porównania. Dobór temperatury odbył się na podstawie pomiaru temperatury mięknięcia wg Vicata (VST). Ocena lepkości wzdłużnej folii przeprowadzona została w temperaturze 165 °C, gdyż ta wartość temperatury pomiarowej pozwoliła na jednoznaczne scharakteryzowanie w sposób wzdłużny

oraz poprzeczny materiału foliowego zarówno nienapełnionego, jak i napełnionego niemodyfikowanym, i modyfikowanym węglanem wapnia. Pomiar został przeprowadzony w wybranej szybkości rozciągania: $\dot{\epsilon} = 0,1 \text{ s}^{-1}$. Materiał został przebadany wzdłużnie (MD – 0°) i poprzecznie (TD – 90°). Próbki badawcze były pobrane zgodnie z kierunkiem wytłaczania oraz pod kątem prostym do kierunku wytłaczania (Tab.4.).

Tab. 4. Kierunki pobierania próbek badawczych z materiału foliowego.

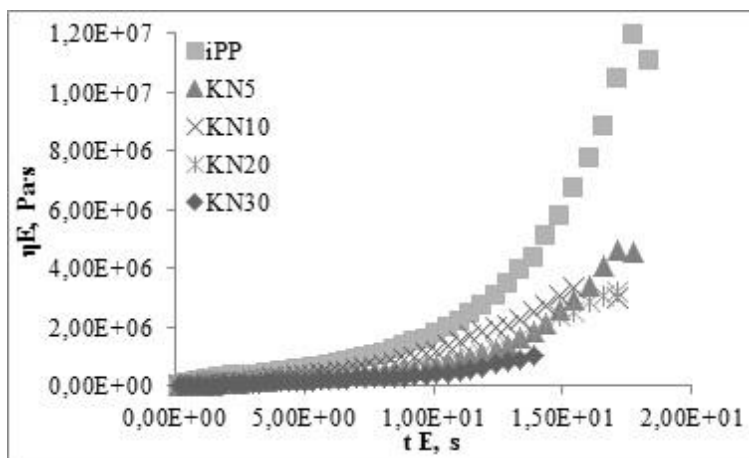


3. Wyniki i dyskusja

Wyznaczenie temperatury mięknięcia badanych materiałów pozwoliło na wstępne ich scharakteryzowanie pod kątem doboru temperatury pomiaru lepkości wzdłużnej folii. Dla czystego tworzywa temperatura mięknięcia cechowała się najwyższą wartością – $154,83 \text{ }^\circ\text{C}$, a dla kompozytów foliowych mieściła się w granicach od $150,5$ do $152,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Dla kompozytów z niemodyfikowanym napełniaczem są to wartości wyższe, a z modyfikowanym niższe. Najniższą temperaturą, od której możliwe było rozpoczęcie pomiaru lepkości wzdłużnej analizowanych materiałów, była temperatura $155 \text{ }^\circ\text{C}$, jednak finalny dobór wartości temperatury pomiaru przeprowadzony został doświadczalnie poprzez wykorzystanie reometru obrotowego i przystawki SER – 2. Pomiaru temperatury mięknięcia stanowiły wytyczne pomiarowe do dalszych badań oraz informowały o możliwości występowania problemów w znalezieniu jednej temperatury pomiarowej, dla tak różniących się (pod kątem ilości napełnienia) folii kompozytowych.

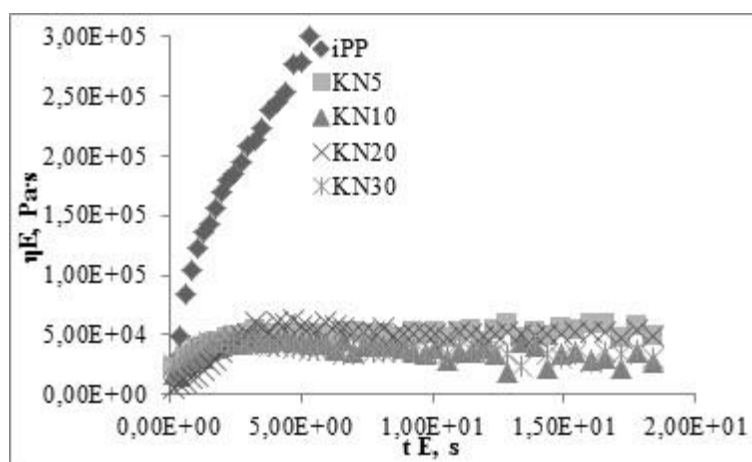
Otrzymanie pełnej charakterystyki oraz przetwarzalności polimeru wymaga dokładnej oceny oraz wykonania pomiarów reologicznych uwzględniających odmienne metody badawcze. Przedstawione wyniki w artykule (Kłodziński 2019) ukazują, iż uzupełnienie materiału o modyfikowany CaCO_3 (5, 10, 20, 30 % mas.) zmniejsza lepkość polimeru w funkcji skorygowanej szybkości ścinania adekwatnie do wzrostu zawartości napełniacza w osnowie. Z kolei niemodyfikowany węglan wapnia sprawia, że następuje spadek lepkości dla małych zawartości napełniacza, a jej zwiększenie przy dwóch największych stężeniach. Kiedy rozpatruje się lepkość wzdłużną, ten efekt jest odwrotny, a mianowicie rośnie ona wraz z postępem szybkości rozciągania, jak widać to na wykresie (Rys.5.).

Wykres (Rys.5.) przedstawia zależność lepkości wzdłużnej w funkcji czasu, dla materiału foliowego napełnionego niemodyfikowanym węglanem wapnia. Uzyskane zostały najwyższe wartości lepkości przy rozciąganiu w najkrótszym czasie dla materiału referencyjnego oraz dla KN5. Jednak porównując położenie względem siebie krzywych ($\eta_E = f(t_E)$) serii iPP oraz serii KN5, zauważyć można, że węglan wapnia pociąga za sobą zmniejszenie lepkości wzdłużnej folii kompozytowej, w stosunku do materiału referencyjnego. Na przykład, dla czasu rozciągania 10 s, lepkość wzdłużna próbki foliowej iPP MD wynosiła $1,82 \cdot 10^6 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, natomiast dla próbki foliowej KN5 MD (zawartość CaCO_3 5 % mas.) była to wartość $7,11 \cdot 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Kompozyty foliowe KN10 oraz KN20 wykazały podobne wartości lepkości wzdłużnej. Najniższą lepkość wzdłużną wykazała folia kompozytowa KN30 – $\eta_E = 4,09 \cdot 10^5$ dla czasu rozciągania $t_E = 10 \text{ s}$, co potwierdziło przypuszczenia, iż wzrost zawartości węgla wapnia powoduje zmniejszenie lepkości i „kruche” pękanie folii, spowodowane tworzeniem się większej ilości skupisk napełniacza i właściwością podobną do struktury papieru (szorstka powierzchnia folii). Napełnienie na poziomie 30 % mas. kompozytu węglanem wapnia okazuje się zbyt wysokie, by uzyskać dobrej jakości produkt foliowy.



Rys. 5. Wykres zależności lepkości wzdłużnej w funkcji czasu rozciągania, wyznaczony dla materiału foliowego napelnionego niemodyfikowanym CaCO_3 , pobranego w kierunku wzdłużnym (MD), w temperaturze $165\text{ }^\circ\text{C}$, w warunkach szybkości rozciągania: $0,1\text{ s}^{-1}$

Kolejnym aspektem zakresu niniejszej pracy była ocena η_E wytworzonych folii w kierunku poprzecznym do ich kierunku wytłaczania (TD). Uzyskane wyniki (Rys. 6.) przedstawiają zachowanie materiału w tym ujęciu. Wartości lepkości wzdłużnej próbek folii pobranych w kierunku TD są znacznie niższe, a niżeli w kierunku wzdłużnym. Przykładowo, dla czasu rozciągania 10 s, lepkość wzdłużna próbki foliowej KN5 MD, jak wcześniej wspomniano wynosiła $7,11 \cdot 10^5\text{ Pa}\cdot\text{s}$, a z kolei dla KN5 TD lepkość wzdłużna przedstawia się wynikiem: $5,29 \cdot 10^4\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Jednak, po porównaniu wszystkich kompozytów foliowych przebadanych w kierunku TD, nie dostrzega się wyraźnego wpływu dodatku niemodyfikowanego napelniacza na zróżnicowanie wartości η_E . Może to być spowodowane podobnym rozkładem napelniacza, który w formie niemodyfikowanej wykazuje skłonności do tworzenia skupisk oraz gorszej orientacji makrocząsteczek w kierunku TD (poprzecznym).

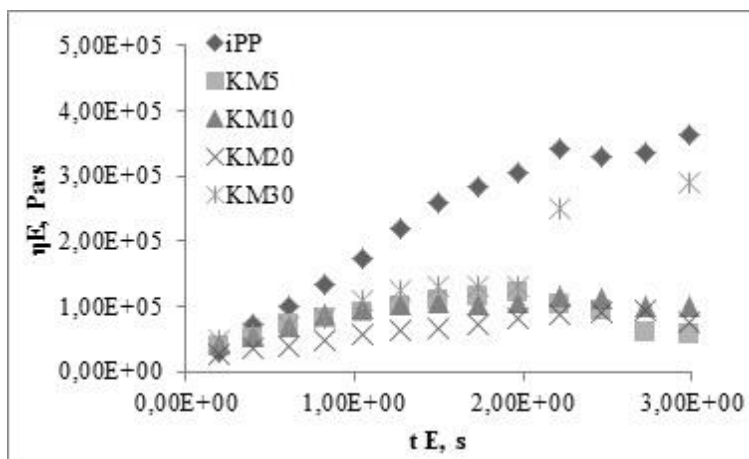


Rys. 6. Wykres zależności lepkości wzdłużnej w funkcji czasu rozciągania, wyznaczony dla materiału foliowego napelnionego niemodyfikowanym CaCO_3 , pobranego w kierunku poprzecznym (TD), w temperaturze $165\text{ }^\circ\text{C}$, w warunkach szybkości rozciągania: $0,1\text{ s}^{-1}$

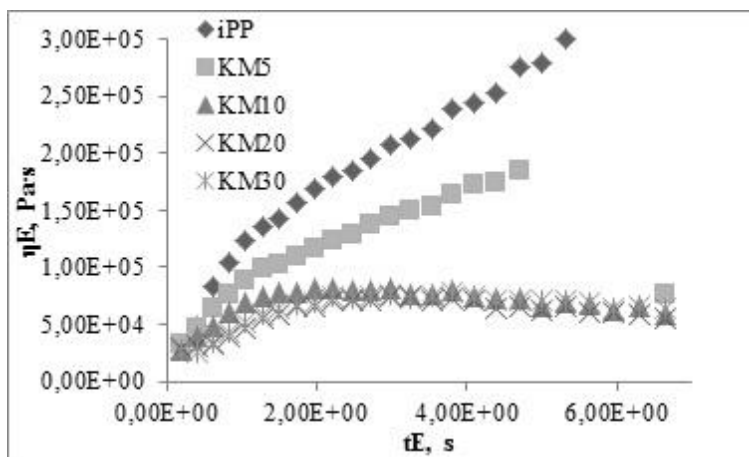
Ocena lepkości wzdłużnej dotyczyła również materiału foliowego napelnionego modyfikowanym węglanem wapnia. Zarówno w kierunku wzdłużnym jak i poprzecznym wartości

tego parametru były znacznie mniejsze, niż przy użyciu napelnacza niemodyfikowanego kwasem stearynowym. Tutaj zostaje potwierdzona teoria, iż obecność modyfikatorów w układzie znacznie obniża lepkość materiału oraz tarcie o elementy urządzeń (Kłodziński 2019; Gonzalez i in. 2002). Wykresy (Rys.7-8.) musiały zostać znacznie przybliżone, aby dobrze uwidocznili rozkład krzywych.

Pomiar dla kierunku wzdłużnego folii (MD) wysuwa stwierdzenie, iż każdy z materiałów tylko do pewnego momentu wykazuje jednostajny wzrost η_E , a wartości spotykają się w podobnym obszarze. Badanie materiału kompozytowego w kierunku poprzecznym (TD) wykazało większe uporządkowanie niż w przypadku tego samego pomiaru dla niemodyfikowanego napelnacza. Szczególnie wyróżniła się folia KN5. Pozostałe pomiary umiejscowione są na podobnym poziomie. Takie zachowanie się produktu foliowego może świadczyć o lepszym rozkładzie makrocząsteczek w kierunku poprzecznym wywołanym przez kwas stearynowy, który powoduje lepsze rozłożenie napelnacza proszkowego i ujednorodnienie folii.

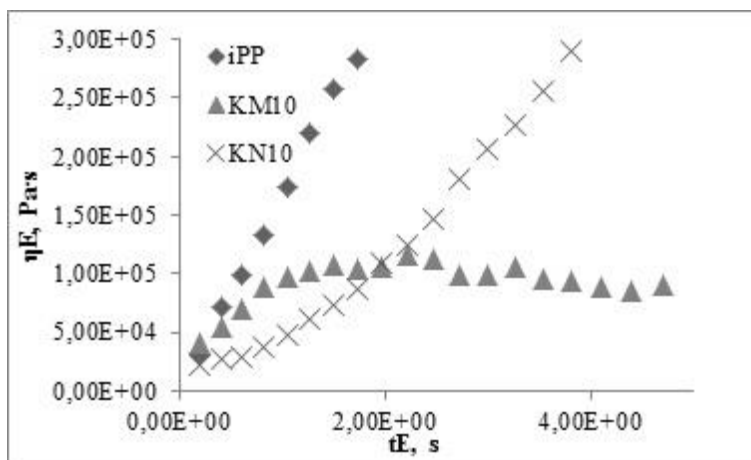


Rys. 7. Wykres zależności lepkości wzdłużnej w funkcji czasu rozciągania, wyznaczony dla materiału foliowego napelnionego modyfikowanym CaCO_3 , pobranego w kierunku wzdłużnym (MD), w temperaturze $165\text{ }^\circ\text{C}$, w warunkach szybkości rozciągania: $0,1\text{ s}^{-1}$



Rys. 8. Wykres zależności lepkości wzdłużnej w funkcji czasu rozciągania, wyznaczony dla materiału foliowego napelnionego modyfikowanym CaCO_3 , pobranego w kierunku poprzecznym (TD), w temperaturze $165\text{ }^\circ\text{C}$, w warunkach szybkości rozciągania: $0,1\text{ s}^{-1}$

Modyfikacja materiału foliowego napełniaczem proszkowym wywiera wpływ na właściwości reologiczne materiału. Ponadto można dostrzec zmianę wartości η_E w obrębie tych samych zawartości napełniacza, ale pomiędzy formą niemodyfikowaną a modyfikowaną, potwierdza to rozkład krzywych na poniższym wykresie (Rys.9). Jak widać z przebiegu poniższych krzywych wartości η_E są mniejsze oraz przedstawiają się większą stabilnością wraz z upływającym czasem dla polimeru napełnionego modyfikowanym węglanem wapnia (KM10). Tytułem przykładu, dla czasu rozciągania 3 s, lepkość wzdłużna próbki foliowej KN10 MD wynosiła $2,07 \cdot 10^5$ Pa·s, a z kolei dla próbki KM10 MD lepkość wzdłużna charakteryzuje się mniejszą wartością i wynosi: $9,9 \cdot 10^4$ Pa·s.



Rys. 9. Wykres zależności lepkości wzdłużnej w funkcji czasu rozciągania, wyznaczonej dla materiału foliowego napełnionego niemodyfikowanym i modyfikowanym CaCO_3 w ilości 10%, pobranego w kierunku wzdłużnym (MD), w temperaturze 165°C , w warunkach szybkości rozciągania: $0,1\text{ s}^{-1}$

4. Wnioski

Przeprowadzone i opracowane badania w zakresie oceny wpływu węgla wapnia oraz jego modyfikacji kwasem stearynowym na lepkość wzdłużną (η_E) kompozytowych folii polipropylenowych, pozwoliły sformułować następujące wnioski:

- Dodatek węgla wapnia wpływa na wartość lepkości wzdłużnej folii polipropylenowej.
- Największe wartości η_E uzyskano dla iPP (materiał referencyjny) oraz folii kompozytowej zawierającej 5 % mas. niemodyfikowanego węgla wapnia (KN5). Kompozyty foliowe KN10 oraz KN20 wykazały duże podobieństwo w wartościach η_E . Najmniejsza lepkość wzdłużna charakteryzowała folie kompozytowe KN30.
- Pomiar lepkości przy rozciąganiu w kierunku TD dla materiału zawierającego niemodyfikowany napełniacz wykazał zbliżony rozkład wartości η_E każdego z materiałów oraz niższą lepkość wzdłużną niż w przypadku próbek pobieranych w kierunku MD, co może być spowodowane większą orientacją makrocząsteczek polimerowych próbek MD, w stosunku do TD.
- Materiał foliowy z modyfikowanym napełniaczem cechowały mniejsze wartości η_E niż z napełniaczem niemodyfikowanym. Tym samym modyfikacja napełniacza poprawia jego zdolności przetwórcze w warunkach rozciągania.
- Na charakterystykę reologiczną analizowanych folii, wpływał również kierunek ich wytłaczania. Większe wartości η_E cechowały próbki folii pobranej w tzw. kierunku maszynowym (MD), czyli zgodnym z kierunkiem wytłaczania, co może świadczyć o występowaniu orientacji makrocząsteczek polimeru.

5. Finansowanie

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

6. Literatura

- Aeschlimann W (1952) Untersuchungen fiber das Fadenziehvermogen der viskosen Flussigkeiten: Diss.
- Ballman RL (1965) Extensional Flow of Polystyrene Melt: *Rheological Acta* 4: 137-140.
- Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J (2014) Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej: 65;74-75;183-19.
- Everage AE, Ballman RL (1976) Extensional viscosity of amorphous polystyrene: *Journal of Applied Polymer Science* 20: 1137-1141.
- Gonzalez J, Albano C, Ichazo M, Diaz B (2002) Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different CaCO₃: *European Polymer Journal* 38: 2465-2475.
- Jakubowska P, Kloziński A (2013) Wpływ modyfikacji napełniacza na właściwości reologiczne kompozytów poliolefin o wysokim stopniu napełnienia węglanem wapnia: *Przemysł Chemiczny* 92: 757-760.
- Jakubowska P (2014) Folie papieropodobne wytworzone na bazie kompozytów polimerowych o wysokim stopniu napełnienia: *Nowoczesne Materiały Polimerowe i ich Przetwórstwo Cz.1.:* 167-168.
- Kloziński A (2017) Ocena lepkości wzdłużnej materiałów polimerowych: *Nowoczesne Materiały Polimerowe i ich Przetwórstwo Cz.3.:* 126-139.
- Kloziński A, Jakubowska P (2019) The Evaluation of Extensional Viscosity of Highly Filled Polyolefins Composites Films with Calcium Carbonate: *Polymer Engineering and Science* 59: E155-E163.
- Kloziński A (2019) Ocena właściwości reologicznych kompozytów polipropylenowych z modyfikowanym i niemodyfikowanym węglanem wapnia w pomiarach typu off-line i in-line: *Przemysł Chemiczny* 98: 442-447.
- PlasticsEurope (2018) Raport roczny 2017(<https://www.plasticseurope.org/pl/resources/market-data>).
- Sentmanat ML (2004) Minature universal testing platform: from extensional melt rheology to solid-state deformation behavior: *Rheological Acta* 43: 657–669.
- Trouton F.T (1906) On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscosity: *Proc. Roy. Soc. A77*: 426–440.
- Wilczyński K (2001) Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych: Wydawnictwo Naukowo – Techniczne: 22-46.

2. Niewłókniste struktury elektroprzędzone

Non-fibrous electrospun structures

Maciej Borowczak, Karolina Sobczyk, Karol Leluk

Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wroclawska
Opiekun naukowy: dr Karol Leluk

Maciej Borowczak: maciej.borowczak@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: tworzywa biodegradowalne, electrospray, nanomateriały

Streszczenie

W artykule przedstawiono przekrój możliwych do uzyskania struktur w procesie elektroprzędzenia, niebędącymi strukturami włóknistymi z roztworów biopolimerowych. Opisywane w pracy roztwory przygotowano w układzie jednorozpuszczalnikowym z tworzyw biodegradowalnych takich jak: PBS (polibursztynian butylenu), PCL (polikaprolakton) oraz PBAT (politereftalan adypinianu butylenu) w różnych stosunkach masowych. Przedstawiona w pracy morfologia uzyskanych struktur została zarejestrowana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

1. Wstęp

Temat zmniejszenia zużycia tworzyw sztucznych oraz zastąpienia ich innymi materiałami o znacznie mniejszym negatywnym oddziaływaniu na środowisko naturalne jest jednym z głównych tematów poprawnej gospodarki surowcami i odpadami poruszanych w krajach Unii Europejskiej jak i na świecie. Jednym z potencjalnych rozwiązań jest użycie tworzyw biodegradowalnych pochodzących ze źródeł odnawialnych w miejsce ich petrochemicznych odpowiedników w celu zmniejszenia śladu węglowego. Rozwiązanie to ma jednak swoje wady takie jak: znacznie wyższa cena tworzyw biodegradowalnych oraz ich gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu do swoich klasycznych odpowiedników. Zawęża to znacząco możliwość ich wykorzystania w celach konstrukcyjnych. Efektem tego jest wykorzystanie tych materiałów w praktyce jedynie do produkcji opakowań jednorazowych. W przypadku tego sektora gospodarki, ze względu na znaczne ilości generowanych odpadów oraz ich naturę (niska gęstość, przystępna cena) – materiały odpadowe charakteryzują się niskim potencjałem do recyklingu. Zdolność biotworzyw do poddania się procesom biodegradacji, co w efekcie powoduje uniknięcie etapu składowania daje szansę na zauważalną redukcję ilości odpadowych, jednorazowych materiałów opakowaniowych. Rynek tworzyw polimerowych to nie tylko opakowania, stąd przed biotworzywami stoją otworem pozostałe gałęzie gospodarki (transport: lotnictwo, motoryzacja, medycyna: elementy implantowane, przechowywanie płynów ustrojowych, rolnictwo: folie, doniczki rozsadowe i inne) jednakże by mogły one je zdobyć, muszą przede wszystkim wykazać się satysfakcjonującymi właściwościami fizyko mechanicznymi, jednakże wymagane do tego będą inne metody przetwórcze niż takie jak wytłaczanie czy wtryskiwanie, które to są metodami mechanicznymi i powodują skracanie łańcuchów polimerowych wraz z każdym przebyłym cyklem przetwórczym i nie pozwalają na uzyskanie pewnych rodzajów struktur. Jedną z tych metod jest technika elektroprzędzenia z roztworu, która pozwala na tworzenie struktur w skali nanometrycznej o wysoko rozwiniętej powierzchni właściwej w stosunku do masy wytworu przy relatywnie niskich kosztach i prostej obsłudze. Metoda ta mimo ponad stuletniej historii nadal pozwala na otrzymywanie innowacyjnych materiałów do różnych zastosowań czy to z tworzyw tradycyjnych czy też pochodzących ze źródeł odnawialnych. Niestety ówczesne techniki analityczne nie pozwalały na szybką i dokładną analizę struktur w skali nanometrycznej. Dopiero upowszechnienie techniki SEM pozwoliło na rozkwit metod elektroprzędzenia ze względu na możliwość bezpośredniej i szybkiej weryfikacji jakości powstałego wytworu (Ramakrishna i in. 2005). Jest ona szeroko stosowana do produkcji rusztowań tkankowych (scaffoldów), nośników leków czy też nietkanych włókien filtracyjnych (Ashraf i in. 2019). Celem pracy było przedstawienie możliwych do uzyskania struktur morfologicznych, z materiałów

biodegradowalnych takich jak polibursztynian butylenu (PBS), polikaprolakton (PCL) oraz politereftalan adypinianu butylenu (PBAT).

2. Materiał i metody

2.1 Materiały

W przeprowadzonych badaniach użyto komercyjnie dostępnych tworzyw biodegradowalnych takich jak: PBS (polibursztynian butylenu) – NaturePlast PBE 003BB, PCL (polikaprolakton) - Ingevity CAPA® 6400 oraz PBAT (politereftalan adypinianu butylenu) – ECOFLEX® F Blend C1200 – TPC – BASF oraz rozpuszczalnika, którym był chloroform o czystości 99,5% firmy Chempur. Właściwości materiałów zestawiono w poniższych tabelach.

Tab. 1. Właściwości użytych tworzyw.

Właściwości	PBS	PCL	ECOFLEX
Gęstość [g/cm ³]	1,26	1,14	1,26
Wydłużenie przy zerwaniu [%]	330	660	560-710
Temperatura mięknięcia [°C]	110-120	59	110-120

Tab. 2. Właściwości chloroformu.

Temperatura wrzenia [°C]	61
Gęstość [g/cm ³]	1,48

2.2 Przygotowanie roztworów

Każde z wyżej wymienionych tworzyw zostało odważone w odpowiedniej ilości na wadze i umieszczone w butelkach. Następnie każdą butelkę zalano chloroformem w odmierzonej ilości 40 ml. Butelki zostały zakręcone i umieszczone na mieszadle magnetycznym, aż do całkowitego wymieszania i rozpuszczenia granulek tworzywa w temperaturze otoczenia. Po wymieszaniu roztwory zostały skierowane do procesu elektroprzędzenia. Stężenia uzyskanych roztworów zamieszczono w poniższej Tab. 3.

Tab. 3. Stężenia roztworów.

Materiał	Stężenie %
PBS	20,0
	30,0
PCL	20,0
	25,0
	30,0
	35,0
Ecoflex	19,0

2.3 Układ badawczy

Elektroprzędzenie wcześniej przygotowanych roztworów przeprowadzono za pomocą urządzenia Bioinicia FLUIDNATEK LE -10 (rys. 1). Urządzenie składa się ze zbiornika na roztwór polimerowy (strzykawki), iniektora zakończonego wymienną igłą, zasilacza wysokonapięciowego oraz kolektora w postaci uziemionej blachy, na której osadzone są wytworzone struktury. Na roztwór polimerowy podawany przez igłę działają siły pola elektrycznego wytworzonego pomiędzy końcówką igły a kolektorem, które nadają mu kształt włókna. Włókno porusza się w kierunku kolektora ruchem spiralnym wzdłuż linii sił pola elektrycznego, co powoduje zmniejszenie jego średnicy. W przypadku procesu elektrospiningu z końca igły nie jest wyciągane włókno w formie ciągłej, a pojedyncze struktury o wysokim zagęszczeniu poprzez rozproszenie ich w działającym na nie polu elektrycznym (Ramakrishna i in. 2005).



Rys. 1. Fluidnatek LE-10.

2.4 Regulacja parametrów

W procesie elektroprzędzenia można wyróżnić szereg zmiennych parametrów procesowych możliwych do regulacji w celu modyfikacji uzyskiwanych struktur. Parametry te można podzielić na 3 grupy:

a) Parametry sprzętowe

- Odległość kolektora od dyszy - Odległość między końcem igły (dyszy), a kolektorem powinna być na tyle duża, aby włókno zdążyło uformować się w działającym na nie polu elektrycznym z jednoczesnym odparowaniem rozpuszczalnika (Lin i Fang 2017).
- Szybkość podawania roztworu - szybkość podawania roztworu polimeru wpływa na formowanie się stożka Taylora. Zbyt duży strumień objętościowy może spowodować kapanie roztworu z dyszy dozującej bez tworzenia odpowiednio cienkiego włókna, a zbyt mała prędkość może doprowadzić do zerwania włókna, zatkania igły czy też formowania włókien o zmiennej średnicy ze względu na zbyt gwałtowne działanie pola elektrycznego (Ramakrishna i in. 2005).
- Natężenie pola elektrycznego - w większości przypadków zastosowanie wyższego potencjału prowadzi do lepszego rozciągnięcia strumienia roztworu, co skutkuje większymi oddziaływaniami sił Columbowskich i generowaniem mniejszych średnic włókien. Przyłożenie zbyt dużego napięcia może zwiększać skłonność do tworzenia się koralików oraz wyciągania z dyszy większych ilości roztworu polimerowego, co w końcowym rezultacie będzie prowadziło do powstawania grubszych włókien (Pisignano 2013).
- Średnica igły - im mniejsza średnica dyszy, tym większa możliwość jej zatkania, jednocześnie stwierdzono również, że wykorzystywanie w procesie igieł o mniejszych średnicach wewnętrznych może skutkować zmniejszeniem średnicy włókna (Ramakrishna i in. 2005).

b) Parametry roztworu

- Stężenie - jest jednym z głównych parametrów definiujących morfologię otrzymanych struktur. Zbyt małe stężenie polimeru w roztworze powoduje powstawanie sfer lub koralików, przy optymalnym stężeniu powstaje jednorodne włókno o stałej średnicy (Pisignano 2013).
- Napięcie powierzchniowe – jest ono bezpośrednio warunkowane przez stężenie używanego w procesie roztworu. Im wyższa jego wartość, tym wyższa będzie wartość przyłożonego pola elektrycznego w celu wyciągnięcia z końca igły włókna i uformowania stożka Taylora (Ramakrishna i in. 2005).

c) Parametry otoczenia

- Wilgotność - wpływa na przewodnictwo elektryczne roztworu, wraz ze wzrostem wilgotności do około 30–50% włókna stają się cieńsze. Jest to zjawisko pożądane, ponieważ możliwe jest

stosowanie niższego napięcia, przy roztworach nawet o podwyższonej lepkości. Wilgotność powyżej tego zakresu może powodować nierównomierne działania pola i deformacje powstających włókien (Lin i Fang 2017).

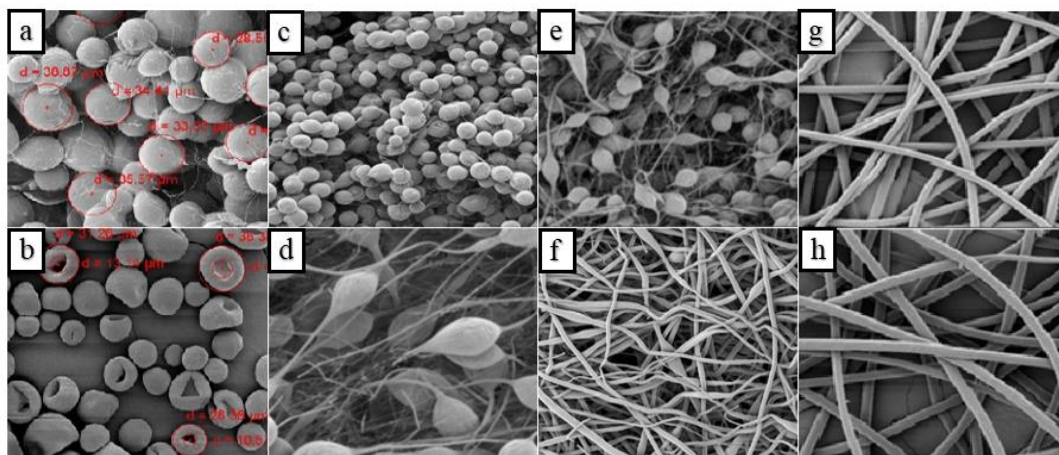
- Temperatura - wpływa na szybkość parowania roztworu, zmniejszając jego lepkość. W wyższych temperaturach uzyskuje się włókna o bardziej jednorodnych średnicach (Kurzydłowski i Lewandowska 2008).

2.5 Analiza SEM

Do badania morfologii uzyskanych materiałów użyto skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Vega Tescan 3. Przed badaniem próbki napyłano warstwą złota (napyłarka Kressington 108) przez 60 sekund prądem 40 mA.

3. Wyniki i Dyskusja

Zdjęcia uzyskanych struktur przedstawiono na Rys.2. Parametry procesowe, przy których je uzyskano zestawiono w Tab.4.



Rys. 2. Morfologia uzyskanych struktur (a,b – PBS; c,d,e,f – PCL; g,h - Ecoflex).

Tab. 4. Parametry procesowe.

Oznaczenie	a	b	c	d	e	f	g	h
Polimer	PBS		PCL				Ecoflex	
Stężenie [%]	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	19,0	19,0
Napięcie [kV]	6,6	9,0	7,0	7,0	7,5	7,5	9,0	10,5
Odległość [cm]	22	16	28	28	28	28	21	21
Przepływ [ml/h]	0,8	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Temperatura [°C]	23	23	24	22	25	23	24	25
Wilgotność [%]	62,0	55,0	64,0	52,0	66,0	51,0	56,0	64,0

3.1 Polibursztynian butylenu

Struktury przedstawione na Rys. 2a i 2b uzyskano z roztworu PBS i chloroformu o stężeniach 10 i 15%. W przypadku roztworu o zawartości polimeru 10% uzyskano struktury

eliptyczne o rozmiarach od 10 do 35 μm , bez widocznych porów. W przypadku roztworu o zawartości 15% polimeru uzyskano struktur o morfologii sferoidalnej i eliptycznej, których rozmiary zawierały się w przedziale od 10 do 50 μm . Jak można również zauważyć na rysunku 2b na powierzchni uzyskanych struktur doszło do wykształcenia pojedynczych porów o wielkości od 2 do 15 μm . W przypadku uzyskanych struktur nie należy jednak mówić o procesie elektroprzędzenia, ale o elektrostrajku ze względu na uzyskany produkt. W procesie elektroprzędzenia powstaje struktura o ciągłym i powtarzalnym charakterze, czego nie można zaobserwować w próbkach 2a i 2b, dlatego należy uznać, że w przypadku tych roztworów doszło do procesu elektrostrajku. Zjawisko to może być powodowane przez kilka czynników. Jednym z nich jest nierównomiernie działanie pola elektrycznego przez co, ze stożka Taylora są porywane pojedyncze aglomeraty, które następnie są formowane w polu do postaci steroidów, elips czy też wrzecion. Kolejną możliwością jest zbyt niskie stężenie, które również prowadzi do powstania pojedynczych aglomeratów w formie koralu czy wrzecion połączonych włóknem. Ostatnią możliwością, o której mówi literatura jest zbyt szybki czas odparowania rozpuszczalnika. W takim przypadku polimer nie ma możliwości, aby został wyciągnięty i uformowany do postaci włókna przez działanie pola, ponieważ odparowanie rozpuszczalnika zachodzi zaraz po wyjściu roztworu z końca igły. W takich przypadkach należy użyć rozpuszczalnika o wyższym punkcie wrzenia lub mieszanin, aby uzyskać ten sam efekt (Cooper i in.2018).

3.2 Polikaprolakton

Struktury uzyskane podczas procesu elektroprzędzenia przedstawiono na Rys. 2c, d, e i f. Na Rys.2c można zaobserwować strukturę uzyskaną z roztworu o zawartości 20% PCL. Podobnie jak w przypadku roztworu PBS, tutaj również uzyskano pojedyncze struktury eliptyczne o wysokim zagęszczeniu, co pozwala mówić o elektrostrajku. Zwiększenie zawartości polimeru do 25 i 30% spowodowało przejście ze struktur eliptycznych do koralu połączonych włóknem. Zwiększenie przyłożonego potencjału o 0,5kV do 7,5kV (Rys. 2e) spowodowało rozciągnięcie części koralu do wrzecion. Dalsze zwiększanie zawartości polimeru do 35% skutkowało rozciąganiem wrzecion do postaci okresowo pogrubionych włókien. W przypadku PCL zmianę struktury morfologicznej można bezpośrednio powiązać z zawartością tego polimeru w roztworze (Tab.4), a nie parametrami aparaturowymi czy też otoczenia. Każde zwiększenie stężenia polimeru o 5% powodowało zmianę morfologii uzyskanego materiału.

3.3 Politereftalan adypinianu butylenu

W przypadku roztworu Ecoflexu nie udało się uzyskać struktur o morfologii nie włóknistej, co przedstawiają Rys. 2g i 2h. Przy każdej próbie manipulacji parametrami procesowymi uzyskiwano włókna o stałej średnicy lub o minimalnych fluktuacjach (zmiana przyłożonego napięcia z 9,0 do 10,5 kV). Próby używania roztworów o niższych stężeniach skutkowały niemożnością prowadzenia procesu elektroprzędzenia, a roztwory o wyższych zawartościach polimeru powodowało, że na kolektorze odkładały się włókna mokre, czyli takie które dalej zawierały rozpuszczalnik, co skutkowało ich stapieniem i uzyskiwaniem folii

4. Wnioski

- Wykazano możliwość wytworzenia różnorodnych struktur morfologicznych przy wykorzystaniu metody elektroprzędzenia z wielu materiałów biodegradowalnych,
- Technika elektroprzędzenia pozwala na tworzenie materiałów „szytych na miarę” w zależności, gdzie i do czego mają być wykorzystywane,
- Parametry roztworów polibursztynianu butylenu pozwalają tylko na przeprowadzenie procesu elektrostrajku,
- Głównym parametrem definiującym morfologię struktury dla polikaprolaktonu jest jego zawartość w roztworze.
- W procesie elektroprzędzenia roztworu politereftalanu adypinianu butylenu udało się uzyskać tylko struktury włókniste

5. Literatura

- Ashraf R, Sofi HS, Malik A et al. (2019), Recent trends in the fabrication of starch nanofibers: electrospinning and non-electrospinning routes and their Applications in biotechnology, *Appl Biochem Biotechnol* (2019) 187:47–74
- Cooper CJ, Mohanty AK, Misra M, (2018), Electrospinning process and structure relationship of biobased poly(butylene succinate) for nanoporous fibers, *ACS Omega* 2018, 3, 5547–5557
- Kurzydłowski K, Lewandowska M (2008), *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne* (PWN, Warszawa, 2008)
- Lin T, Fang J (2017), *Fundamentals of electrospinning & electrospun nanofibers*, DEStech Publications, Inc.
- Pisignano D, (2013), *Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology*, Royal Society of Chemistry
- Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W et al. (2005), *An introduction to Electrospinning and Nanofibers* (World Scientific Publishing Company, Singapore)

3. Nowe sorbenty polimerowe do usuwania jonów cynku i ołowiu

Novel polymer sorbents for removal of zinc and lead ions

Filipowiak Kinga, Kordus Jakub, Wieszczycka Karolina

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

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP

Filipowiak Kinga: kinga.m.filipowiak@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: sorpcja, metale ciężkie, kopolimeru bromku winylobenzylu i diwinylobenzenu

Streszczenie

W artykule opisano syntezę sorbentów na bazie kopolimeru bromku winylobenzylu i diwinylobenzenu modyfikowanego *N*-decyloksy-1-(3-pirydylo)etanoiminą i *N*-decyloksy-1-(4-pirydylo)etanoiminą, które wykorzystano do sorpcji jonów cynku(II) i ołowiu(II). Wykazano, że sorbenty te są bardzo wydajne, a wychwytywanie zarówno jonów Zn(II) i Pb(II) wzrasta wraz ze wzrostem pH fazy wodnej, stężenia początkowego jonów metali oraz temperatury.

1. Wstęp

Jednymi z zagrożeń wywodzących się ze ścieków przemysłowych są metale ciężkie. Należą do nich między innymi: ołów, cynk, kadm oraz rtęć. Metale te są często wykorzystywane w procesach produkcyjnych wielu gałęzi przemysłu np. jako katalizatory reakcji oraz komponenty do produkcji przedmiotów codziennego użytku. Istnieje niebezpieczeństwo ich wycieku do wód gruntowych i powierzchniowych stwarzając poważne zagrożenie dla organizmów, które mogłyby je wchłonąć. Już bardzo niskie stężenie metali ciężkich może działać toksycznie na istoty żywe, dlatego też zaczęto bardziej interesować się tym problemem i jak temu zaradzić. Zaproponowano wiele różnych sposobów na usunięcie metali ciężkich (np. ołowiu czy cynku) z roztworów wodnych za pomocą: adsorpcji na sorbentach, wymiany jonowej, ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz metod filtracyjnych i membranowych (Wang i in. 2014).

Ołów jest jednym z najpowszechniej wykorzystywanych metali na świecie. Stosuje się go do produkcji akumulatorów samochodowych, amunicji, pojemników na odczynniki oraz do stopów metali w hutnictwie i spawalnictwie. Głównymi źródłami możliwych zanieczyszczeń są pozostałości ołowiowe w pyłach lub ściekach produkcyjnych. Pb(II) może dostać się do ludzkiego organizmu różnymi drogami, czy to przez wdychanie zanieczyszczonych pyłów lub aerozoli, czy też spożywanie skażonej wody i pożywienia. Ma on tendencję do odkładania się we krwi oraz tkankach miękkich, co może powodować zaburzenia w syntezie hemoglobiny, uszkodzenie nerek, wątroby, płuc, mózgu, a nawet prowadzić do upośledzenia umysłowego i nieprawidłowości u kobiet w ciąży. Jest to także substancja rakotwórcza, a długotrwały kontakt dzieci z ołowiem może skutkować obniżeniem ich potencjału intelektualnego. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) podaje, że limit stężenia jonów ołowiu w wodzie pitnej wynosi 15 ppb. (Kinuthia i in. 2020), (Giel-Pietraszuk 2012).

Cynk oraz jego nieorganiczne związki znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle metalurgicznym. Jest on często wykorzystywany do tzw. cynkowania – elektrolitycznego osadzania powłok Zn, służących ochronie przed korozją żeliwa oraz stali. Stosuje się go także jako katalizator w różnorodnych procesach. Głównymi źródłami zanieczyszczeń, które zawierają cynk są dymy uwalniane z procesów termicznych oraz chemicznych, a także pyły z obróbki mechanicznej stopów cynkowych z innymi metalami np. mosiądzu. Zn najczęściej dostaje się do ludzkiego organizmu poprzez układ oddechowy lub pokarmowy oraz może w niewielkim stopniu być wchłaniany przez skórę. W zależności od wielkości wdychanych cząstek związków cynku przez człowieka, będą one się odkładały w różnych strefach układu oddechowego: większe cząstki pozostają w jamie nosowo-gardłowej natomiast te najdrobniejsze potrafią dotrzeć aż do pęcherzyków płucnych. Długotrwałe odkładanie się związków cynku w organizmie może doprowadzić do tzw. gorączki metalicznej,

przejawiającej się objawami grypopodobnymi, takimi jak kaszel, wysoka gorączka, duszności i ból w klatce piersiowej. EPA podaje, że stężenie cynku w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 5 ppm (Pakulska i in. 2017).

Sorbenty organiczne można podzielić ze względu na ich pochodzenie na naturalne, bądź syntetyczne. Do naturalnych sorbentów organicznych możemy zaliczyć różnego rodzaju produkty roślinne w postaci otrąb lub proszku. Wadą takiego rozwiązania jest jednorazowy użytek materiałów, które po procesie muszą zostać poddane utylizacji np. poprzez spalanie. Dlatego też syntetyczne sorbenty organiczne zyskały przewagę dzięki uniwersalności, lepszej chłonności i lepszym właściwościom sorpcyjnym od tych pochodzenia naturalnego (Wilczyński, 2006).

Celem pracy było zbadanie odzysku jonów Zn(II) i Pb(II) z roztworów wodnych z wykorzystaniem nowych sorbentów polimerowych na bazie - kopolimeru poli(bromku winylobenzylu i diwinylobenzenu) modyfikowanego N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminą i N-decylooksy-1-(4-pirydylo)etanoiminą. Zbadano wpływ czasu wytrząsania, temperatury, pH oraz stężenia jonów metalu na sorpcje jonów Zn(II) i Pb(II) z roztworów wodnych.

2. Materiały i metody

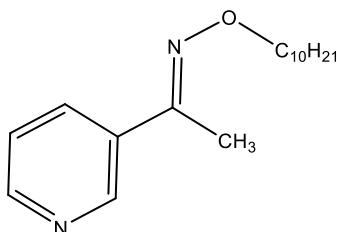
2.1 Synteza modyfikatora

N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminę i N-decylooksy-1-(4-pirydylo)etanoiminę otrzymano w wyniku reakcji oksymu 1-(3-pirydylo)etan-1-onu lub 1-(4-pirydylo)etan-1-onu z bromkiem decylu. Reakcję przeprowadzono w kolbie wyposażonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr. Odpowiednią ilość oksymu 1-(3-pirydylo)etan-1-onu bądź 1-(4-pirydylo)etan-1-onu rozpuszczono w izopropanolu. Następnie dodano wodny roztwór wodorotlenku sodu. Jako ostatni dodano bromek decylu. Mieszaninę ogrzewano przez 3 godziny pod chłodnicą zwrotną utrzymując stałą temperaturę 80°C. Do kontroli przebiegu reakcji wykorzystano metodę chromatografii cienkowarstwowej (TLC), której fazę rozwijającą stanowiła mieszanina rozpuszczalników aceton/chloroform/octan etylu (v/v, 1:1:1). Czysty produkt reakcji otrzymano poprzez oczyszczanie na kolumnie chromatograficznej wypełnionej silikazalem (Eluent toluen: chloroform 3:1 v/v). Czystość związków określono w oparciu o widma NMR (^1H i ^{13}C).

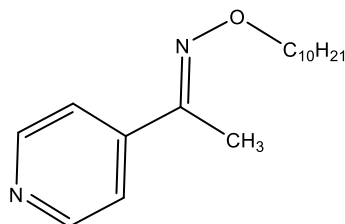
D3EI: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 0,85 (3H, t); 1,24 (14H, m); 1,86 (2H, m); 2,20 (3H, s); 4,17 (O-CH₂; 2H, t); 7,21 (H_{py}, 1H, d); 7,92 (H_{py}, 1H, t); 8,53 (H_{py}, 1H, d); 8,84 (H_{py}, 1H, s). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 11,7; 13,7; 22,1; 25,5; 25,2; 27,4; 28,8; 29,0; 29,6; 31,4; 74,10; 121,5; 132,1; 132,5; 146,7; 149,1; 150,0.

D4EI: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 0,86 (3H, t); 1,24 (14H, m); 1,89 (2H, m); 2,24 (3H, s); 4,19 (O-CH₂; 2H, t); 7,93 (H_{py}, 2H, t); 8,81 (H_{py}, 2H, d). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 11,9; 13,8; 22,0; 25,1; 25,5; 27,6; 28,9; 29,2; 29,7; 31,4; 73,9; 121,3; 119,7; 143,1; 151,1.

A



B



Rys.1. Struktura (A) N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminy (D3EI) i (B) N-decylooksy-1-(4-pirydylo)etanoiminy (D4EI).

2.2 Synteza sorbentu

Sorbent VBBR otrzymano wg metody (Noble i in. 2018). Przygotowany i oczyszczony sorbent poddano w kolejnym etapie reakcji z N-decylooksy-1-(3-pirydylo)etanoiminą lub N-decylooksy-1-(4-pirydylo)etanoiminą. Odpowiednią ilość modyfikatora i kopolimeru VBBR/DVB

umieszczono w kolbie płaskodennej. Reakcję czwartorzędowania prowadzono w toluenie przez 7 dni w temperaturze 40°C. Po tym czasie sorbent oddzielono od cieczy i przemyto kilkukrotnie tolueniem, metanolem i wodą.

2.3 Sorpcja

Zsyntezowane sorbenty poddano badaniom sorpcyjnym analizując wpływ:

- czasu wytrząsania (1-120 min) przy stałej temperaturze (25°C) i stałym stężeniu jonów Zn(II) lub Pb(II) (50 mg dm⁻³),
- początkowego stężenia jonów Pb(II) lub Zn(II) (50-200 mg dm⁻³) przy stałym czasie wytrząsania (120 min) w dwóch temperaturach (25°C oraz 35°C),
- pH roztworów wodnego o stałym stężeniu jonów Zn(II) lub Pb(II) (50 mg dm⁻³), przy stałym czasie wytrząsania (120 min) i stałej temperaturze (25°C).

Doświadczenia przeprowadzono w kolbach płaskodennych o pojemności 150 cm³ stosując stałą ilość sorbentu (0,1 g) i 100 cm³ fazy wodnej. Fazę wodną z sorbentem mieszano przy 350 obrotach na minutę za pomocą wytrząsarki zapewniającą stałą temperaturę sorpcji (IKA KS 4000 ic control).

2.4 Obliczenia

Ilość zaadsorbowanych jonów metali oszacowano na podstawie bilansu masowego pomiędzy stężeniem początkowym jonów metalu i jego stężeniem po sorpcji.

$$q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V$$

gdzie: C₀ – stężenie początkowe jonów metali w roztworze wodnym [mg dm⁻³], C_t – stężenie jonów metali w roztworze wodnym po wytrząsaniu w czasie t [mg dm⁻³], V – objętość roztworu stosowanego w eksperymencie [dm³], m – masa sorbentu [g].

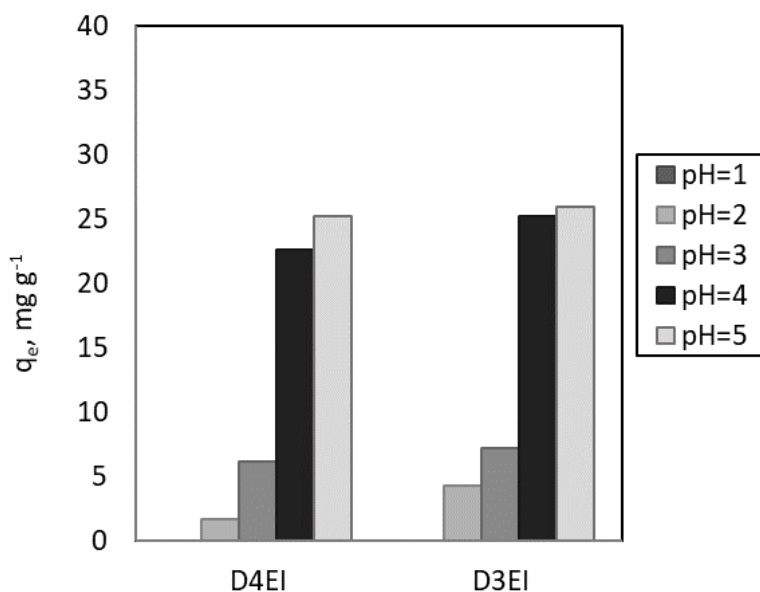
3. Wyniki i dyskusja

W pierwszej kolejności zbadano wpływ pH na sorpcję jonów Zn(II) i Pb(II). Sorpcję prowadzono przez 2 godziny w temperaturze 25°C. Na rys. 2 przedstawiono, że niezależnie od wybranego sorbentu, ilość zaadsorbowanego Zn(II) wzrasta wraz ze wzrostem pH fazy wodnej. Największą ilość zaadsorbowanych jonów cynku(II) obserwuje się dla pH=5, gdzie q_e wyniosło 25,2 mg g⁻¹ i 25,9 mg g⁻¹, odpowiednio dla sorbentu modyfikowanego D4EI i D3EI.

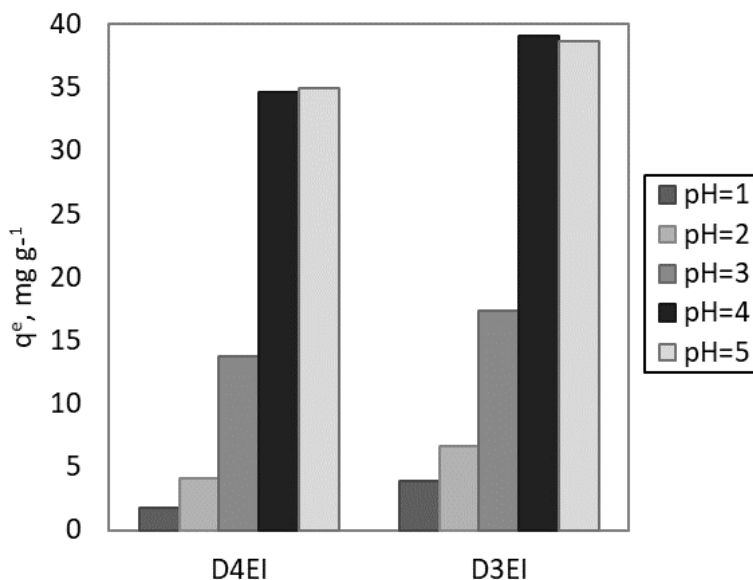
Wzrost ilości zaadsorbowanych jonów metalu przez otrzymane sorbenty wraz ze wzrostem pH zaobserwowano również w przypadku roztworów zawierających Pb(II) (rys. 3). Również w tym przypadku najlepsze wyniki uzyskano dla roztworów o pH=5. Należy jednak zauważyć że, wartości q_e dla jonów ołowiu są wyższe niż dla jonów cynku, i wynoszą 34,9 mg g⁻¹ i 38,7 mg g⁻¹, odpowiednio dla sorbentu modyfikowanego związkami D4EI i D3EI.

W kolejnym etapie zbadano wpływ czasu wytrząsania na sorpcję Zn(II) i Pb(II). Na rys. 4a można zauważyć, że ilość zaadsorbowanych jonów cynku(II) sorbentem modyfikowanym związkiem D3EI, już w 5 minucie wynosi 17,1 mg g⁻¹, po kolejnych 10 minutach osiąga wartość 22,0 mg g⁻¹, po czym stopniowo wzrasta osiągając równowagę w 60 minucie wytrząsania (q_t=24,6 mg g⁻¹). Natomiast dla sorbentu modyfikowanego D4EI wartości q_t rosną stopniowo osiągając równowagę po 30 minutach (q_t = 22,5 mg g⁻¹).

Pozytywny efekt wzrostu czasu wytrząsania również zaobserwowano w przypadku sorpcji jonów Pb(II) (rys. 4b). Oba sorbenty już w 1 minucie wytrząsania osiągnęły znaczące wartości współczynnika q_t. Dla sorbentu zawierającego ugrupowanie pochodzące od związku D3EI wartość ta wyniosła 34,4 mg g⁻¹, natomiast dla sorbentu modyfikowanego D4EI 33,6 mg g⁻¹. Zaobserwowano także, że ilość zaadsorbowanych jonów ołowiu(II) na sorbencie modyfikowanym D4EI nieznacznie wzrosła wraz kolejnymi minutami trwania sorpcji osiągając równowagę w 30 minucie wytrząsania. Natomiast w przypadku sorbentu modyfikowanego D3EI równowagę sorpcyjną osiągnięto po 60 minutach wytrząsania. Dłuższy czas osiągnięcia stanu równowagi sorpcji dla sorbentu modyfikowanego związkiem D3EI może być spowodowany większą ilością zaadsorbowanych jonów zarówno Zn(II) jak i Pb(II).

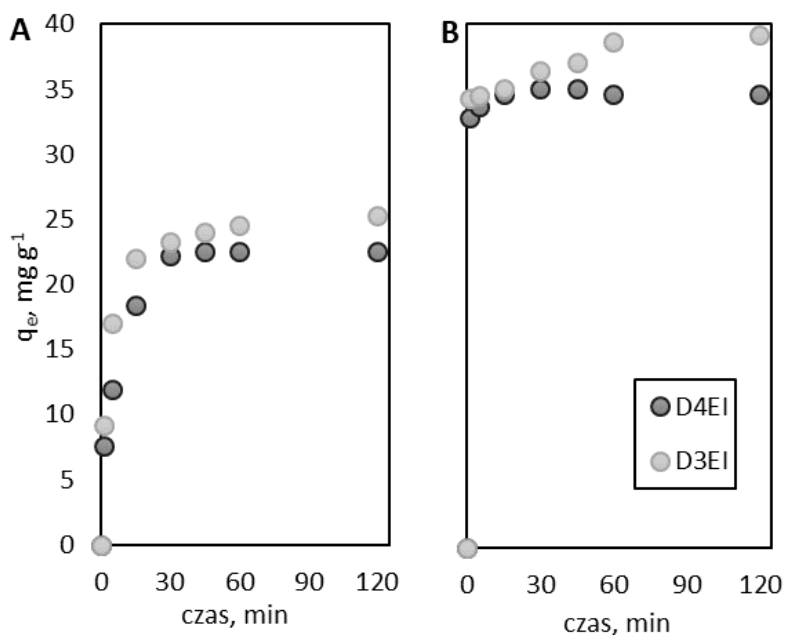


Rys. 2. Wpływ pH na sorpcję jonów Zn(II) z roztworów wodnych.

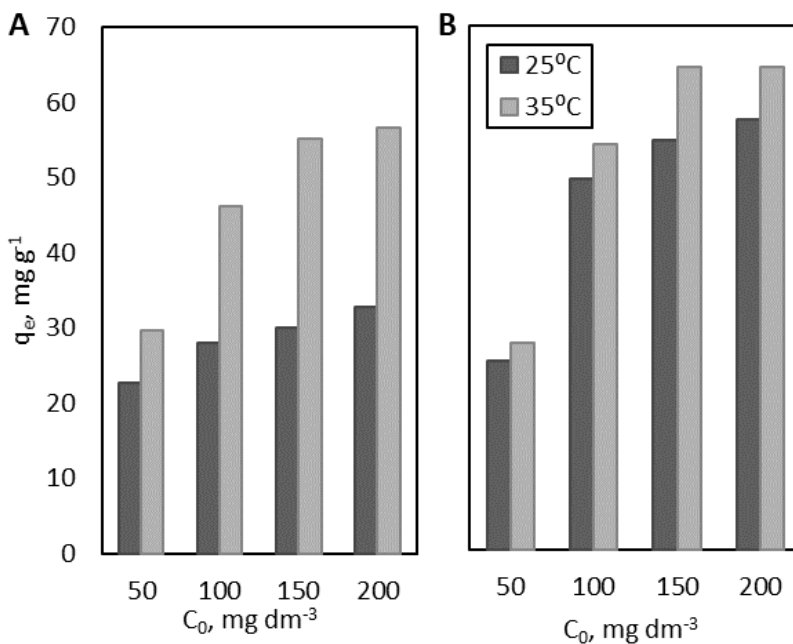


Rys. 3. Wpływ pH na sorpcję jonów Pb(II) z roztworów wodnych.

Istotne informacje o właściwościach sorpcyjnych dostarczają również wyniki uzyskane dla zwiększającego się początkowego stężenia jonów metali. Na rys. 5 można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia Zn(II) zwiększa się ilość zaadsorbowanych jonów Zn(II). W przypadku sorbentu modyfikowanego związkami D4EI wzrost ten jest niewielki (z 22 do 32 mg/g). Znaczący wpływ początkowego stężenia metalu odnotowano w przypadku sorbentu modyfikowanego D3EI. Dla tego sorbentu wzrost stężenia początkowego z 50 do 100 mg dm⁻³ skutkuje 100% wzrostem wartości q_t . Dalszy wzrost stężenia nadal wpływa pozytywnie na wydajność sorpcji jonów cynku(II), jednak nie jest już tak znaczący.

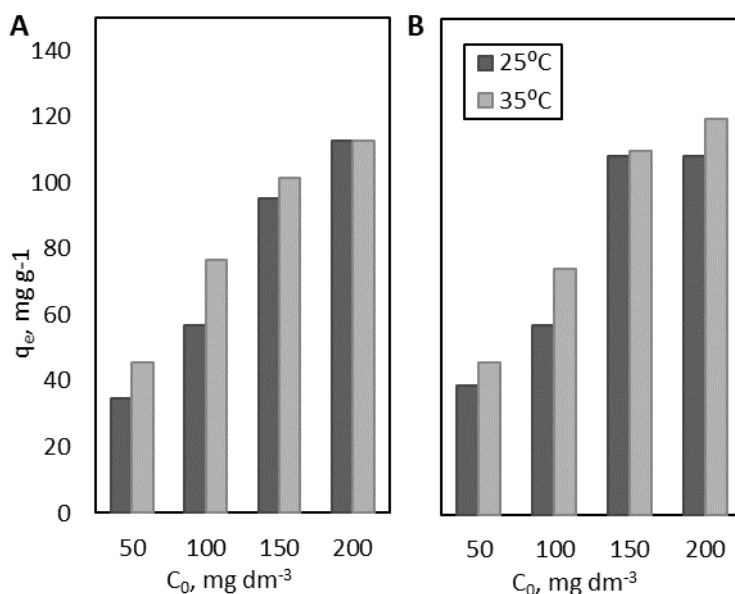


Rys. 4. Wpływ czasu wytrąsania na sorpcję jonów: (A) Zn(II), (B) Pb(II).



Rys. 5. Wpływ stężenia jonów Zn(II) na sorpcję dla sorbentu z (A) D4EI i (B) D3EI.

Ważnym parametrem wpływającym na sorpcję Zn(II) przez otrzymane sorbenty była również temperatura. Dla sorbentu zawierającego D4EI wzrost temperatury o 10 stopni spowodował wzrost sorpcji o 30% dla stężenia Zn(II) 50 mg dm^{-3} i o 89-91% dla wyższych stężeń. Również w przypadku sorbentu modyfikowanego D3EI wzrost temperatury przyczynił się do wzrostu wartości q_t o około 10% dla stężeń 50 i 100 mg dm^{-3} oraz o 17% dla 150 mg dm^{-3} .



Rys. 6. Wpływ stężenia jonów Pb(II) na sorpcję dla sorbentu z (A) D4EI i (B) D3EI.

Podobnie jak dla jonów cynku(II) wpływ stężenia początkowego jonu metalu wpływa pozytywnie na sorpcję Pb(II) (Rys. 6). W przypadku sorbentu modyfikowanego D4EI wzrost ten jest stopniowy. Natomiast dla sorbentu modyfikowanego D3EI wzrost ten początkowy wynosi 46% w zakresie stężeń 50-100 mg g⁻¹, a dla stężenia 150 mg g⁻¹ wzrasta dwukrotnie osiągając maksimum. Również wzrost temperatury o 10 stopni przyczynił się do wzrostu ilości zaadsorbowanych jonów ołowiu(II). Najlepsze wartości q_e obserwuje się dla roztworu o stężeniu 200 mg dm⁻³, dla którego ilość zaadsorbowanego Pb(II) wynosiła 112,7 mg g⁻¹ dla D4EI i 108,6 mg g⁻¹ dla D3EI w temperaturze 25°C, i 112,8 mg g⁻¹ dla D4EI i 119,8 mg g⁻¹ dla D3EI w temperaturze 35°C.

3.1 Desorpcja Zn(II) i Pb(II)

Desorpcję jonów metali z sorbentu modyfikowanego D4EI i D3EI badano za pomocą 0,1M roztworu HCl. Uzyskane wyniki wskazują, że przy użyciu 0,1M roztworu HCl uzyskano desorpcję jonów Zn(II) i Pb(II) na poziomie 99%.

4. Wnioski

W pracy uzyskano dwa nowe obiecujące materiały sorpcyjne. Otrzymane sorbenty wykazują bardzo dobre właściwości sorpcyjne wobec jonów Zn(II) oraz Pb(II). Porównując otrzymane wyniki zauważyć można wyższą sorpcję Pb(II) (w niektórych warunkach nawet dwukrotnie wyższą), niż w przypadku Zn(II). Najlepsze wyniki dla ołowiu(II) i cynku(II) uzyskano dla eksperymentów w temperaturze 35°C, dla stężenia początkowego wynoszącego 200 mg dm⁻³. Na usuwanie jonów ołowiu i cynku miało również wpływ położenie podstawnika w pierścieniu pirydyniowym modyfikatora. Lepszym sorbent okazał się być sorbent modyfikowany związkiem D3EI.

5. Podziękowanie

Badania były finansowane z funduszy Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu nr 2017/27/B/ST8/01484.

6. Literatura

Giel-Pietraszuk M, Hybza K, Chelchowska M i in. (2012) Mechanisms of lead toxicity. *Advances in Cell Biology* 39: 17–248.

- Kinuthia GK, Ngure V, Beti D i in. (2020) Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in nairobi, Kenya: community health implication. *Scientific Reports* 10(1): 1-13.
- Noble FK, Noble AM, Talley SJ i in. (2018) Blocky bromination of syndiotactic polystyrene via post-polymerization functionalization in the heterogeneous gel state. *Polymer Chemistry* 41:5095-5106.
- Pakulska D, Czerczak S (2017) Health hazards resulting from exposure to zinc and its inorganic compounds in industry. *Medycyna Pracy* 68(6):779-794.
- Wang J, Liu F (2014) Enhanced and selective adsorption of heavy metal ions on ion-imprinted simultaneous interpenetrating network hydrogels. *Designed Monomers and Polymers* 17(1): 19-25.
- Wilczyński T (2006) Sorbenty. Podział i kryteria doboru. *Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza* 2(4): 155-160.

4. Nowe funkcjonalizowane materiały krzemionkowe

Novel functionalized silica materials

Filipowiak Kinga⁽¹⁾, Kosiński Jędrzej⁽¹⁾, Dudzińska Patrycja⁽¹⁾, Nowicki Marek⁽²⁾,
Wieszczycka Karolina⁽¹⁾

⁽¹⁾ Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika
Poznańska)

⁽²⁾ Instytut Fizyki, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika
Poznańska

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP

Filipowiak Kinga: kinga.m.Filipowiak@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: krzemionka, żol-żel, materiały porowate, organokrzemiany

Streszczenie

W pracy przedstawiono dwuetapową syntezę nowych materiałów krzemionkowych zawierających w swojej strukturze ugrupowanie 4-[1-(decyloksymino)etylo]-1-silylopropylopirydyniowe. Otrzymane materiały scharakteryzowano spektroskopowo (FT-IR, NMR), mikroskopowo (SEM) oraz rentgenowską spektroskopią fotoelektronową (XPS). Badania te wykazały, że w zastosowanych warunkach syntezy reakcja zachodzi z wydajnością przekraczającą 80%, a obecność pochodnej sililopirydyniowej umożliwia otrzymanie materiału o strukturze warstwowej.

1. Wstęp

We współczesnej chemii bardzo duże znaczenie mają materiały porowate. Materiały te to najczęściej ciała stałe, które cechuje bardzo duża powierzchnia właściwa oraz obecność porów, kanałów lub szczelin. Różne typy porów rzutują bezpośrednio na właściwości materiału. Pory zamknięte mają bardzo duży wpływ na gęstość materiału, jego odporność mechaniczną, zdolność do izolowania temperatury, czy przepuszczalność dźwięku, natomiast pory otwarte posiadają powierzchnię dostępną, która umożliwia np. przeprowadzenie procesu sorpcji (Rouquerol i in. 1994). Długość porów ma największe znaczenie przy rozwinięciu powierzchni właściwej. Obecność porów otwartych znacznie zwiększa powierzchnię właściwą sorbentów. Wewnętrzna powierzchnia właściwa ciał porowatych (powyżej $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aż do $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), jest nieporównywalnie większa od powierzchni zewnętrznej tych materiałów, można to porównać do powierzchni boiska piłkarskiego w objętości szklanki (Johansson 2010).

Według IUPAC materiały porowate można podzielić na mikroporowate o średnicy porów, która nie przekracza 2 nm, mezoporowate o średnicy porów od 2 nm do 50 nm, oraz materiały makroporowate o średnicy większej niż 50 nm (Rouquerol i in. 1994). By uzyskać dużą powierzchnię właściwą pory muszą również charakteryzować się znaczną długością - do paru mikrometrów. Wraz z postępem technologicznym duże zainteresowanie przyciągnęła synteza nowych materiałów sorpcyjnych, w tym najbardziej znanych, mezoporowatych krzemionek – MCM – 41, SBA – 15, IBN-1 czy MCM – 48 (Nuruzzaman i in. 2016). Istnieje wiele metod syntezy tego typu materiałów krzemionkowych, jednakże większość z nich oparta jest na procesie żol – żel, który umożliwia otrzymanie wysoce uporządkowanego materiału w roztworze surfaktantu np. Pluronic P-123 lub Pluronic F-127 (Nakamura i in. 1995). Utworzone w wyniku reakcji żol-żel materiał charakteryzuje się wysoką homogenicznością, wysoką porowatością i dużym stopniem rozproszenia w ośrodku, w którym reakcja jest prowadzona. Metodę tą można również zastosować do otrzymania organokrzemionek, jednak jak dotąd tylko dla nielicznej grupy związków reakcja zakończyła się sukcesem.

Proces żol – żel składa się z kilku następujących po sobie etapów: Etap I. to przygotowanie zolu. W etapie tym substancje wyjściowe wprowadzane są do roztworu surfaktanty w celu uzyskania homogeniczności. Substancjami wejściowymi stosowanymi w metodzie żol-żel są alkoholany

o wzorze ogólnym $M(OR)_n$, gdzie: M - pierwiastek przejściowy lub metal, R w grupie alkoholowej -OR - rodnik alkilowy, n - wartościowość metalu. W przypadku krzemionki najczęściej stosowanymi reagentami są alkohole krzemu takie jak tetrametoksylan oraz tetraetoksylan, odpowiednio $Si(OCH_3)_4$ i $Si(OC_2H_5OH)_4$. Drugi etap syntezy to ukształtowanie żelu. Następuje tutaj przekształcenie roztworu w żol za pomocą odpowiedniego reagenta, na przykład w obecności katalizatora kwasowego. W zależności od pH roztworu oraz zawartości wody uformowane żele mogą posiadać odmienną strukturę. Przykładowo pH kwasowe (zwłaszcza niższe od 3) prowadzi do wytworzenia wysoce rozgałęzionych struktur. Zwiększanie pH w stronę pH neutralnego, sprawia, że otrzymana struktura żelu jest bardziej chropowata, a $pH < 7$ sprawia, że następuje depolimeryzacja wiązań siloksanowych, co w efekcie powoduje, że w kolejnym etapie reaguje SiO_2 tworząc struktury w których atomy krzemu występują w skondensowanej sieci trójwymiarowej. Etap III. procesu to dojrzewanie żelu. A dokładnie w etapie tym zachodzi przejście zolu w żel w następujących po sobie reakcjach hydrolizy i polikondensacji. Ostatecznie dwie sąsiadujące ze sobą po przeciwległych stronach grupy -OH łączą się ze sobą wydzielając jedną cząsteczkę H_2O oraz tworząc mostek tlenowy. Ostatnim etapem syntezy jest usuwanie z matrycy żelu wody, alkoholu, surfaktantu i nieprzereagowanych reagentów. Proces ten przeprowadza się najczęściej wysokotemperaturowo, choć w przypadku organo-krzemianów zalecana jest ciągła ekstrakcja (Niznansky i in. 1995).

Otrzymany mezoporowaty materiał krzemionkowy poddaje się różnego typu funkcjonalizacji w celu zmiany właściwości fizycznych oraz chemicznych. Funkcjonalizowane mezoporowate materiały krzemionkowe są obecnie przedmiotem wielu badań aplikacyjnych (de Juan i in. 2000; Liu i in. 2004). Modyfikowana krzemionka jest obecnie wykorzystywana w procesach katalizy (Laha i in. 2007), oczyszczania (Cashin i in. 2018), oraz w stopniowym uwalnianiu leków (Ghasemnejad i in. 2015). Stosowanie mezoporowatych krzemionek jako sorbentów szczególnie związków organicznych umożliwia przeprowadzenie rozdziału z wydajnością znacznie wyższą niż przy uzyskiwaniu się stosując zeolity czy węgiel aktywny (Lu i in. 2004; Zhao i in. 1998). Natomiast modyfikacja związkami organicznymi lub związkami metali, umożliwia także ich zastosowanie jako adsorbentów jonów metali np. Pb(II), Cd(II), Cu(II) i Zn(II). Modyfikacja krzemionek ugrupowaniami organicznymi stosowana jest szczególnie w celu umożliwienia zajęcia chemisorpcji, a nie tylko sorpcji fizycznej. Również dobierając odpowiednio grupy funkcyjne możliwe jest sterowanie selektywnością materiału. Mimo, że funkcjonalizacja powierzchni krzemionek zwiększa pojemność sorpcyjną materiałów, jednakże rozmiar ligandów ma wpływ na zmniejszanie objętości i powierzchni właściwej porów. Nad tą zależnością nadal trwają badania i nie jest ona dostatecznie opisana (Cashin i in. 2018).

Celem niniejszych badań było otrzymanie nowego materiału krzemionkowego zawierającego w swojej strukturze ugrupowanie zdolne do koordynacji jonów metali 4-[1-(decyloksyiminio)etylo]-1-silylopropylopyridyniowe. Ponadto oczekuje się, iż otrzymany materiał krzemionkowy będzie charakteryzował się rozbudowaną strukturą przestrzenną.

2. Materiały i metody

2.1 Synteza reagentów oraz funkcjonalizacja

Synteza N-decyloksy-1-(4-pirydylo)etanoiminy

N-decyloksy-1-(4-pirydylo)etanoiminę otrzymano w wyniku reakcji Wilamsona, przy zastosowaniu oksymu 1-(4-pirydylo)etan-1-onu, bromku decylowego oraz alkalicznego środowiska reakcji. (Wojciechowska i in. 2017). W reakcji tej oksym 1-(3-pirydylo)etan-1-onu (27,2 g; 0,2 mola) umieszczono w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszkadło i termometr i dodano w 50 cm^3 izopropanolu. Do klarownego roztworu dodano wodorotlenek sodu (6,4 g; 0,16 mola) w 30 cm^3 wody. Następnie dodano bromek decylu (46,45g; 0,21 mola) oraz kolejną porcję rozpuszczalnika (120 cm^3). Całość ogrzewano w temperaturze 80°C pod chłodnicą zwrotną przez 3 godziny. Postęp reakcji kontrolowano za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC), stosując jako fazę rozwijającą mieszaninę rozpuszczalników aceton/chloroform/octan etylu (v/v, 1:1:1). Po zakończeniu reakcji mieszaninę oczyszczono, a surowy produkt oczyszczono na kolumnie chromatograficznej wypełnionej silikazelem (Eluent toluen: chloroform 3:1 v/v). Czystość związków określono w oparciu

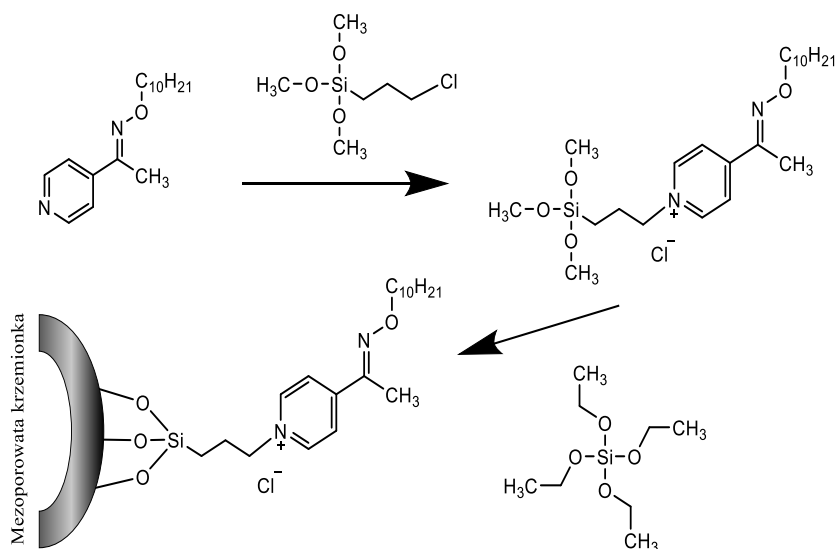
o widma NMR (^1H i ^{13}C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 0.86 (CH_3 , 3H, t); 1.24 (CH_2 , m, 14H); 1.89 (CH_2 , m, 2H); 2.24 (CH_3 , s, 3H); 4.19 (O- CH_2 , t, 2H); 7.93 ($\text{H}_{\text{py}(3,5)}$, t, 2H); 8.81 ($\text{H}_{\text{py}(2,6)}$, d, 2H);. ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ in ppm: (C-C) 11.9; 13.8; 22.0; 25.1; 25.5; 27.6; 28.9; 29.2; 29.7; 31.4; (O- CH_2) 73.9; (C=N) 121.3; ($\text{C}_{\text{py}(3,5)}$) 119.7; ($\text{C}_{\text{py}(4)}$) 143.1; ($\text{C}_{\text{py}(2,6)}$) 151.1.

Synteza chlorku 4-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-trietoksypropylopyridyniowego

N-decylooksy-1-(4-pirydylo)etanoiminę (0,01 mola) i 50 cm^3 rozpuszczalnika umieszczono w kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w dipol magnetyczny. Do tak przygotowanego roztworu powoli wkraplano 3-chloropropylotrietoksyilan (0,01 mola). Reakcję czwartorzędowania (Rys. 1) prowadzono przez 72 godziny przy ciągłym mieszaniu, w temp. 50°C i ciśnieniu atmosferycznym. Postęp reakcji kontrolowano techniką TLC. Po zakończeniu reakcji roztwór odparowano do sucha pod zmniejszonym ciśnieniem, produkt oczyszczono na kolumnie i wykonano widma NMR (^1H i ^{13}C). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 0.86 (3H, t); 1.24 (14H, m); 1.89 (2H, m); 2.24 (3H, s); 4.19 (O- CH_2 :2H, t); 7.93 (H_{py} , 2H, t); 8.81 (H_{py} 2H, d). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ in ppm: 11.9; 13.8; 22.0; 25.1; 25.5; 27.6; 28.9; 29.2; 29.7; 31.4; 73.9; 121.3; 119.7; 143.1; 151.1.

Synteza sfunkcjonalizowanej krzemionki

Funkcjonalizowaną krzemionkę uzyskano metodą współkondensacji odpowiedniego trialkoksyorganokrzemianu z tetraetoksyilanem (Rys. 1). W tym celu do kolby wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono triblokowy polimer Pluronic P-123 (2g) i 75 cm^3 roztworu HCl (0,12 M). W kolejnym etapie do mieszaniny wprowadzono w różnym stosunku wagowym chlorek 4-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-trietoksypropylopyridyniowy oraz tetraetoksyilan (składy odpowiednio 0,25 g i 4,75, 0.5 i 4,5 oraz 1 i 4g). Otrzymaną zawiesinę ogrzewano początkowo do temp 40°C i kontynuowano mieszanie przez 2 dni w temperaturze 100°C . Po zakończeniu reakcji wytrącony osad przesączono i poddano procedurze oczyszczania w celu usunięcia nieprzereagowanych reagentów oraz Pluronic P123 (soxlet 24h w etanole z HCl). Oczyszczana funkcjonalizowana krzemionka po osuszeniu w suszarce próżniowej w temperaturze 100°C poddano analizie FT-IR, NMR, XPS oraz obrazowaniu SEM.



Rys. 1. Schemat syntezy sfunkcjonalizowanej krzemionki.

2.2 Analiza sfunkcjonalizowanej krzemionki

Analiza FT-IR

Widma w podczerwieni wykonano wykorzystując spektrofotometr IR Vertex 70 firmy BrukerOptics. Związek w formie stałej analizowano w postaci pastylki z KBr, natomiast czynnik funkcjonalizujący (chlorek 4-[1-(decylooksyimino)etylo]-1-trietoksypropylopyridyniowy)

badano w postaci filmu cieczy naniesionego na płytki NaCl. Zakres pomiarowy spektrofotometru wyniósł 4000 – 400 cm^{-1} . Dokładność fotometryczna aparatu Vertex 70 wynosiła $\pm 0,2\%$ T, a powtarzalność pomiarów $\pm 0,05\%$ T.

Obrazowanie SEM

Morfologia mezoporowatej funkcjonalnej krzemionki została zbadana przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 250 FEG. Obrazowanie zostało wykonane w trybie niskiej próżni, z ciśnieniem w komorze wynoszącym 70 Pa. Zostało użyte napięcie 10 kV. Pomiar EDS zostały zrobione przy pomocy systemu EDAX połączonego z mikroskopem FEI Quanta 250 FEG.

Analiza XPS

Pomiary widm XPS wykonano przy użyciu wielofunkcyjnego spektrometru PHI 5700 firmy Physical Electronics. Źródłem monochromatycznego promieniowania X była lampa rentgenowska, wykorzystująca linię emisyjną $K\alpha$ anody Al o energii równej 1486,6 eV. Rejestrację widm fotoemisyjnych wykonano w szerokim zakresie energii wiązania (od 0 eV do 1400 eV), uzyskując tzw. widmo przeglądowe.

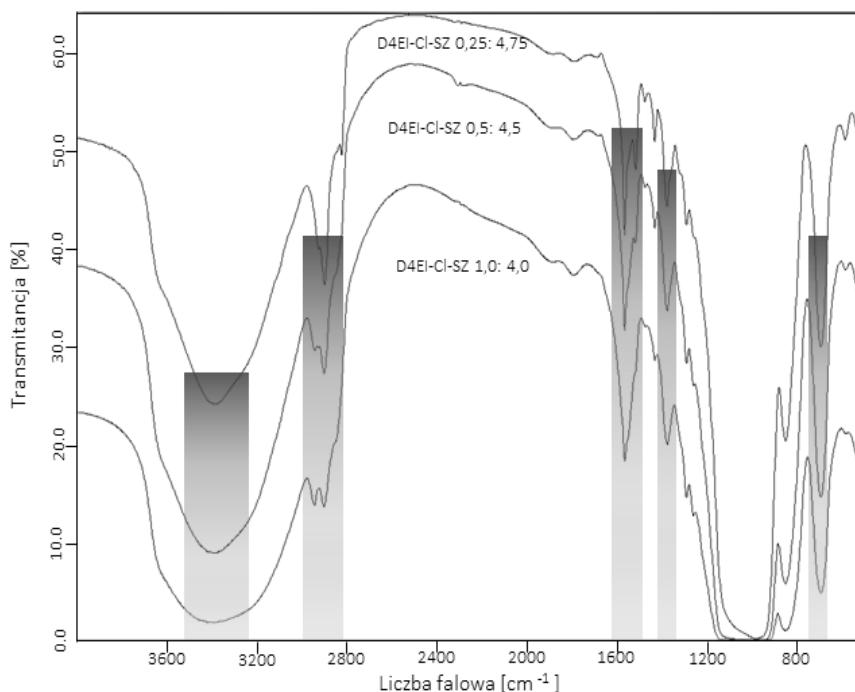
3. Wyniki i dyskusja

Analiza widm FT-IR otrzymanych trzech materiałów krzemionkowych potwierdza obecność ugrupowań, które powstały w wyniku przeprowadzonej kondensacji (Rys. 2, Tab.1). Sygnały otrzymane powyżej 3300 cm^{-1} to szerokie pasmo występujące przy solach amoniowych. Przy długości pasm w zakresie 3000-2840 cm^{-1} pojawiają się drgania wiązań C-C występujących w łańcuchu alifatycznym grupy N-decyloksyetylaminowej.

Tab. 1. Wyniki analizy spektroskopowej.

Rodzaj wiązania	Zakres drgań [cm^{-1}]	Pasma na widmie [cm^{-1}]		
		Materiał o różnym składzie wyjściowym reagentów		
		0,25:4,75	0,5:4,5	1:4
C=N iminowe	1685 - 1580	1645	1645	1644
C-O ugrupowania eterowego	1310 - 1000	1080	1077	1031
N-O ugrupowania alkoksyiminowego	850 - 750	803	802	802

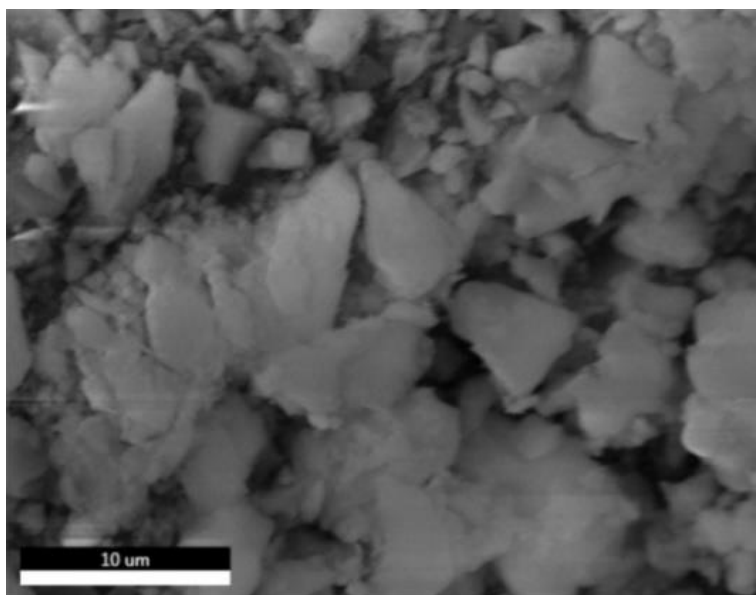
Ponadto, intensyfikacji uległy pasma drgań odpowiadające za obecność grupy $-\text{CH}_3$, co również świadczy o udanej funkcjonalizacji. Sygnał pochodzący od drgań rozciągających C=N ugrupowania iminowego znajduje się przy 1650 cm^{-1} . Drgania rozciągające C-H pierścienia pirydynowego są widoczne w zakresie od 1440 do 1600 cm^{-1} . Pasma drgań wiązania C-N ugrupowania aminowego można zaobserwować w zakresie 1380-1250 cm^{-1} . Pasma przy 1000 cm^{-1} wskazuje na obecność wiązania eterowego C-O. Drgania wiązania N-O zidentyfikowano w zakresie 850-750 cm^{-1} . Natomiast drgania przy 800 cm^{-1} mogą świadczyć o podstawieniu pierścienia aromatycznego w pozycja para. Część z charakterystycznych pasm ugrupowania 4-[1-(decyloksyimino)etylo]-1-trietoksypropylopyridyniowego zostały ukryte przez pasma drgań wiązań Si-O-Si. Analiza widmowa również potwierdziła iż zwiększenie w mieszaninie reakcyjnej udziału chlorku 4-[1-(decyloksyimino)etylo]-1-trietoksypropylopyridyniowego skutkowało we wzroście ilości grup funkcyjnych w strukturze organo-krzemionki.



Rys. 2. Widmo FT-IR otrzymanej krzemionki.

Obecność w otrzymanym materiale sorpcyjnym ugrupowań 4-[1-(decyloksymino)etylo]-1-silylopropylpyridyniowych potwierdziła także analiza XPS. Badania powierzchni ciał stałych za pomocą spektroskopii XPS umożliwiają identyfikację stanu chemicznego składników badanego materiału, a także dają możliwość wyznaczenia ilościowego składu chemicznego próbki. Metodę tą można wykorzystać do określenia różnego typu wiązań ulokowanych na powierzchni badanych materiałów np. Si-O, N-O, C=N, czy wiązań ugrupowań czwartorzędowych. Wprowadzenie do struktury krzemionki grup pirydyniowych zawierających ugrupowanie iminowe skutkowało pojawieniem się sygnałów na widmie XPS dla energii równych 399.4 eV, 402.1 eV odpowiadających ugrupowaniom C-N, -NH- i -NR⁺ charakterystycznych dla tych ugrupowań. Zidentyfikowano także wiązania C=C (284,8 eV), C-Cl i C-N przy 288,9 eV. Natomiast zakres widmowy dla O1s obejmuje dwie składowe: przy 531,0 i 532,3 eV, wskazujące na wiązania C-O i Si-O. Zajście reakcji funkcjonalizacji potwierdza także analiza NMR. Na otrzymanych widmach odnotowano pasmo przy 57 ppm, które można przypisać ugrupowaniu pirydylosililowemu związanemu z jedną grupą hydroksylową (T3), oraz sygnał przy 65 ppm odpowiada ugrupowaniu przypisanemu do R-Si(OSi)₃(T4). Obecność tych sygnałów potwierdza, że grupy organiczne są związane z krzemionką. Natomiast pasma przy 101 i 110 ppm przypisano sygnałom odpowiednio Si(O-Si)₃OH i Si(O-Si)₄.

Natomiast obrazowanie mikroskopowe wykazało, że przeprowadzona procedura pozwoliła na otrzymanie materiału proszkowego o strukturze warstwowej z widocznymi tarasami. Poprzeczne rozmiary ziaren to 1 do 10 mikrometrów, a ich krawędzie na długich odcinkach były prostoliniowe. Zaobserwowano także niewielką ilość drobnych ziarenek o rozmiarach do 300 nanometrów, dekorujących dominujące duże ziarna. W ramach tej analizy dokonano także oceny składu pierwiastkowego powierzchni materiałów, która to analiza potwierdziła, iż otrzymane materiały zawierają w składzie ugrupowanie funkcyjne i matryce krzemionkową w stosunku molowym odpowiadającym ilości wprowadzonych wyjściowych składników. I tak reagenty w składzie chlorek 4-[1-(decyloksymino)etylo]-1-trietoksylopropylpyridyniowy i tetraetoksyilan odpowiednio 0,25 g i 4,75, 0,5 i 4,5 oraz 1 i 4g skutkowały w otrzymaniu materiałów o składzie molowym chlorek 4-[1-(decyloksymino)etylo]-1-silylopropylpyridyniowy-SiO₂, odpowiednio 1:10, 1:20 i 1:40.



Rys. 3. Widmo mikroskopowe materiału o składzie 0,5:4,5.

4. Wnioski

Przeprowadzona metoda syntezy pozwala na otrzymanie nowego materiału organo-krzemowego. Natomiast wyniki analiz świadczą o uzyskaniu materiału o przewidzianych na etapie syntezy właściwościach powierzchniowych i strukturalnych. Widma FT-IR wszystkich otrzymanych materiałów krzemionkowych potwierdziły zajście funkcjonalizacji oraz potwierdziły wzrost zawartości grup funkcyjnych w miarę wzrostu prekursora grup funkcyjnych. Analiza NMR potwierdziła typ wiązań Si-O-Si, a metoda XPS ujawniła obecność ugrupowań charakterystycznych dla grypy 4-[1-(decyloksymino)etylo]-1-silylopropylopyridyniowej oraz powiązanej z nią krzemionki. Mikroskopia elektronowa potwierdziła budowę mezoporowatą warstwową, oraz wykazała iż otrzymane materiały otrzymano o składzie molowym chlorek 4-[1-(decyloksymino)etylo]-1-silylopropylopyridyniowy-SiO₂, odpowiednio 1:10, 1:20 i 1:40.

5. Podziękowanie

Badania były finansowane z funduszy Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu nr 2017/27/B/ST8/01484

6. Literatura

- Cashin VB, Eldridge DS, Yu A, i in. (2018) Surface Functionalization and Manipulation of Mesoporous Silica Adsorbents for Improved Removal of Pollutants: A Review. *Environmental Science: Water Research & Technology* 4(2):110–28.
- Ghasemnejad M, Ahmadi E, Mohamadnia Z i in. (2015) Functionalized Silica Nanoparticles as a Carrier for Betamethasone Sodium Phosphate: Drug Release Study and Statistical Optimization of Drug Loading by Response Surface Method. *Materials Science and Engineering: C* 56:223–32.
- Johansson EM (2010) Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica. Linköping: Linköping University Electronic Press.
- de Juan F, Ruiz-Hitzky E (2000) Selective functionalization of mesoporous silica. *Advanced Materials* 12(6):430–32.
- Polska K, Fiedurek J, Radzki S (2007) Prace przeglądowe, *Biotechnologia* 1 (76):77–95.

- Laha SC, i Gläser R (2007) Characterization and catalytic performance of [Cr] MCM-41 and [Cr] MCM-48 prepared by either classical or microwave heating. *Microporous and mesoporous materials* 99(1–2):159–66.
- Liu YH, Lin HP, Mou CY (2004) Direct Method for Surface Silyl Functionalization of Mesoporous Silica. *Langmuir* 20(8):3231–39
- Lu GQ, Zhao XS (2004) Nanoporous materials—an overview. *Nanoporous materials: science and engineering* 4(1): 1-13.
- Nakamura H, Matsui Y (1995) Silica Gel Nanotubes Obtained by the Sol-Gel Method. *Journal of the American Chemical Society* 117(9):2651–52.
- Niznansky D, Rehspringer JL (1995) „Infrared study of SiO₂ sol to gel evolution and gel aging”. *Journal of non-crystalline solids* 180(2–3):191–96.
- Nuruzzaman Md, Rahman MM, Liu Y i in. (2016) Nanoencapsulation, Nano-Guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. *Journal of agricultural and food chemistry* 64: 1447–1483.
- Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW i in. (1994) Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry* 66(8):1739.
- Zhao XS, Ma Q, Lu. GQ (1998) VOC removal: comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon. *Energy & fuels* 12(6):1051–54.

5. Zbadanie możliwości zastosowania modyfikowanej krzemionki do zateżenia i specjacji arsenu w wybranych materiałach przemysłu metali nieżelaznych

Investigation of the possibility of using modified silica for pre-concentration and speciation of arsenic in selected materials of the non-ferrous metal industry

Jamroz Ewa, Kostrzewa Justyna, Anyszkiewicz Jacek, Tadeusz Gorewoda

Zakład Chemii Analitycznej, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice
Opiekun naukowy: dr inż. Tadeusz Gorewoda

Jamroz Ewa: ewa.jamroz@imn.gliwice.pl

Słowa kluczowe: SPE, ICP-OES, analiza ścieków przemysłowych

Streszczenie

Przeprowadzono wstępne badania laboratoryjne, mające na celu zbadanie możliwości wykorzystania krzemionki modyfikowanej grupami -SH do ekstrakcji jonów arsenu w wybranych materiałach przemysłu metali nieżelaznych i oznaczenia ich techniką spektralną. Badania obejmowały: syntezę adsorbentu poprzez aktywację i funkcjonalizację powierzchni krzemionki, przebadanie go techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej oraz wykonanie wstępnych badań adsorpcyjnych na materiałach syntetycznych i rzeczywistych. Eksperymenty wykazały powinowactwo jonów As(III) do grup tiolowych. Adsorbent charakteryzował się selektywnością w stosunku do jonów As(III) w obecności jonów As(V) oraz dużą tolerancją na wpływ anionów SO_4^{2-} , występujących w nadmiarze w analizowanych roztworach przemysłowych. Do elucji zaadsorbowanych jonów As(III) wytypowano roztwór KIO_3 . Wyznaczono maksymalną pojemność sorpcyjną SiO_2SH wynoszącą 22 mg g^{-1} . Ponadto osiągnięto wysokie odzyski As(III) w granicach 85-100%. Przeprowadzone doświadczenia pozwoliły zweryfikować potencjalne użycie SiO_2SH do analizy specjacyjnej arsenu (poprzez selektywną ekstrakcję jonów As(III) do fazy stałej) w odpadach przemysłowych metali nieżelaznych.

1. Wstęp

Arsen jest jednym z najbardziej toksycznych zanieczyszczeń występujących w środowisku naturalnym. Zanieczyszczenie wód gruntowych i powierzchniowych jest wynikiem naturalnych reakcji geochemicznych, aktywności biologicznej i emisji wulkanicznej. Ponadto działalność antropogeniczna, taka jak wydobywanie, stosowanie pestycydów i herbicydów arsenowych oraz środków do konserwacji drewna, znacznie wpływa na skażenie środowiska. Arsen występuje na -3, 0, +3 i +5 stopniu utlenienia, przy czym w związkach chemicznych jest obecny przede wszystkim na +3 i +5 stopniu. Wyróżnia się zarówno formy nieorganiczne jak i organiczne tego pierwiastka. W związkach nieorganicznych w wodach naturalnych pojawia się głównie w dwóch postaciach oksyanionów: arsenianu(III) (AsO_3^{3-}) i arsenianu(V) (AsO_4^{3-}). Stabilność arsenianów w środowisku wodnym zależy od wielu czynników, a przede wszystkim od pH i potencjału redoks. W formie organicznej metaloid ten występuje m. in. jako kwas monometyloarsenowy (MMA) czy kwas dimetyloarsenowy (DMA). Praktycznie wszystkie formy specjacyjne arsenu są trujące, choć wykazują zróżnicowaną toksyczność wobec organizmów żywych. Najbardziej toksycznymi formami są nieorganiczne połączenia As(III). Przyczyną jest silne wiązanie się arsenianu z grupami tiolowymi białek enzymów, powodujące ich dezaktywację (Bissen i in. 2003; Singh i in. 2015; Piwowońska i Pietrzyk 2018).

Analiza specjacyjna arsenu jest konieczna ze względu na występujące różnice w toksyczności form tego pierwiastka, jak i znaczny wpływ na możliwość wytrącania i trwałości powstających związków w procesach neutralizacji odpadów przemysłowych. Przeprowadzenie analizy specjacyjnej wymaga wyizolowania interesującej formy pierwiastka od matrycy przed wykonaniem pomiaru. Stąd też specjację związków arsenu przeprowadza się w dwóch etapach: (i)

separacji i/lub załączenia poszczególnej formy pierwiastka oraz (ii) oznaczenie wyizolowanej formy arsenu. Najczęściej wykorzystywanymi metodami rozdziału i wzbogacania związków są techniki chromatograficzne: wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), chromatografia jonowa (IC), a także metody strącania i współstrącania, ekstrakcja ciecz-ciecz i ciecz-ciało stałe oraz popularne w ostatnich latach metody mikroekstrakcyjne (Chen i in. 2014; Güell i in. 2010; Winkel i in. 2013). Do oznaczania pierwiastka stosuje się przede wszystkim techniki spektralne takie jak: emisyjna spektrometria optyczna ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES), spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS) czy absorpcyjna spektrometria atomowa z generowaniem lotnych wodorków (HG-AAS) (Deng i in. 2013; Paula i in. 2012). W analityce specjacyjnej powszechnie stosowane są także techniki sprzężone, w których metody separacyjne łączy się z selektywnymi i czułymi metodami detekcji np. HPLC- ICP- OES czy HPLC-ICP-MS (Singh i in. 2015). Techniki te stwarzają ogromne możliwości, a ich główne zalety to: bardzo niskie granice wykrywalności i oznaczalności, znikomy wpływ efektów matrycowych w oznaczeniach oraz bardzo dobra dokładność i powtarzalność oznaczeń. Jednakże wspomniane systemy mają swoje ograniczenia. Wysoka cena przyrządów pomiarowych oraz ich złożoność powoduje, że nie są one powszechnie dostępne i stosowane w laboratoriach. Są to techniki bardzo drogie, wykorzystywane przeważnie do prac naukowych.

Na przestrzeni ostatnich kilku dekad istnieje tendencja zmierzająca do opracowywania nowych procedur analitycznych, opartych na separacji i załączeniu analitów poprzez ekstrakcję do fazy stałej (SPE). Ekstrakcja ta jest skuteczną techniką wstępnej obróbki próbek o złożonych matrycach. SPE charakteryzuje się prostą obsługą, niskimi kosztami eksploatacyjnymi, niską produkcją odpadów oraz możliwością regeneracji adsorbentów. Podstawową zasadą ekstrakcji jest sorpcja analitów z roztworu na powierzchni sorbentów. O efektywności procesu załączenia/oddzielania analitów decyduje odpowiedni dobór materiału sorpcyjnego (Ungureanu i in. 2015). Dużym zainteresowaniem cieszą się adsorbenty na bazie krzemionki. Ogólnodostępność, możliwość łatwej funkcjonalizacji, niska cena oraz wysoka odporność mechaniczna i chemiczna sprawiają, że adsorbenty tego typu znajdują liczne zastosowanie.

Jony As(III) wykazują silne powinowactwo do grup tiolowych w niskim zakresie pH roztworu, podczas gdy jony As(V) pozostają w roztworze (Li i in. 2014; Howard 1987). Dlatego też zdecydowano się na zbadanie możliwości zastosowania krzemionki modyfikowanej grupami tiolowymi do ekstrakcji jonów arsenu w wybranych materiałach przemysłu metali nieżelaznych.

2. Materiał i metody

2.1 Odczynniki

3-merkaptopropylotrimetoksylian 95% (MPTMS), krzemionka Davisil LC60A 60-200 μm , arsenian(III) sodu, arsenian(V) sodu oraz jodan potasu pozyskano od firmy Sigma-Aldrich. Kwas solny 35%, kwas azotowy(V) 65%, r-r amoniaku 25%, toluen 99% oraz kwas octowy 80% zakupiono w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A.

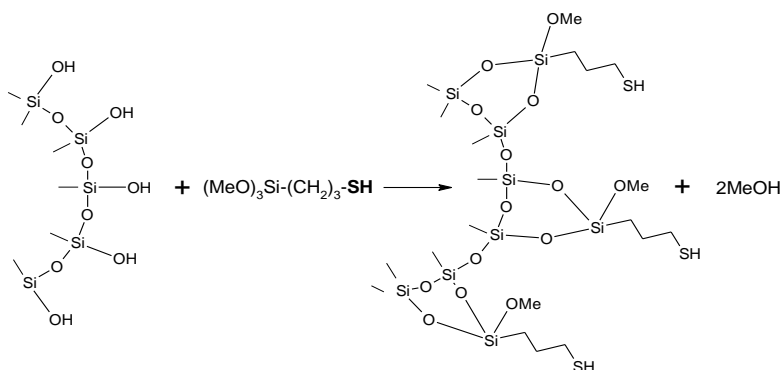
2.2 Aparatura

Pomiary EDXRF (oznaczenie Si i S w otrzymanym adsorbencie) wykonano za pomocą spektrometru Epsilon 3XLE firmy PANalytical, wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą Mo o maksymalnej mocy 15 W. Warunki pomiarowe były następujące: napięcie lampy 5 kV, natężenie prądu lampy 1000 μA , atmosfera helu, czas pomiaru 300 s. Pomiary ICP - OES (detekcja As) wykonano za pomocą spektrometru Ultima 2 firmy HORIBA Jobin Yvon. Warunki pomiarowe były następujące: moc plazmy 1100 W, częstotliwość 40,68 MHz, prędkość pompy 20 obr. min^{-1} , gaz chłodzący Ar o przepływie 12 L min^{-1} , gaz pomocniczy Ar o przepływie 0,2 L min^{-1} , przepływ nebulizera 0,74 L min^{-1} , czas ekspozycji 0,5 s, czas płukania 15 s, czas transportu 20 s, liczba powtórzeń 3, linia analityczna As 189,042 nm.

2.3 Synteza adsorbentu

Syntezę adsorbentu przeprowadzono poprzez aktywację powierzchni krzemionki (przekształcenie grup siloksanowych w silanolowe), a następnie jej funkcjonalizację. Jako

modyfikator zastosowano organosilan 3-merkaptopropylotrimetoksylan, który wprowadzał do struktury SiO₂ grupy merkaptopropylowe (–(CH₂)₃–SH). Procedura syntezy została opracowana na podstawie literatury (Boyaci i in. 2011). Aktywację wykonano przez ciągłe mieszanie 5 g SiO₂ w 50 mL 0,01 mol L⁻¹ kwasu octowego przez 1 h. Adsorbent przesączono i przemyto trzykrotnie destylowaną wodą. Etap ten zakończył się suszeniem aktywowanej krzemionki w 100°C przez 24 h. W następnym kroku przeprowadzono modyfikację. W tym celu do kolby okrągłodennej dwuszyjnej wprowadzono 5 g wcześniej aktywowanej krzemionki oraz mieszaninę rozpuszczalnika i MPTMS (15 mL toluenu i 3,5 mL 95% MPTMS). Całość mieszano przy 700 obr. min⁻¹ pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 85°C przez 6 h, po czym pozostawiono do całkowitego przereagowania na noc w temperaturze pokojowej. Otrzymany produkt przesączono i przemyto trzykrotnie toluenem oraz wodą destylowaną. Po suszeniu w temperaturze 50°C przez 5 h, adsorbent przechowywano w woreczku strunowym. Na Rys.1 przedstawiono schemat modyfikacji powierzchni krzemionki organosilanem MPTMS.



Rys. 1. Schemat modyfikacji powierzchni nanocząstek SiO₂ przy użyciu MPTMS (Kosak i Lobnik 2015).

2.4 Badania adsorpcyjne

Odczyn roztworu odgrywa ważną rolę w procesie adsorpcji analitów. Z jednej strony wpływa na ładunek powierzchniowy adsorbentu poprzez dysocjację lub protonowanie grup funkcyjnych, a z drugiej strony określa formę w jakiej jony pierwiastków występują w badanej próbce. Dobierając właściwe pH roztworu można zmniejszyć wpływ matrycy próbki oraz zwiększyć selektywność metod analitycznych. Badania literaturowe (Lukojo i in. 2018; Boyaci i in. 2003) pokazały, że w niskim zakresie pH krzemionka modyfikowana grupami tiolowymi wykazuje selektywne powinowactwo do jonów As(III) w obecności kationów i anionów metali ciężkich. Dlatego też do badań analizowanych materiałów jako optymalne pH roztworu przyjęto 1. Materiał rzeczywisty do analizy stanowił kwas siarkowy odpadowy, płuczkowy oraz porafinacyjny. W związku z tym jako matrycę próbki przyjęto kwas siarkowy(VI) o stężeniu 0,01 mol L⁻¹. Adsorbenty testowano pod kątem wybrania najlepszego sposobu przeprowadzenia ekstrakcji jonów As(III) z próbki. W tym celu proces ekstrakcji wykonano poprzez wytrząsanie adsorbentu w roztworze oraz stosując modyfikowaną krzemionkę jako wypełnienie kolumny.

Wytrząsanie

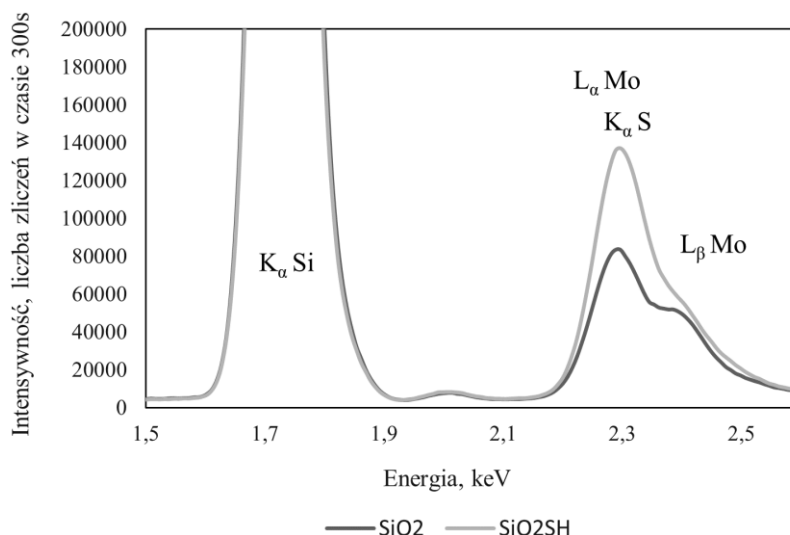
Odpowiednią ilość SiO₂SH wprowadzono do próbówki typu falcone, zawierającej 25 mL badanego roztworu z dobranym stężeniem analitu. Po ustaleniu pH 1 za pomocą stężonego kwasu HNO₃, próbki wytrząsano przez określony czas przy 250 obr. min⁻¹. Roztwór filtrowano pod zmniejszonym ciśnieniem przez lejek o średnicy 25 mm. Do sączenia użyto tradycyjne sączki celulozowe. Następnie adsorbent zatrzymany na filtrze eluowano roztworem o objętości 25 mL i pozostawiono do przesączenia grawitacyjnie. Przesącz zbierano do osobnej próbówki i badano techniką ICP-OES.

Kolumna

200 mg SiO_2SH wprowadzono do biurety, którą wcześniej wypełniono niewielką ilością waty szklanej, w celu zabezpieczenia adsorbentu przed wymyciem. Przed rozpoczęciem ekstrakcji, złożę kondycjonowano 10 mL $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ z kilkoma kroplami stęż. HNO_3 . Analizowany roztwór o objętości 25 mL i pH 1 przepuszczono dwukrotnie przez kolumnę grawitacyjnie. Następnie biuretę przemyto $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ oraz wodą destylowaną, po czym wprowadzono eluent o objętości 25 mL. Przesącz zbierano do osobnej próbówki i badano techniką ICP-OES.

3. Wyniki i dyskusja

Do oceny składu pierwiastkowego otrzymanego adsorbentu, wykorzystano rentgenowską spektrometrię fluorescencyjną z dyspersją energii (EDXRF). Na Rys.2 przedstawiono uzyskane widma dla zsyntezowanego materiału oraz niemodyfikowanej krzemionki.



Rys. 2. Widmo EDXRF modyfikowanej krzemionki oraz krzemionki użytej do syntezy.

Na widmie EDXRF zauważyć można charakterystyczny pik linii K_α emitowany przez atomy Si o energii równej $1,74 \text{ keV}$. Ponadto na widmie funkcjonalizowanej krzemionki występuje pik linii $K_\alpha \text{ S}$ o energii $2,31 \text{ keV}$, który z kolei jest nieobecny na widmie krzemionki użytej do syntezy. Należy zwrócić uwagę, że blisko linii $K_\alpha \text{ S}$ obserwuje się także linie analityczne L_α i $L_\beta \text{ Mo}$ o energiach $2,29 \text{ keV}$ i $2,39 \text{ keV}$, które odpowiadają liniom emisyjnym lampy molibdenowej spektrometru. Uzyskane wyniki analizy EDXRF potwierdzają obecność siarki (grupa merkaptopropylowa) w otrzymanym adsorbencie.

Badania rozpoczęły się od przetestowania ekstrakcji poprzez wytrząsanie. W celu oznaczenia analitu w roztworze, przeprowadzono badania doboru odpowiedniego eluentu do usunięcia zaadsorbowanych jonów z powierzchni adsorbentu. Jako strategię desorpcji jonów As(III) z SiO_2SH przyjęto utlenienie zaadsorbowanych jonów As(III) do As(V) . Przebadano trzy różne eluenty o różnych stężeniach: kwas azotowy, wodorotlenek sodu oraz jodan postu. W Tab.1 zamieszczono otrzymane wyniki.

Najlepszy odzysk osiągający prawie 100%, uzyskano stosując roztwór jodanu potasu o stężeniu $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Dla roztworu $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ osiągnięto ponad 50% odzysk pierwiastka. Przy analizie roztworu $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ nie dokończono pomiaru z obawy przed stopieniem palnika spektrometru. Natomiast HNO_3 w zakresie stężeń $0,5\text{-}2,0 \text{ mol L}^{-1}$ nie wpłynął na elucję jonów arsenu. W związku z tym $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ używano do przepłukiwania modyfikowanej krzemionki i usuwania niezaadsorbowanych jonów metali. Jako eluent do dalszych badań wybrano $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

roztwór KIO_3 . Ze względu na to, że KIO_3 jest silnym utleniaczem, utlenia także grupę tiolową, przez co adsorbent można tylko jednorazowo użyć do ekstrakcji. Następnie przebadano czas adsorpcji jonów As(III) poprzez wytrząsanie próbek od 90 do 210 minut. Wysokie odzyski osiągnięto już po 90 minutach wytrząsania (Tab.2).

Tab. 1. Wybór roztworu do elucji zaadsorbowanych jonów As(III).

Wprowadzone stężenie, $mg\ L^{-1}$	Czas wytrząsania, min	Masa, mg	Eluent, $mol\ L^{-1}$		Eluat, $mg\ L^{-1}$	Odzysk, %
0	30	55	ślepa		0,046	-
1	60	50	HNO_3	0,5	0,058	5,8
1	60	50		1,0	0,060	6,0
1	60	50		2,0	0,070	7,0
2	30	55	NaOH	0,001	0,028	1,4
2	30	55		0,01	0,034	17,1
10	120	55		0,5	5,75	57,5
2	30	55	KIO_3	1,0	-	-
10	120	55		0,01	9,67	96,7

Tab. 2. Badanie czasu adsorpcji wytrząsanych próbek.

Wprowadzone stężenie As(III), $mg\ L^{-1}$	Czas wytrząsania, min	Masa, mg	Eluat, $mg\ L^{-1}$	Odzysk, %
10	90	100	8,92	89,2
10	120	100	9,38	93,8
10	150	100	8,77	87,7
10	180	100	8,57	85,7
10	210	100	9,30	93,0

Materiał rzeczywisty stanowił kwas siarkowy odpadowy, płuczkowy oraz porafinacyjny. Dlatego też przeprowadzono badania wpływu matrycy na adsorpcję jonów As(III), poprzez zwiększenie stężenia kwasu siarkowego w analizowanej próbce od 0,001 do 1,0 $mol\ L^{-1}$ H_2SO_4 . Dla wszystkich przebadanych stężeń uzyskano wysokie i zbliżone odzyski (Tab.3). Oznacza to, że kwas siarkowy nie wpływa na ekstrakcję jonów As(III).

Tab. 3. Wpływ matrycy próbki kwasu siarkowego(VI) na adsorpcję jonów As(III).

Wprowadzone stężenie, $mg\ L^{-1}$	Czas wytrząsania, min	Masa, mg	Stężenie H_2SO_4 , $mol\ L^{-1}$	Eluat, $mg\ L^{-1}$	Odzysk, %
10	150	119	0,001	9,74	97,4
10	150	105	0,01	9,22	92,2
10	150	101	0,1	9,82	98,2
10	150	105	0,5	9,86	98,6
10	150	104	1,0	9,61	96,1

Kolejnym krokiem było sprawdzenie adsorpcji nieorganicznych form arsenu: As(III), As(V), As(III) + As(V) oraz As(III) wytrząsanego z niemodyfikowaną krzemionką, o różnych stężeniach pierwiastka. W Tab.4 zaprezentowano uzyskane wyniki. Nie zaobserwowano odzysku jonów As(V) z powodu braku powinowactwa do grup tiolowych oraz brak odzysku jonów As(III) na niemodyfikowanej krzemionce. Tym samym potwierdza się udział grup tiolowych w procesach

adsorpcyjnych. W przypadku próbek As(III) + As(V), odzyski były bliskie ilości dodanego stężenia jonów As(III).

Tab. 4. Odzysk jonów arsenu w próbce 0,01 mol L⁻¹ H₂SO₄ dla krzemionki niemodyfikowanej i modyfikowanej.

	Wprowadzone stężenie, mg L ⁻¹	Czas wytrząsania, min	Masa, mg	Eluat, mg L ⁻¹	Odzysk, %
As(III)	0	120	59	0,057	-
	5	150	107	5,06	101,2
	10	150	108	10,34	103,4
	15	150	108	14,80	98,7
As(III), SiO ₂	10	150	54	0,0	0,0
As(V)	10	150	106	0,08	0,8
As(III) + As(V)	5 + 5	120	100	4,51	90,2 odzysk As(III)
	7 + 8	120	106	6,58	94,0 odzysk As(III)

W drugiej części badań skupiono się na zastosowaniu modyfikowanej krzemionki jako wypełnienia kolumny i przepuszczeniu analizowanego roztworu przez kolumnę grawitacyjnie. Przebadano adsorpcję jonów As(III) dla wyższych stężeń pierwiastka oraz próbek zawierających obie formy arsenu (Tab.5). Dla stężenia 100 mg L⁻¹ As(III) uzyskano odzysk pierwiastka na poziomie 93%. Co więcej przy 10-krotnym nadmiarze jonów As(V) w próbce, otrzymano prawie 100% odzysk jonów As(III).

Tab. 5. Odzysk jonów arsenu w próbce 0,01 mol L⁻¹ H₂SO₄, masa adsorbentu 200mg.

	Wprowadzone stężenie, mg L ⁻¹	Eluat, mg L ⁻¹	Odzysk As(III), %
As(III)	10	9,61 ± 0,23 ^a	96,1
	20	18,87 ± 1,08 ^a	94,3
	40	37,07 ± 1,44 ^a	88,5
	100	94,95 ± 4,26 ^a	92,7
As(III) + As(V)	20 + 20	17,69 ± 0,94 ^a	95,0
	100 + 500	93,61	93,6
	100 + 1000	98,91	98,9

^aNiepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=3

Przedostatnim etapem było przetestowanie procedury analitycznej (stosując kolumnę) do ekstrakcji jonów As(III) z materiałów rzeczywistych i ich detekcji. Materiały te stanowiły:

kwasy siarkowy odpadowy (nr 1), kwas siarkowy płuczkowy (nr 2) oraz kwas siarkowy porafinacyjny (nr 3, nr 4). Wszystkie próbki przed ekstrakcją rozcieńczono (i/lub 100-, 20-, 10-krotnie), z powodu braku informacji o pojemności sorpcyjnej modyfikowanej krzemionki oraz dużej gęstości roztworów analizowanych materiałów. Dodatkowo przeprowadzono analizę z dodatkiem wzorca dla próbek 1, 2 i 3 po 100-krotnym rozcieńczeniu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab.6. Dla każdej próbki (1,2,3) rozcieńczonej 100-krotnie do której dodano 10 mg L⁻¹ As(III), odzysk pierwiastka zwiększył się o ilość dodanego wzorca. Dla próbki nr 4 wyznaczone wartości stężenia As(III) są zbliżone, choć zauważyć można tendencję spadkową stężenia arsenu wraz ze wzrostem rozcieńczenia próbki. Podobne wyniki zaobserwowano dla próbek 2 i 3. Różnica w stężeniach może wynikać z towarzyszących błędów podczas rozcieńczenia.

W ostatnim etapie badań sprawdzono maksymalną pojemność sorpcyjną SiO₂SH. Badanie polegało na dodawaniu coraz większej ilości arsenu do stałej objętości próbki i masy adsorbentu. Proces adsorpcji badanego jonu na powierzchni zsyntezowanego adsorbentu ma charakter

jednowarstwowy, oparty na oddziaływaniach chemicznych. W celu opisu równowagi adsorpcyjnej w układzie ciało stałe - ciecz wykorzystano model izotermy adsorpcji Langmuira (Langmuir 1916), który najlepiej charakteryzuje adsorpcję chemiczną. Model ten opisano równaniem:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

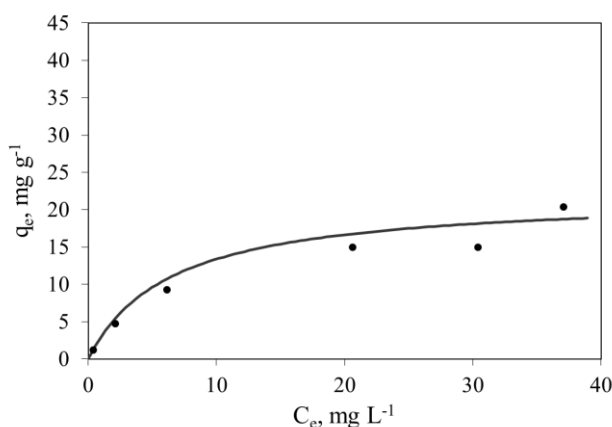
Gdzie: q_{max} – maksymalna masa substancji, która może być zaadsorbowana na jednostkę masy adsorbentu mg g^{-1} , q_e – masa zaadsorbowanej substancji na jednostce masy adsorbentu w stanie równowagi mg g^{-1} , C_e – stężenie równowagowe substancji w roztworze mg L^{-1} oraz K_L – stała izotermy Langmuira określająca entalpię adsorpcji L mg^{-1} . Na Rys.3 zaprezentowano izotermę adsorpcji Langmuira dla badanego pierwiastka adsorbowanego na modyfikowanej krzemionce. Otrzymano następujące wartości: q_{max} 22 mg g^{-1} , K_L $0,16 \text{ L mg}^{-1}$ oraz R^2 $0,997$.

Tab. 6. Analiza materiału rzeczywistego bez i z dodatkiem wzorca As(III), masa adsorbentu 200 mg.

Numer próbki materiału rzeczywistego	Oznaczone stężenie As(III) techniką ICP-OES po ekstrakcji SPE,		
	mg L^{-1}	mg L^{-1} (x roz.)	g L^{-1}
1 roz. 100-krotne	$20,29 \pm 0,99^b$	2029	2,03
1 roz. 100 +10 mg L^{-1}	$29,58 \pm 0,94^b$	2958	2,96
2 roz. 100-krotne	$17,43 \pm 0,67^a$	1743	1,74
2 roz. 100 +10 mg L^{-1}	$27,35 \pm 0,90^b$	2735	2,74
2 roz. 20-krotne	$90,89 \pm 3,92^b$	1818	1,82
3 roz. 100-krotne	$2,83 \pm 0,25^a$	283	0,28
3 roz. 100 +10 mg L^{-1}	$11,89 \pm 0,38^a$	1189	1,19
3 roz. 10-krotne	$73,3 \pm 1,63^b$	733	0,73
4 roz. 100-krotne	$4,02 \pm 0,24^b$	402	0,40
4 roz. 20-krotne	24,50	490	0,49
4 roz. 10-krotne	$55,93 \pm 1,45^b$	559	0,56

^a Niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=7

^b Niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe, n=3



Rys. 3. Izoterma Langmuira dla jonów As(III) adsorbowanych na modyfikowanej krzemionce.

4. Wnioski

W niniejszej pracy przeprowadzono wstępne badania doświadczalne, które miały za zadanie potwierdzić możliwość zastosowania modyfikowanej krzemionki do ekstrakcji jonów arsenu z wybranych materiałów przemysłowych. Otrzymano modyfikowaną krzemionkę przez funkcjonalizację jej powierzchni organosilanem MPTMS. Obecność siarki w strukturze adsorbentu (grupa tiolowa) została potwierdzona za pomocą analizy EDXRF oraz badań adsorpcyjnych. Wykonano badania adsorpcyjne na materiałach syntetycznych, gdzie matrycę próbki stanowił kwas siarkowy(VI). Eksperymenty wykazały powinowactwo jonów As(III) do grup -SH. Zostały udowodnione selektywne właściwości adsorpcyjne SiO_2SH w stosunku do jonów As(III) w obecności jonów As(V). Do elucji zaadsorbowanych jonów analitu wykorzystano jodan potasu, natomiast do ich detekcji spektrometr ICP-OES. Adsorbent ten sprawdził się zarówno jako wypełnienie kolumny, jak i materiał do wytrąsania w próbówce, osiągając odzysk pierwiastka w granicach 85-100%. Modyfikowaną krzemionkę poddano także badaniom z wykorzystaniem materiałów rzeczywistych. Materiały te stanowiły kwas siarkowy odpadowy, płuczkowy oraz porafinacyjny o niskim i wysokim stężeniu arsenu. Wykonano analizę z dodatkiem wzorca dla rozcieńczonych próbek. Otrzymane wyniki były powtarzalne. Co więcej w próbkach z dodatkiem wzorca, odzysk As(III) zwiększył się o ilość dodanego analitu. Przeprowadzone badania pozwoliły zweryfikować potencjalne użycie SiO_2SH do analizy specyficznego arsenu (poprzez selektywną ekstrakcję jonów As(III) do fazy stałej) w wybranych materiałach przemysłowych metali nieżelaznych. W przyszłości planuje się dopracowanie procedury analitycznej (m.in. wybranie sposobu adsorpcji, poprawa odzysku pierwiastka) oraz przeprowadzenie walidacji metody analitycznej.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy badawczej w Zakładzie Chemii Analitycznej, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych.

5. Literatura

- Bissen M, Frimmel FH (2003) Arsenic – a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility, *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica* 31 (1): 9–18.
- Boyacı E, Cagır A, Shahwan T et al. (2011) Synthesis, characterization and application of a novel mercapto- and amine- bifunctionalized silica for speciation/sorption of inorganic arsenic prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination, *Talanta* 85: 1517–1525.
- Chen ML, Ma LY, Chen XW (2014) New procedures for arsenic speciation: A review, *Talanta* 125: 78-86.
- Deng F, Dong R, Yu K et al. (2013) Determination of trace total inorganic arsenic by hydride generation atomic fluorescence spectrometry after solid phase extraction-preconcentration on aluminium hydroxide gel, *Microchimica Acta* 180: 509–515.
- Güell R, Fontàs C, Salvadó et al. (2010), Modelling of liquid–liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices, *Separation and Purification Technology* 72: 319-325.
- Howard AG (1987) Selective pre-concentration of arsenite on mercapto- modified silica gel, *Analyst* 112: 159-162.
- Kosak A, Lobnik A (2015) Adsorption of Mercury(II), Lead(II), Cadmium(II) and Zinc(II) from Aqueous Solutions Using Mercapto-Modified Silica Particles, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 12: 461–472.
- Langmuir I (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society* 38 (11): 2221–2229.
- Li P, Zhang X, Chen Y, Bai T et al. (2014) One-pot synthesis of thiol- and amine-bifunctionalized mesoporous silica and applications in uptake and speciation of arsenic, *RSC Advances* 4: 49421-49428.

- Lukojko E, Talik E, Gagor A et al. (2018) Highly selective determination of ultra trace inorganic arsenic species using novel functionalized miniaturized membranes, *Analytica Chimica Acta* 1008: 57-65.
- Paula JFR, Froes-Silva RES, Ciminelli VST (2012), Arsenic determination in complex mining residues by ICP OES after ultrasonic extraction, *Microchemical. Journal* 104: 12-16.
- Piwowońska J, Pietrzyk S (2018) Metody unieszkodliwiania arsenu z roztworów wodnych – ze szczególnym uwzględnieniem metalurgii miedzi – przegląd literaturowy, *Inżynieria Mineralna* 19: 299-314.
- Ronkart SN, Laurent V, Carbonnelle P, et al. (2007) Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAV, DMAAV and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS, *Chemosphere* 66: 738-745.
- Singh R, Singh S, Parihar P, et al. (2015) Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112: 247-270.
- Ungureanu G, Santos S, Boaventura R et al. (2015) Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption, *Journal of Environmental Management* 151: 326-342.
- Winkel LHE, Casentini B, Bardelli F et al. (2013) Speciation of arsenic in Greek travertines: Coprecipitation of arsenate with calcite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 106: 99-110.

6. Charakterystyka procesów mechanochemicznych

Characteristics of mechanochemical processes

Kucio Karolina

Katedra Chromatografii, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskie, Lublin

Opiekun naukowy: dr hab. Barbara Charmas, prof. UMCS

Kucio Karolina: karolina.kucio@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa kluczowe: mechanochemiczna synteza, mechanochemiczna aktywacja, wysokoenergetyczny młyn kulowy

Streszczenie

Mechanochemia jest dziedziną chemii, która wykorzystuje energię mechaniczną do inicjowania chemicznych i fizykochemicznych zmian w materiałach, które poddawane są obróbce. Powstające w trakcie procesu produkty posiadają wysoki stopień rozdrobnienia oraz charakteryzują się zmodyfikowaną strukturą krystaliczną bądź nowym składem fazowym. Synteza mechanochemiczna zdecydowanie należy do procesów „przyjaznych” środowisku. Metoda ta nie wymaga użycia toksycznych reagentów oraz drastycznych warunków temperatury i ciśnienia. Jej zaletą jest także możliwość zmniejszenia liczby etapów technologicznych w syntezie produktów o lepszych właściwościach mechanicznych i fizykochemicznych.

1. Mechanochemia

Pojęcie „mechanochemii” po raz pierwszy zostało użyte przez Wilhelma Ostwalda. Mimo długiej historii mechanochemii, definicja reakcji mechanochemicznej dopiero niedawno została włączona do literatury chemicznej. IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej) definiuje reakcję mechanochemiczną jako reakcję wywołaną przez energię mechaniczną (Baláž 2008; Baláž i in. 2013). Od lat dwudziestych XX wieku obserwuje się intensywne działania w obszarze mechanochemii. Podjęto wiele prób wyjaśniających mechanizm inicjacji reakcji mechanochemicznej oraz zaprezentowano różne modele opisujące ten proces, w tym: model plazmy magmowej, sferyczny, kinetyczny i analogiczny (Baláž 2008).

Jako pierwszy został zaproponowany *model plazmy magmowej*. Model ten zakłada, że w miejscu zderzenia się cząsteczek uwalniana jest duża ilość energii odpowiadająca za powstanie specjalnego stanu plazmowego, który charakteryzuje emisja wzbudzonych fragmentów substancji stałych, elektronów oraz fotonów. Powierzchnia powstających cząstek jest nieuporządkowana, natomiast temperatury lokalnie mogą sięgać ponad 10000 K. Z powstaniem *modelu sferycznego* wiąże się pojawienie nowego pojęcia, jakim jest triboplazma. Ze względu na krótki czas trwania triboplazmy nie jest możliwe podanie temperatury równowagi procesu, a procesów chemicznych zachodzących w wyniku wzbudzenia nie można opisać prawami termodynamicznymi (Baláž 2008).

Model kinetyczny charakteryzował się znacznymi ograniczeniami etapów procesu mechanochemicznego. Zaproponowano dwa przypadki graniczne: (1) rozpad substancji był ograniczony przez wzbudzenie i rozszczepienie wiązań (rozkład termiczny) albo (2) rozpad był ograniczony przez dodanie kolejnych etapów, którym towarzyszyło przekształcanie związków pośrednich powstających w etapie pierwotnym. Na tej podstawie wyznaczono dwie cechy tworzące podstawę kinetycznego modelu procesu mechanochemicznego: działanie pulsacyjne i lokalny charakter reakcji. Z kolei *model analogiczny* opiera się na podobieństwie przekazania energii w młynie z przeniesieniem energii w obwodzie elektrycznym. Koncepcja umożliwiła opis działania mechanicznego dla zmiennych specyficznych energii strukturalnych zaburzeń ciał stałych (Baláž 2008).

Reakcje mechanochemiczne zachodzą pod wpływem energii mechanochemicznej w następujących układach:

- ciało stałe, czemu towarzyszy rozpad substancji wyjściowej z wytworzeniem nowych substratów, jak również przekształcanie struktury, morfologii oraz parametrów fizykochemicznych w powstających produktach;
- ciało stałe - ciało stałe, w wyniku interakcji substancji wyjściowych dochodzi do wytworzenia nowego produktu bądź nałożenia jednego substratu jako powłoka drugiego, procesowi towarzyszy również zmiana składu powierzchni oraz właściwości fizykochemicznych;
- ciało stałe - ciecz, umożliwia wytworzenie nowych substancji, a także zmianę składu, morfologii i właściwości fizykochemicznych ciała stałego;
- ciało stałe - gaz, przekształcenie substratu gazowego zapoczątkowywane przez ciało stałe (reakcja katalityczna), a także zmiana struktury i morfologii powłoki zewnętrznej oraz właściwości fizykochemicznych ciała stałego (Walters i Estle 1961).

Ciało stałe podczas procesu mechanochemicznego ulega rozdrobnieniu, rozłupywaniu, rozłamywaniu oraz ścieraniu. Rozdrabnianie spowodowane jest ciężarem statycznym i w zależności od ułożenia kryształu oraz obszaru dołożonego obciążenia dochodzi do deformacji plastycznej, a następnie, po przekroczeniu progu wytrzymałości, do zburzenia struktury. Wynikiem tego jest uzyskanie elementów w rozmaitych formach i rozmiarach. Rozłupywanie jest działaniem spowodowanym klinowym działaniem kulek mielących. W miejscach gdzie zostaje przyłożone największe obciążenie materia ulega degradacji. Dzięki temu uzyskuje się różny stopień rozdrobnienia cząstek, jednak ich kształt jest całkowicie różnorodny i nie podlega kontroli. Rozłamywanie prowadzi do całkowitej destrukcji spowodowanej działaniem sił wyginających. W rezultacie uzyskuje się elementy o różnych wielkościach i kształtach. Proces ścierania wykorzystuje jednocześnie siły ścinające i ściskające. Siły ściskające działają na ciało wtedy, gdy wykonuje ono ruch obrotowy. Siły tarcia generowane podczas obrotu doprowadzają do zerwania wiązań w ciele stałym, a w efekcie dochodzi do zaburzenia struktury cząstek. W trakcie procesów mechanochemicznych mamy do czynienia także z uderzaniem, które doprowadza do zniszczenia ciała stałego w wyniku obciążeń dynamicznych mogących skupiać się w jednym punkcie lub być rozłożone na całej jego objętości (Baláž i in. 2013; Zazhigalov i Wieczorek - Ciurowa 2014).

Wśród procesów mechanochemicznych wyróżniamy mechanochemiczną syntezę i aktywację. *Mechanochemiczna synteza* polega na otrzymywaniu stopów metali przy wykorzystaniu młynów wysokoenergetycznych, w których zachodzi proces obróbki metali występujących w formie proszku. W procesie tym energia mechaniczna dostarczana jest do mieszaniny reakcyjnej i pod jej wpływem następuje generowanie dużej ilości defektów. W wyniku tego dochodzi do wzajemnego oddziaływania chemicznego powierzchni reagentów, dyfuzyjnego przemieszczania się składników, odkształcania plastycznego oraz rozdrabniania. W rezultacie umożliwia to powstanie nanomateriałów bądź struktur amorficznych (Suryanarayana 2001, Yadav i in. 2012). Termin *aktywacja mechanochemiczna* definiuje proces, w którym wzrasta reaktywność substancji, natomiast jej skład chemiczny zostaje niezmienny. Proces ten prowadzi do trwałych zmian w strukturze substancji. Aktywacja mechaniczna może być traktowana jako wieloetapowy proces ze zmianami parametrów energetycznych, czego skutkiem może być zróżnicowanie ilości energii ciał stałych zgromadzonej na każdym z etapów. Pojęcie aktywacji mechanicznej łączy cztery procesy: akumulacja defektów, amorfizacja, tworzenie metastabilnych form polimorficznych i reakcja chemiczna (Baláž 2008; Baláž i in. 2013).

2. Parametry wpływające na proces mechanochemiczny

W procesach mechanochemicznych istotne znaczenie mają wykorzystane substraty. Są to zazwyczaj sypkie proszki, które umieszcza się w wysokoenergetycznym młynie wraz z odpowiednio dobranym środkiem mielącym (kule mielące). W procesach mechanochemicznych stosuje się różnego rodzaju urządzenia. Różnice pomiędzy nimi wynikają ze zmiennych pojemności, różnej wydajności mielenia i możliwości kontroli parametrów procesu poprzez zmianę temperatury mielenia oraz szybkości obrotów. W zależności od rodzaju proszku, jego ilości i wymaganych parametrów procesu, można wybrać odpowiedni rodzaj młyna. Najczęściej stosowane młyny do badań laboratoryjnych to planetarne młyny kulowe lub attritory, umożliwiające wytwarzanie dużych ilości

zmielonego proszku. Celem całego procesu jest zmniejszenie wielkości cząstek i łączenie ich w nowe kompozycje. W czasie mielenia kule mielące zderzają się ze sobą i ze ściankami naczynia, w wyniku czego dochodzi do równoczesnego zgniatania i mieszania substratów. Dużą rolę w procesach mechanochemicznych odgrywa również rodzaj materiału, z którego wytworzone jest naczynie mielące. Część zewnętrzna młyna wykonana jest najczęściej ze stali narzędziowej, natomiast jego wewnętrzna część mająca bezpośredni kontakt z naczyniami mielącymi i mielonym proszkiem wykonana jest z materiałów o wysokiej twardości i charakteryzujących się dużą odpornością na zużycie i ścieranie, np. węgiel wolframu, azotek krzemu lub tlenek cyrkonu (Suryanarayana 2001).

Mielenie kulowe w przypadku otrzymywania ziaren w skali *nano* na dużą skalę jest procesem o wiele bardziej ekonomicznym w porównaniu z innymi tego typu procesami. Kinetyka procesu mielenia mechanicznego zależy od energii powstającej w tym procesie. *Transfer energii* jest zależny od szeregu różnych parametrów, takich jak: rodzaj młyna, prędkość mielenia, wielkość kulek mielących, atmosfera oraz temperatura mielenia i czas trwania procesu (Benjamin i Volin 1974). Ponieważ energia kinetyczna kulek mielących jest funkcją ich prędkości i masy, to ich wielkość i ilość powinna być odpowiednio przystosowana dla danego młyna. Zbyt gęste upakowanie kulek powoduje zmniejszenie średniej swobodnej energii ruchu kulki, natomiast zbyt rzadkie ich upakowanie minimalizuje częstotliwość zderzeń. Wysokość temperatury, która powstaje w procesie mielenia, zależy od energii kinetycznej kul oraz właściwości medium mielącego i mielonego materiału. *Temperatura*, którą osiąga proszek wpływa na ilość defektów powstających w substracie, co z kolei wpływa na zachodzenie przemian fazowych zapoczątkowanych mieleniem. Wyższe temperatury procesu powodują najczęściej powstawanie faz wymagających większych mobilności atomowych (międzymetalicznych), natomiast w niższych temperaturach tworzone są fazy amorficzne. Niska temperatura może również powodować tworzenie się faz nanokrystalicznych. Dodatkowo przy dużych szybkościach odkształceń i skumulowaniu towarzyszących im naprężeń, zderzenia kulek prowadzą często do pękania cząstek. Podczas tego procesu powtarzane są stale dwa konkurencyjne zjawiska, a mianowicie pęknięcie i koalescencja. Do osiągnięcia sukcesu w procesie wytwarzania stopu, konieczna jest zachodząca pomiędzy nimi równowaga (Baláž 2008).

Duże możliwości tworzenia nowych układów daje mieszanie ze sobą stałych cząstek proszku i cieczy. Niekiedy proszki metali mielone są w obecności fazy ciekłej (np. wody), a proces ten określa się jako *mielenie na mokro*. Jeśli w trakcie mielenia nie jest używana faza ciekła, proces definiowany jest jako *mielenie na sucho*. Wyniki badań wskazują, że mielenie na mokro jest odpowiednią metodą do otrzymywania produktów drobnoziarnistych, ponieważ cząsteczki rozpuszczalnika są adsorbowane na nowo utworzonych powierzchniach drobin i obniżają ich energię powierzchniową. Wadą mielenia na mokro jest jednak zwiększone ryzyko zanieczyszczenia proszku. Zatem większość procesów mechanochemicznych przeprowadza się na sucho (Suryanarayana 2001).

W procesach mechanochemicznych ważną rolę odgrywają również inne zmienniki procesowe. *Czas mielenia* jest jednym z najważniejszych parametrów procesu. Zazwyczaj jest dobierany tak, aby osiągnąć stan optymalny między rozdrabnianiem a łączeniem na zimno powstałych cząstek proszku. Czas mielenia różni się w zależności od rodzaju stosowanego młyna, intensywności mielenia, stosunku masy kulek mielących do masy proszku oraz temperatury mielenia. Zatem czas mielenia musi być indywidualnie ustalony dla każdej możliwej kombinacji wymienionych parametrów jak i dla konkretnych substratów (Suryanarayana 2001). Istotnym problemem, który zazwyczaj pojawia się w badaniach mechanochemicznych są występujące zanieczyszczenia. Mały rozmiar zmielonych cząstek, dostępność dużej powierzchni oraz tworzenie nowych powierzchni podczas mielenia może być źródłem zanieczyszczeń. Jeśli do procesu używane są kulki i naczynia mielące wykonane ze stali, dodatkowym czynnikiem zanieczyszczającym może być żelazo. Aby zapobiec powstawaniu zanieczyszczeń lub zminimalizować ich występowanie stosuje się surfaktanty będące środkami kontroli procesu. Zanieczyszczeń można także uniknąć stosując, jeśli to możliwe, kulki mielące wykonane z tego samego materiału, co proszki poddawane mieleniu (Baláž 2008). Poziom zanieczyszczenia otrzymanego materiału zwiększa się wraz wydłużeniem czasu mielenia, dlatego pożądanym jest, aby proszek mielony był przez jak najkrótszy czas (Suryanarayana 2001).

Temperatura mielenia to kolejny istotny parametr decydujący o końcowym efekcie procesu. Przeprowadzono badania w celu określenia wpływu temperatury mielenia na zmienność poziomów wzajemnej rozpuszczalności ciał stałych i określenia, czy i w jaki sposób tworzą się fazy amorficzne lub struktury nanokrystaliczne. Zaobserwowano, że w trakcie tworzenia nanokryształów w wyższych temperaturach odkształcenie zmielonego materiału było niższe, natomiast wielkość ziarna większa w porównaniu do tych parametrów uzyskanych dla materiałów mielonych w niskiej temperaturze. Stwierdzono zatem, że stopień rozpuszczalności w stanie stałym zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury mielenia (Suryanarayana 2001).

Kolejną ważną zmienną procesową jest prędkość mielenia (prędkość obrotów młyna). Im jest ona większa, tym więcej energii wprowadzane jest do układu. Obserwowane są pewne ograniczenia dotyczące maksymalnej prędkości obrotów w zależności od rodzaju młyna. W konwencjonalnym młynie kulowym zwiększenie prędkości obrotowej powoduje zwiększenie prędkości, z którą poruszają się kule mielące. Powyżej prędkości krytycznej kulki zostają przyciśnięte przez siłę odśrodkową do wewnętrznej ścianki naczynka mielącego, co uniemożliwia wytworzenie jakiegokolwiek siły uderzenia. W związku z tym, maksymalna prędkość powinna być nieco niższa od wartości krytycznej, aby kule swobodnie opadały w dół naczynka. To pozwala uzyskać maksymalną energię uderzenia. Innym ograniczeniem dotyczącym maksymalnej prędkości jest niekorzystny efekt osiągnięcia zbyt wysokiej temperatury naczynka, ponieważ wykazano, że podwyższona temperatura może powodować zanieczyszczenie mielonej substancji (Suryanarayana 2001).

Stosunek masy kulek mielących do proszku, niekiedy określany jako stosunek ładunku, ma istotny wpływ na czas potrzebny do osiągnięcia określonej fazy w mielonej mieszaninie. Im wyższy stosunek masy kul do proszku, tym krótszy czas mielenia w warunkach normalnych. Spowodowane jest to wzrostem liczby zderzeń na jednostkę czasu, co w konsekwencji prowadzi do szybszego rozdrabniania lub łączenia mielonych cząstek (Suryanarayana 2001).

W zależności od oczekiwanych efektów atmosfera mielenia, która otacza układ reakcyjny, może być obojętna bądź też reaktywna, co dodatkowo może wywoływać zanieczyszczenie próbki. Dlatego procesy mechanochemiczne powinny odbywać się w warunkach beztlenowych, zawierających gazy obojętne między innymi argon lub hel. Wyniki badań wskazują, że stosowanie azotu w procesach mechanochemicznych powoduje powstawanie azotków. Najczęściej stosowanym gazem zapobiegającym utlenianiu i zanieczyszczeniu mieszaniny jest argon o wysokiej czystości (Suryanarayana 2001).

3. Zastosowanie procesów mechanochemicznych

Mielenie materiałów jest głównym procesem wykorzystywanym w przemyśle ceramicznym, mineralnym i proszkowym. W wyniku mielenia dochodzi do redukcji rozmiarów cząstek, ich mieszania lub blendowania, zmiany kształtu i syntezy nanokompozytów (Benjamin i Volin 1974). Pierwszymi materiałami, które zostały wytworzone mechanochemicznie na skalę przemysłową były stopy umocnione dyspersyjnie cząstkami tlenków (ang. *Oxide Dispersion Strengthened*, ODS). Od tamtego czasu znacznie poszerzył się zakres oraz możliwości stosowania syntezy mechanochemicznej. Technika ta umożliwia tworzenie faz metastabilnych i międzymetalicznych, a także powstawanie amorficznych proszków i stopów na podstawie różnych metali. Mechanochemia znajduje zastosowanie w syntezie układów metal-niemetal czy materiałów kompozytowych (Suryanarayana i Al-Aqeeli 2013; Zhang 2004). Metody mechanochemiczne wykorzystuje się również w technologii materiałów zaawansowanych, charakteryzujących się określoną mikrostrukturą i właściwościami technologicznymi, np. synteza złożonych stopów na podstawie metali ziem rzadkich. Do grupy materiałów zaawansowanych należą także materiały, które posiadają specyficzne właściwości elektroniczne lub magnetyczne, czyli tzw. materiały dla przemysłu elektronicznego, w tym: pamięci przenośne, sensory czy komponenty drukowanych układów scalonych (Baláž i in. 2013). Istotne zastosowanie mechanochemii zaobserwowano także w obszarze tworzenia materiałów o zwiększonej funkcjonalności, w tym wydajnych układów katalitycznych. Wysokoenergetyczne mielenie umożliwia bezpośrednią syntezę kompozytów o właściwościach fotokatalitycznych (Kucio i in. 2020). W wyniku obróbki mechanochemicznej powstają materiały charakteryzujące się dużą powierzchnią właściwą i wysoką ilością defektów sieci krystalicznej.

Parametry te mają kluczowy wpływ na powierzchnię kontaktu międzyfazowego, a w konsekwencji zachodząca reakcja przebiega bardziej intensywnie (Zazhigalov i Wieczorek - Ciurowa 2014).

4. Podsumowanie

Procesy mechanochemiczne umożliwiają syntezę wielu nowych materiałów jak również otrzymywanie produktów o pożądanym właściwościach fizykochemicznych. Procesy te są realizowane zgodnie z zasadami zielonej chemii, która ma na celu dążenie do jak największego ograniczenia ilości zarówno toksycznych produktów ubocznych, stosowanych rozpuszczalników jak i niepożądanych właściwości produktu właściwego. Wszystkie te aspekty po części wpisują się w działania na rzecz aktywnej ochrony środowiska naturalnego. W porównaniu do metod tradycyjnych, mechanochemia pozwala na prowadzenie procesu w sposób bardziej efektywny. Otrzymywanie nowych związków przy pomocy mechanochemii pozwala na wydobycie z nich nowych właściwości. Na skutek mielenia mechanicznego w strukturze nowych materiałów powstają defekty powierzchniowe. To one kreują nowe właściwości znanych od dawna związków. Dodatkowo mielenie mechaniczne pozwala na zmniejszenie rozmiarów cząstek substancji, które wprowadzamy do młyna. Dzięki reakcjom zachodzącym pod wpływem energii mechanicznej możemy doprowadzić do otrzymania materiałów w skali *nano*. Procesy mechanochemiczne odbywają się w zamkniętym układzie, dlatego możliwość zanieczyszczenia środowiska pyłami oraz gazami, które powstają w wyniku reakcji jest znikoma. W celu przeprowadzenia reakcji chemicznej w procesie mechanochemicznym nie ma potrzeby dostarczania dużej ilości energii z zewnątrz, dzięki czemu metoda ta jest bardzo ekonomiczna (Xiuying i in. 2010). Metody mechanochemiczne są wykorzystywane między innymi do ulepszania właściwości katalizatorów, produkcji materiałów zaawansowanych czy syntezy wysokoefektywnych układów fokatalitycznych (Śmigiera i Kijeński 2007).

5. Literatura

- Baláž P (2008) Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Baláž P, Achimovičová M, Baláž M i in. (2013) Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. Chemical Society Reviews 18: 7527-7530.
- Benjamin JS, Volin TE (1974) The mechanism of mechanical alloying. Metallurgical Transactions, 5(8): 1929-1934.
- Kucio K, Charnas B, Pasieczna-Patkowska S i in. (2020) Mechanochemical synthesis of nanophotocatalysts SiO₂/TiO₂/Fe₂O₃: their structural, thermal and photocatalytic properties. Applied Nanoscience, doi:10.1007/s13204-020-01462-3.
- Suryanarayana C (2001) Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science 46:5-32.
- Suryanarayana C, Al-Aqeeli N (2013) Mechanically alloyed nanocomposites. Progress in Materials Science 58: 383-502.
- Śmigiera E, Kijeński J (2007) Mechanochemiczne metody intensyfikacji reakcji chemicznych. Przemysł Chemiczny 86(4): 324-329.
- Walters GK, Estle TL (1961) Paramagnetic resonance of defects introduced near the surface of solids by mechanical damage. J. Appl. Phys 32: 1854-1858.
- Xiuying G, Dong X, Guanghong D i in. (2010) A review of mechanochemistry applications in waste management. Waste Management 30: 4-10.
- Yadav TP, Yadav RM, Singh DP (2012) Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. Nanoscience and Nanotechnology 2(3): 22-48.
- Zazhigalov VA, Wieczorek-Ciurowa K (2014) Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wandanowych. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków.
- Zhang DL (2004) Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling. Progress in Materials Science 49: 537-560.

7. Procesy mechanochemiczne w preparatyce materiałów o właściwościach fotokatalitycznych

Mechanochemical processes in the preparation of materials with photocatalytic properties

Kucio Karolina

Katedra Chromatografii, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Opiekun naukowy: dr hab. Barbara Charmas, prof. UMCS

Kucio Karolina: karolina.kucio@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa kluczowe: mechanochemia, degradacja fotokatalityczna, zielona chemia

Streszczenie

Powszechnym problemem są obecnie zanieczyszczenia wód spowodowane obecnością niebezpiecznych związków chemicznych. Stosowane dotychczas klasyczne metody oczyszczania powodują zwykle tylko przeniesienie zanieczyszczeń między fazami, jednak nie rozwiązuje to problemu utylizacji zanieczyszczeń i powstających w wyniku tych procesów produktów ubocznych. Rosnące zapotrzebowanie na czystą wodę i równoczesne zmniejszanie się jej zasobów, spowodowane gwałtownym rozwojem przemysłu, powoduje konieczność rozwoju nowych, praktycznych i ekonomicznie atrakcyjnych technologii umożliwiających racjonalne uzdatnianie wody. W związku z tym wzrosło zainteresowanie nowymi rozwiązaniami, które będą tańsze, zoptymalizują skuteczność procesów oczyszczania i degradacji szkodliwych substancji, a przy tym będą zgodne z zasadami „zielonej chemii”. Jedną z efektywnych metod usuwania zanieczyszczeń jest fotokataliza heterogeniczna. Umożliwia ona skuteczną degradację toksycznych związków organicznych zawartych między innymi w wodzie. Najczęściej w procesach fotokatalitycznych jako fotokatalizatory stosuje się półprzewodniki. Obecnie duże znaczenie odgrywają te materiały, które są aktywne w zakresie światła widzialnego (Vis). Istnieje wiele metod wytwarzania fotokatalizatorów. Jedną z nich jest mechanochemiczna synteza w młynach planetarnych, która w porównaniu do innych metod wytwarzania materiałów o właściwościach fotokatalitycznych cechuje się wysoką efektywnością energetyczną, prostotą wykonania, a dodatkowo jest przyjazna dla środowiska i nie powoduje powstawania szkodliwych produktów ubocznych.

1. Wstęp

W obecnych czasach coraz częściej borykamy się ze skutkami zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Intensywny rozwój przemysłu oraz postępujący konsumpcjonizm przyczyniają się do wytwarzania ogromnej ilości nowych, często szkodliwych odpadów. Główny problem stanowią zanieczyszczenia wód spowodowane między innymi obecnością barwników pochodzących z przemysłu spożywczego i tekstylnego. W celu usunięcia substancji barwnych ze ścieków stosuje się różne procesy oczyszczania: ultrafiltrację (Houas i in. 2001), degradację sonochemiczną i elektrochemiczną (Rafatullah i in. 2010; Kannan i Sundaram 2001) jak również procesy wytrącania i adsorpcji (Kannan i Sundaram 2001). W przypadku procesów adsorpcyjnych, najczęściej jako adsorbenty stosuje się węgle aktywne, tlenki nieorganiczne bądź materiały pochodzenia naturalnego (Kannan i Sundaram 2001). Charakteryzują się one relatywnie wysoką skutecznością w uzdatnianiu wody i ścieków. Pomimo tego, komercyjnie stosowane adsorbenty są materiałami stosunkowo drogimi i nie mogą być stosowane do usuwania każdego rodzaju zanieczyszczeń. W wyniku tego wzrasta zainteresowanie nowymi rozwiązaniami i technologiami, które będą znacznie tańsze, a przy tym będą charakteryzowały się wysoką skutecznością oczyszczania i degradacji szkodliwych substancji występujących w wodach, przy jednoczesnej eliminacji produktów ubocznych. Jednak wymaga to nowego podejścia, mającego na celu redukcję ilości stosowanych materiałów i wytwarzanych produktów przy jednoczesnym zminimalizowaniu lub wyeliminowaniu

rozprzestrzeniania się szkodliwych substancji w środowisku oraz maksymalnym wykorzystaniu zasobów odnawialnych. Założenia te doskonale wpisują się w nurt zasad „zielonej chemii”.

Termin „zielona chemia” został zaproponowany przez Paula Anastasa w 1998 roku (Anastas i Warner 1998). Koncepcja ta ma na celu projektowanie produktów i procesów chemicznych przy jednoczesnej redukcji lub całkowitej eliminacji zużycia oraz generowania niebezpiecznych substancji (Anastas i Warner 1998). Jednym z głównych podwodów wdrożenia zasad zielonej chemii były narastające problemy związane z zanieczyszczeniem środowiska oraz niedobór nieodnawialnych źródeł energii (Majewska i Białecka-Floriańczyk 2010). Nurt zaproponowany przez Anastasa opiera się na 12 kluczowych zasadach (Anastas i Warner 1998):

- lepiej zapobiegać powstawaniu odpadów, niż przetwarzać lub usuwać odpady już powstałe;
- metody syntezy powinny być projektowane tak, aby do końcowego produktu wprowadzić jak największą ilość materiałów początkowych;
- tam, gdzie jest to wykonalne, należy projektować takie procesy, w których stosuje się substancje o niewielkiej toksyczności dla ludzkiego zdrowia oraz środowiska naturalnego;
- produkty chemiczne powinny być projektowane w taki sposób, aby zachować skuteczność działania przy jednoczesnej redukcji toksyczności;
- stosowanie substancji pomocniczych (na przykład rozpuszczalników) powinno być niepotrzebne wszędzie tam, gdzie to możliwe i nieszkodliwe w przypadku użycia;
- metody syntezy należy prowadzić w temperaturze i ciśnieniu otoczenia;
- tam, gdzie jest to możliwe, stosowany surowiec powinien być odnawialny;
- w miarę możliwości należy unikać niepotrzebnej derywatywacji (stosowanie grup blokujących, ochronnych), która może stanowić źródło dodatkowych odpadów;
- odczynniki katalityczne są lepsze od stechiometrycznych reagentów;
- produkty chemiczne powinny być projektowane w taki sposób, aby po zużyciu nie pozostawały w środowisku i ulegały rozkładowi do nieszkodliwych produktów;
- metody analityczne należy dalej rozwijać, aby umożliwić monitorowanie i kontrolę w czasie rzeczywistym przed tworzeniem niebezpiecznych substancji;
- substancje oraz sposoby ich wykorzystania w procesie chemicznym, należy wybierać tak, aby zminimalizować możliwość wystąpienia wypadków chemicznych, m.in. wybuchów i pożarów (Anastas i Warner 1998).

2. Opis zagadnienia

W przypadku degradacji zanieczyszczeń zawartych w wodzie szczególna uwaga naukowców skupiona jest na procesach fotokatalitycznych, które umożliwiają całkowitą mineralizację związków organicznych do prostych związków nieorganicznych. Procesy te polegają na wprowadzeniu do zanieczyszczonej wody fotokatalizatora, na powierzchni którego dochodzi do adsorpcji i degradacji szkodliwych substancji. Obecnie opracowuje się nowe metody syntezy materiałów o właściwościach fotokatalitycznych. Szczególnie pożądane są materiały, których aktywacja zachodzi pod wpływem światła widzialnego (Vis). Zastosowanie tego typu fotokatalizatorów jest korzystne z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Jedną z metod preparatyki takich materiałów jest synteza mechanochemiczna, która wpisuje się w nurt zasad „zielonej chemii”.

Mechanochemia jest dziedziną chemii, która wykorzystuje energię mechaniczną do inicjowania chemicznych jak i fizykochemicznych zmian w materiałach, które są poddawane obróbce. Powstałe produkty posiadają wysoki stopień rozdrobnienia oraz

charakteryzują się zmodyfikowaną strukturą krystaliczną bądź nowym składem fazowym (Sikora 2015). Synteza mechanochemiczna polega na mieleniu ze sobą sypkich proszków w wysokoenergetycznych młynach planetarnych. Główne zalety metody to prostota wykonania, wysoka wydajność oraz brak powstawania szkodliwych produktów ubocznych. Jednakże największym atrybutem mechanochemii jest możliwość otrzymania produktów o lepszych właściwościach zarówno mechanicznych jak i fizykochemicznych. Wysokoenergetyczne mielenie jest uniwersalną metodą syntezy i aktywacji różnego typu substancji. Procesy mechanochemiczne

umożliwiają inicjowanie aktywności fotokatalitycznej materiałów półprzewodnikowych pod wpływem promieniowania o długości fali $\lambda > 400$ nm (Zaleska 2008). Związane jest to ze zwężeniem pasma wzbronionego półprzewodnika, w tym TiO_2 , między innymi poprzez wprowadzenie w jego strukturę domieszki. Jako domieszki stosuje się najczęściej metale przejściowe, niemetale lub jony metali alkalicznych (Ożóg 2015).

Celem pracy było przedstawienie możliwości wykorzystania procesów mechanochemicznych w kontekście preparatyki materiałów o właściwościach fotokatalitycznych, stosowanych do degradacji zanieczyszczeń zawartych w wodzie.

3. Przegląd literatury

Najczęściej stosowanym w badaniach fotokatalitycznych półprzewodnikiem jest TiO_2 , który występuje w trzech odmianach krystalicznych: anataz, rutyl i brukit. Aktywnymi fotokatalitycznymi fazami tlenku tytanu jest anataz i rutyl (Fujishima i in. 2000). Mechanochemiczna modyfikacja TiO_2 z użyciem planetarnego młyna kulowego powoduje zazwyczaj transformację struktury krystalicznej poddawanego obróbce materiału, a także umożliwia wprowadzenie w jego strukturę odpowiedniej domieszki. Działanie takie często powoduje zwężenie pasma wzbronionego półprzewodnika i w konsekwencji inicjuje jego aktywność w obszarze światła widzialnego (Vis).

Liu i współpracownicy (Liu i in. 2009) przygotowali dwie serie fotokatalizatorów TiO_2 domieszkowanych azotem o różnych stosunkach faz anatazu do rutylu. Źródło azotu stanowiła urotropina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Proces domieszkowania przeprowadzono w planetarnym młynie kulowym zarówno w atmosferze powietrza jak i gazowego NH_3 . Handlowy proszek TiO_2 (P-25) zmieszano z urotropiną (10% wag.) i dodano wodę destylowaną. Powstałą zawiesinę wysuszone w temperaturze 60°C . Mieszaninę TiO_2 i $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ umieszczono w stalowym naczynku ($V = 45\text{ml}$) planetarnego młyna kulowego (Fritsch, P-7). Jako medium mielące zastosowano 5 stalowych kulek o średnicy 15 mm. Mechanochemiczną obróbkę prowadzono z prędkością 700 obr/min stosując różne czasy mielenia (0,5; 1 i 2 godziny). Otrzymany proszek kilkakrotnie przemycano wodą destylowaną i kalcynowano przez 2 godziny w temperaturze 400°C w atmosferze powietrza (w celu usunięcia pozostałości organicznych). Próbkę mieloną w obecności powietrza oznaczono jako C-1 (0,5h), C-2 (1h) i C-3 (2h) natomiast w atmosferze NH_3 odpowiednio D-1 (0,5h), D-2 (1h) i D-3 (2h). Próbkę porównawczą stanowił czysty TiO_2 , który poddano modyfikacji w analogicznych warunkach, w atmosferze azotu: A-1 (0,5h), A-2 (1h) i A-3 (2h) oraz atmosferze NH_3 : B-1 (0,5h), B-2 (1h) i B-3 (2h). Aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów testowano w odniesieniu do wodnego roztworu Rodaminy B pod wpływem promieniowania UV i światła widzialnego ($\lambda > 420$ nm). Eksperymenty prowadzono stosując 100 mg otrzymanego fotokatalizatora i 100 ml roztworu Rodaminy B ($C_0 = 2 \times 10^{-5}$ M). Przed rozpoczęciem naświetlania stosowano półgodzinny etap adsorpcji barwnika na badanym materiale w ciemności. Stopień degradacji barwnika monitorowano przy użyciu spektrofotometru UV-Vis przy długości fali $\lambda > 554$ nm (Liu i in. 2009).

Badania struktury krystalicznej (XRD) wykazały, że w wyniku obróbki mechanochemicznej fazę anatazową czystego TiO_2 można przekształcić w rutyl. Dużą rolę odgrywa tutaj atmosfera mielenia. Przemiana fazowa TiO_2 jest znacznie opóźniona w gazowej atmosferze amoniaku w porównaniu do mielenia w powietrzu, gdzie dochodzi do całkowitej transformacji anatazu w rutyl po 2 godzinach mielenia. W przypadku mielenia w atmosferze NH_3 w próbce czystego TiO_2 pozostało jeszcze 20% anatazu. Proces przemiany fazowej TiO_2 z anatazu w rutyl jest zdeterminowany dominującą rolą oddziaływania cząsteczek NH_3 z nowo utworzoną powierzchnią tlenku tytanu. W przypadku materiałów domieszkowanych azotem, którego źródło stanowiła urotropina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) proces ewolucji struktury krystalicznej TiO_2 zachodził dosyć powolnie zarówno podczas mielenia w powietrzu jak i NH_3 . Dla przykładu, zawartość anatazu w próbkach A-2 i A-3 (niedomieszkowane) wynosiła odpowiednio 7 i 23%, podczas gdy wartości te w odniesieniu do próbek C-2 i C-3 (domieszkowane) oscylowały w granicach 59 oraz 69% (Liu i in. 2009).

Wyniki badań fotokatalitycznych wskazują, że próbki C-1, C-2 i C-3 ($\text{TiO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, powietrze) wykazują znacznie lepszą aktywność fotokatalityczną zarówno pod wpływem promieniowania UV jak i światła widzialnego w porównaniu do domieszkowanych próbek TiO_2 D-1, D-2 i D-3 mielonych w atmosferze gazowego amoniaku. Wskazuje to na fakt, iż próbki

domieszkowanego azotem TiO₂ z większą zawartością fazy rutyłowej (seria C) wykazują wyższą aktywność fotokatalityczną w porównaniu do materiałów o niższej zawartości rutylu (seria D). Materiał C-1, w którym rutyl stanowił 41%, wykazywał znacznie wyższą aktywność w fotodegradacji Rodaminy B w porównaniu do próbki D-1, w której obecne było 31% rutylu. Stałe kinetyczne procesu degradacji barwnika dla materiału C-1 w obecności promieniowania UV i światła widzialnego były odpowiednio 2,1 oraz 1,7 razy większe niż dla próbki D-1. W przypadku niedomieszkowanego TiO₂ zauważono odwrotną zależność. Aktywność fotokatalityczna czystego TiO₂ zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości rutylu (Liu i in. 2009).

Próbie syntezy efektywnego fotokatalizatora na bazie TiO₂ (P-25) domieszkowanego azotem podjęli również Kostova i in. (Kostova i in. 2018). Jako źródło domieszki zastosowano mocznik. Mechanochemiczną syntezę prowadzono przy użyciu wysokoenergetycznego młyna planetarnego Pulverisette 6 (Fritsch, Niemcy). Tlenek tytanu zmieszano z mocznikiem (5% wag.) i umieszczono w naczynku mielącym z dodatkiem wody destylowanej (1,2 ml). Mielenie prowadzono przez 30 minut z prędkością 550 obr/min w atmosferze argonu. Jako medium mielące zastosowano 21 kulek (o średnicy 10 mm) wykonanych z tlenku cyrkonu. Stosunek masy kulek mielących do proszku wynosił 40:1. W celu usunięcia pozostałości mocznika otrzymaną próbkę poddano godzinnej kalcynacji w powietrzu w temperaturze 400°C. Jako próbkę porównawczą zastosowano początkowy TiO₂ (P-25). Aktywność fotokatalityczną otrzymanego materiału sprawdzono w odniesieniu do wodnego roztworu Oranżu Metylowego (MO, C= 10 mg L⁻¹) w obecności światła widzialnego. Stopień degradacji barwnika monitorowano za pomocą pomiarów spektrofotometrycznych, rejestrując zmiany absorbancji przy długości fali $\lambda = 463$ nm. Próbkę naświetlanego roztworu pobierano w określonych odstępach czasu, po czym zwracano je do mieszaniny reakcyjnej w celu zachowania stałej objętości. Przed właściwym etapem fotokatalizy przeprowadzono etap adsorpcji bez obecności światła. Próbka domieszkowanego TiO₂ wykazywała adsorpcję barwnika na poziomie 3% natomiast wyjściowy TiO₂ 1%. Etap fotokatalizy prowadzono przez 120 minut. Obecność próbki porównawczej (wyjściowy TiO₂) w roztworze barwnika spowodowała 2% degradację MO. W przypadku próbki poddanej mechanochemicznemu domieszkowaniu azotem zaobserwowano degradację Oranżu Metylowego na poziomie 60%, a reakcja przebiegała zgodnie z modelem kinetycznym pseudo pierwszego rzędu. Dodatkowe badania XRD struktury krystalicznej próbek wykazały, że zawartość anatazu w próbce wyjściowej (P-25) wynosiła 82% natomiast rutylu 18%. Zaobserwowano, że mechanochemiczna synteza próbki domieszkowanej azotem spowodowała pewne przemiany fazowe. W tym przypadku zawartość fazy anatazowej wynosiła 70%, a rutyłowej 30% (Kostova i in. 2018).

Wang i współpracownicy (Wang i in. 2018) przeprowadzili próbę współdomieszkowania TiO₂ równocześnie krzemem i azotem. Na początku przygotowano próbki TiO₂ domieszkowane jedynie Si. Próbki miały różne stosunki wagowe Ti/Si, które wynosiły 0,999:0,001; 0,995:0,005; 0,99:0,01; 0,98:0,02 i 0,96:0,04. Próbki oznaczono odpowiednio jako: 0,1Si; 0,5Si; 1Si; 2Si oraz 4Si. Odpowiednie ilości TiO₂ i SiO₂ zmieszano ręcznie w moździerzu agatowym przez 20 min, a następnie poddano obróbce mechanochemicznej w wysokoenergetycznym młynie kulowym przez 6 h. Szybkość mielenia wynosiła 600 obr/min. W celu zbadania wpływu szybkości mielenia młyna kulowego, próbkę 2Si mielono z różną szybkością, tj.: 500, 600 i 800 obr/min. Próbki te oznaczono odpowiednio jako: H-500, H-600 oraz H-800. Niedomieszkowane (bez zawartości Si) próbki czystego anatazu TiO₂ oznaczono jako 0Si. Przygotowano je w tych samych warunkach z użyciem wysokoenergetycznego młyna kulowego. W celu wprowadzenia współdomieszki w postaci N, otrzymane proszki TiO₂ domieszkowane Si (0Si–4Si) przeniesiono do tygli wykonanych z Al₂O₃ i poddano kalcynacji w temperaturze 600°C przez 4 h w atmosferze przepływającej mieszaniny amoniak/N₂ (50%:50%). Po obróbce termicznej próbki ochłodzono do temperatury pokojowej i oznaczono odpowiednio: 0Si-N; 0,1Si-N; 0,5Si-N; 1Si-N; 2Si-N oraz 4Si-N. Dwie próbki o stosunku Ti/Si wynoszącym 0,98:0,02 przygotowano w ten sam sposób używając TiO₂, w którym jedyną fazą krystaliczną był rutyl. Próbki oznaczono odpowiednio: R-2Si, R-2SiN. Aktywność fotokatalityczna została zbadana na podstawie rozkładu barwnika Rodaminy B (RhB, C=10 mg L⁻¹) w obecności światła widzialnego. Przed rozpoczęciem naświetlania przeprowadzono 30 min etap adsorpcji. Jako źródło światła widzialnego wykorzystano lampę ksenonową 500 W. W stałych

odstępach czasu pobierano określone ilości roztworu, a następnie wirowano z szybkości 800 obr/min w celu pozbycia się cząstek katalizatora. Stężenie RhB wyznaczano za pomocą spektrofotometru UV-Vis. Dla porównania zmierzono również aktywność fotokatalityczną komercyjnie dostępnego TiO₂ (P-25) oraz czystego anatazu i rutyłu. Można zauważyć, że stopień adsorpcji barwnika w przypadku 0Si-N, R-2SiN oraz rutyłu był bardzo niski. Oznacza to, że faza rutylowa ma słabe właściwości adsorpcyjne. Z drugiej strony, zdolności adsorpcyjne próbek zawierających anataz (0,1Si-N, 4Si-N) oraz są zdecydowanie większe w porównaniu do fazy rutylowej i wzrastają wraz ze wzrostem zawartości Si w próbce. W próbkach o niskiej zawartości Si (0,1Si-N–1Si-N), które dodatkowo mają małą zawartość fazy rutylowej, zdolność adsorpcyjna wzrasta wraz ze wzrostem zawartości anatazu. Próbki 2Si-N oraz 4Si-N mają największą zdolność adsorpcyjną oraz najwyższą aktywność fotokatalityczną. Odnotowano niską aktywność fotokatalityczną próbek zawierających rutył (0Si-N, R-2SiN) i jak również czystego rutyłu, podczas gdy wszystkie próbki zawierające anataz przejawiały znacznie lepszą aktywność fotokatalityczną w ciągu badanego czasu ekspozycji. Umiarkowana aktywność fotokatalityczna próbki 0,1Si-N przypisywana jest współlistnieniu fazy rutylowej i anatazu. Właściwości fotokatalityczne próbki 1Si-N są lepsze niż próbki anatazu i P-25 z powodu jego współdomieszkowania Si oraz N. Przedstawione wyniki wskazują, że domieszkowanie TiO₂ krzemem oraz azotem poprawia aktywność fotokatalityczną próbek na bazie anatazu (Wang i in. 2018).

4. Podsumowanie

Mechanochemiczna synteza w wysokoenergetycznych młynach planetarnych jest prostą i efektywną metodą otrzymywania materiałów o różnych właściwościach, w tym fotokatalitycznych. Oprócz prostoty wykonania cechuje się również wysoką efektywnością energetyczną oraz nie powoduje powstawania toksycznych produktów ubocznych, w wyniku czego jest metodą ekologiczną. Fotokatalizatory syntezowane tą metodą charakteryzują się wysoką aktywnością degradacji w stosunku do zanieczyszczeń organicznych, w tym barwników.

5. Literatura

- Anastas PT, Warner JC (1998) Principles of green chemistry. Green chemistry: Theory and practice: 29-56.
- Fujishima A, Rao TN, Tryk DA (2000) Titanium dioxide photocatalysis. Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews 1(1): 1-21.
- Houas A, Lachheb H., Ksibi M i in. (2001) Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. Applied Catalysis B: Environmental 31(2): 145-157.
- Kannan N, Sundaram MM (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. Dyes and pigments 51(1): 25-40.
- Kostova NG, Fabian M, Dutkova E i in. (2018) Characterisation of mechanochemically synthesised N-doped TiO₂. Bulgarian Chemical Communications 50: 122-129.
- Liu G, Wang X, Chen Z i in. (2009) The role of crystal phase in determining photocatalytic activity of nitrogen doped TiO₂. Journal of Colloid and Interface Science 329(2): 331-338.
- Majewska E, Białecka-Floriańczyk E (2010) Zielona chemia w przemyśle spożywczym. Towarzystwo Chemii i Inżynierii Ekologicznej 15(1): 21-27.
- Ozóg S (2015) Fotokatalityczna degradacja herbicydów: nowe katalizatory na bazie TiO₂. Wiadomości Chemiczne 69(7-8).
- Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R i in (2010) Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. Journal of hazardous materials 177(1-3): 70-80.
- Sikora T (2015) Mechanochemiczne wytwarzanie proszków ceramicznych i ceramiczno metalicznych dla wybranych kompozytowych materiałów inżynierskich. Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków.
- Wang P, Qi C, Wen P i in. (2018) Synthesis of Si, N co-doped nano-sized TiO₂ with high thermal stability and photocatalytic activity by mechanochemical method. Nanomaterials 8(5): 294.
- Zaleska A (2008) Doped-TiO₂: A review. Recent patents on engineering 2(3): 157-164.

8. Jonożele syntezowane metodą fotopolimeryzacji tiol/en/akrylan

Ionogels synthesized by thiol/ene/acrylate photopolymerization

Lewandowska Aneta, Marcinkowska Agnieszka, Gajewski Piotr, Piotr Patelski

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska

Agnieszka Marcinkowska: agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl

Aneta Lewandowska: aneta.b.lewandowska@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: akrylany, przewodnictwo jonowe, ciecze jonowe, właściwości mechaniczne

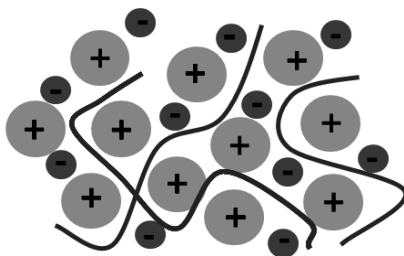
Streszczenie

Jonożele to nowoczesne hybrydowe materiały, w których ciecz jonowa jest immobilizowana w matrycy polimerowej. Posiadają one integralność mechaniczną ciała stałego przy jednoczesnym zachowaniu właściwości cieczy jonowych. Celem niniejszej pracy była synteza oraz modyfikacja struktury jonożeli komercyjnie dostępnymi akrylanami.

1. Wstęp

Ciecze jonowe (ILs) definiowane są jako jonowe związki chemiczne, zbudowane z organicznego kationu i nieorganicznego lub organicznego anionu, o temperaturze topnienia poniżej 100°C (Pernak 2000). ILs charakteryzują się unikalnymi właściwościami takimi jak: wysokie przewodnictwo jonowe, duża stabilność termiczna i elektrochemiczna, brak lotności. Ważną grupę stanowią związki, których temperatura topnienia jest niższa niż 25°C, określane są one jako niskotemperaturowe ciecze jonowe (RTIL ang. room temperature ionic liquids). Jak wspomniano na początku, ciecze jonowe charakteryzują się wieloma unikatowymi właściwościami fizykochemicznymi. Uzależnione są one głównie od rodzaju kationu oraz anionu wchodzących w skład cieczy jonowej (Wasserscheid i Wetton 2008; Earle i Seddon 2000). W porównaniu do rozpuszczalników organicznych, ciecze jonowe posiadają znacznie wyższą przewodność elektrolityczną. W temperaturze pokojowej imidazoliowe ciecze jonowe mogą osiągać wartość przewodnictwa do 9 mS/cm (Zech i in. 2010; Stoppa i in. 2010).

Wiele praktycznych zastosowań wymaga immobilizowania cieczy jonowych w stałej matrycy. Materiały takie nazywane są jonożelami. Są to związki powstałe w wyniku połączenia cieczy jonowej oraz matrycy, która może mieć charakter organiczny, nieorganiczny bądź organicznie-nieorganiczny (Rys.1). Istotne jest, aby utworzenie takiego połączenia wiązało się z zachowaniem unikalnych właściwości obu składników. Ciecz jonowa stabilizowana jest w sieci utworzonej przez matrycę. Przestrzenna stabilność ILs wynika z wzajemnego przenikania się fazy stałej i ciekłej (Bideau i in. 2011; Singh i in. 2014). Zawartość matrycy w jonożelach waha się od 2% w przypadku matryc krzemionkowych – do 90%, gdy matrycą jest polimer (Néouze i in. 2006).



Rys. 1. Budowa jonożelu.

Jonożele mogą być stosowane jako żelowe elektrolity polimerowe (GPE), kondensatory z podwójną warstwą elektrolityczną, baterie litowo-jonowe. Materiały, które zbudowane są z matrycy

polimerowej i cieczy jonowej, łączą ze sobą dobre przewodnictwo jonowe cieczy i wytrzymałość mechaniczną pochodzącą od polimeru. Połączenie to jest głównie wykorzystywane w urządzeniach elektrochemicznych. (Stępnia i Andrzejewska 2009; Andrzejewska i in. 2017). Jedną z metod otrzymywania jonożeli jest fotopolimeryzacja układu matryca/ciecz jonowa (Fouassier 1995). Szczególnie interesujące jako prekursor matrycy okazały się układy tiol-en, charakteryzujące się dużą szybkością reakcji oraz brakiem wrażliwości na inhibicję tlenową (Uygun 2010 i in.; Hoyle i in. 2004). Odmianą zaletą polimeryzacji z zastosowaniem monomerów tiol-en jest bardzo duża różnorodność substratów mogących wziąć udział w reakcji. Pozwala to tak dobrać substraty, aby otrzymać produkt o pożądanym właściwościach (Chiou i Khan 1997; Wutticharoenwong i Soucek 2008).

W celu poprawy właściwości mechanicznych jonożeli otrzymywanych metodą fotopolimeryzacji tiol-en, polepszenia odporności materiału na przebicie oraz zwiększenia elastyczności, jonożele zostały zmodyfikowane akrylanami. Duża dostępność związków akrylowych o różnorodnych właściwościach, zdolnych do reakcji polimeryzacji tiol-en, daje olbrzymi potencjał otrzymania materiałów tiol-en o odpowiednio zaprojektowanych właściwościach (Kasprzak 2009, Lee i in. 2007).

2. Materiały i metody

2.1 Synteza jonożeli

Syntezę jonożeli prowadzono metodą fotopolimeryzacji tiol-en w obecności imidazoliowej cieczy jonowej. Jako monomery zastosowano wielofunkcyjne tiole: tetrakis(3-merkaptopropionian) pentaerytrytolu (T4) oraz tetrakis(3-merkaptomaślan)pentaerytrytolu (T4.2°). Do badań użyto trójfunkcyjny en 1,3,5-triallilo-1,3,5-triazyno-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trion (A3). Jako modyfikatory matrycy zastosowano akrylany: triakrylan trimetylopropanu (TMPTA) zawierający trzy grupy akrylowe, oraz komercyjną żywicę akrylową (A2) o lepkości wynoszącej 5700-8300 η (Pa s), posiadającą dwie grupy funkcyjne, dostarczoną przez Allnex. Jako ciecz jonową zastosowano bis(trifluorometylosulfono)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (EMImNTf₂). 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA) użyto jako fotoinicjator. Zastosowane odczynniki zostały dostarczone przez Sigma Aldrich.

W pierwszym etapie syntezy mieszano wszystkie składniki kompozycji przy użyciu wyrząsarki laboratoryjnej w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Stosunek molowy grup funkcyjnych C=C do SH wynosił 1:1, natomiast stosunek molowy TMPTA do A3 w modyfikowanych jonożelach wynosił 0,3 do 0,7, a zawartość żywicy akrylowej wynosiła 50% w przeliczeniu na masę matrycy. Ciecz jonową zastosowano w ilości 70% mas. w odniesieniu do całej kompozycji fotoutwardzalnej, a zawartość fotoinicjatora wynosiła 0,2% mas. w przeliczeniu na masę całego układu. W następnym etapie jednorodną kompozycję fotoutwardzającą wylano do szklanej formy o grubości 300 μ m i polimeryzowano przez 10 minut w lampie UV o mocy 36 W, emitującej światło o długości fali 365 nm. Z otrzymanego arkusza jonożelu wycięto próbki o określonej średnicy do dalszych badań.

2.2 Pomiar przewodnictwa

W celu zbadania przewodnictwa z otrzymanych arkuszy jonożeli wycięto próbki o średnicy 12 mm, powierzchni 1,13 cm² oraz znanej grubości. Prowadzono pomiar oporu całkowitego (p) metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Obliczenia przewodnictwa jonowego jonożeli (σ) wykonano na podstawie wzoru:

$$\sigma = \frac{1}{A} \sigma_s \quad (1)$$

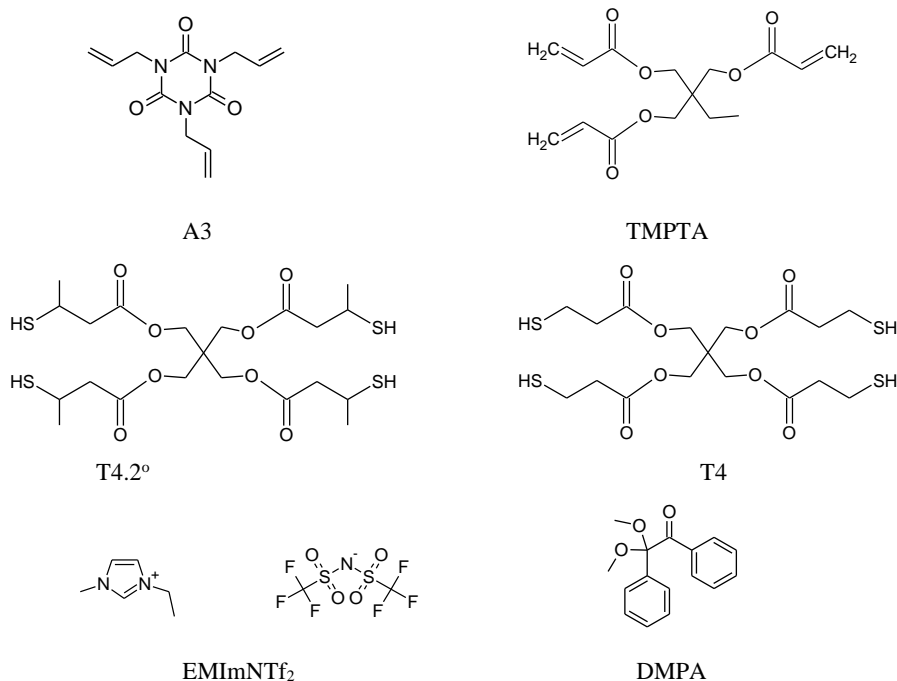
gdzie:

σ - przewodnictwo jonowe jonożelu, S cm⁻¹,

l - grubość badanego jonożelu, cm,

A - powierzchnia elektrody pracującej, cm²,

σ_s - przewodność objętościowa badanego jonożelu, S.



Rys. 2. Wzory związków stosowanych do badań.

Obliczenie przewodności względnej jonożeli ($\sigma_{wzgl.}$) przeprowadzono na podstawie zależności:

$$\sigma_{wzgl} = \frac{\sigma}{\sigma_{IL}} 100\% \quad (2)$$

gdzie:

$\sigma_{wzgl.}$ - przewodnictwo względne jonożelu, %,

σ - przewodnictwo jonowe jonożelu, $S \text{ cm}^{-1}$,

σ_{IL} - przewodnictwo jonowe IL, $S \text{ cm}^{-1}$.

2.3 Badanie wytrzymałości na przebicie jonożeli

W celu scharakteryzowania właściwości mechanicznych otrzymanych jonożeli przeprowadzono badanie wytrzymałości materiału na przebicie. Pomiary wykonano za pomocą analizatora tekstury Brookfield CT3 Texture Analyzer firmy Amtek Brookfield. Z otrzymanych jonożeli wycięto próbki o średnicy 16 mm, które poddano badaniu wytrzymałości na przebicie. W trakcie pomiaru rejestrowano obciążenie oraz przemieszczenie sondy pomiarowej do momentu przebicia badanej próbki. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartość maksymalnego obciążenia F_{max} , N oraz wydłużenia przy przebiciu ϵ , mm.

2.4 Badanie stopnia zamglenia

Otrzymane jonozele poddawano badaniu określającego stopień zamglenia. Do badań zastosowano aparat HazeMeter model HM-150 firmy Murakami Color Research Laboratory. Aparat ten jest przeznaczony do pomiaru przepuszczalności świetlnej, rozproszenia i zamglenia. Na potrzeby prowadzonych badań, w celu określenia stopnia separacji fazowej przyjęto następujące założenia:

H=0% - brak zamglenia, próbka przezroczysta, brak separacji fazowej,

H=100% - całkowite zamglenie, próbka nieprzezroczysta, całkowita separacja fazowa.

2.5 Badanie oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych

Badania oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych w otrzymanych jonożelach prowadzono metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) techniką osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR). Analizowano przesunięcia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego w otrzymanych jonożelach w stosunku do położenia pasm absorpcji wyjściowej cieczy jonowej.

3. Wyniki i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano modyfikowane jonożele różniące się budową matrycy polimerowej. Zsyntetyzowano układy zawierające tiol T4 charakteryzujący się obecnością pierwszorzędowych grup -SH oraz tiol T4.2° posiadający w strukturze drugorzędowe grupy -SH. Otrzymano jonożele o matrycach zbudowanych z monomerów (A3+T4) oraz (A3+T4.2°), które następnie zmodyfikowano przez dodatek akrylanów. Zastosowanie tioli o różnej budowie wpłynęło na właściwości zarówno mechaniczne jak i przewodzące otrzymanych jonożeli. Jest to skutek szeregu czynników takich jak oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe pomiędzy składnikami układu matryca/ciecz jonowa, a także separacji faz zachodzącej podczas reakcji fotopolimeryzacji.

3.1 Przewodnictwo

Wartości przewodnictwa σ oraz σ_{wzgl} , dla otrzymanych jonożeli zawierających 70% cieczy jonowej (EMImNTf₂) przedstawiono w (Tab.1). Przewodnictwo jonowe EMImNTf₂ wynosi 9,1 mS cm⁻¹.

Tab. 1. Wartości przewodnictwa σ oraz σ_{wzgl} jonożeli zawierających 70% mas. EMImNTf₂.

Skład matrycy	σ , mS cm ⁻¹	σ_{wzgl} , %
poli(A3+T4)	4,5	49
poli(A3+T4+TMPTA+A2)	4,4	48
poli(A3+T4.2°)	3,2	35
poli(A3+T4.2°+TMPTA+A2)	2,3	26

3.2 Badania zamglenia

Dla jonożeli wyznaczono parametr H określający stopień zamglenia, będący jednocześnie miarą stopnia separacji faz otrzymanych materiałów. Dla układów zawierających w matrycy tiol T4 obserwuje się prawie całkowitą separację faz, H=97%. Natomiast w przypadku tiolu T4.2° stopień separacji faz jest znacznie mniejszy i dla jonożelu niemodyfikowanego wynosi 30%, a dodatek modyfikatora zawierającego grupy akrylowe powoduje spadek zamglenia, H=25%.

Separacja faz w znaczący sposób wpływa na wartości przewodnictwa. Obserwuje się zależność spadku przewodnictwa jonowego wraz ze spadkiem stopnia separacji faz (zwiększeniem kompatybilności pomiędzy składnikami jonożelu). Związane jest to z oddziaływaniami pomiędzy cieczą jonową a matrycą polimerową. Separacja faz świadczy o braku oddziaływań pomiędzy matrycą a elektrolitem, dzięki czemu dyfuzja jonów jest łatwiejsza, co skutkuje większym przewodnictwem. Na (Rys.3) przedstawiono jonożele o różnym stopniu separacji faz.



Rys. 3. Stopień separacji faz dla jonożeli o stopniu zamglenia: a) H=25%, b) H=30%, c) H=97%.

3.3 Badanie wytrzymałości na przebicie

W Tab.2 przedstawiono wartości maksymalnego obciążenia F, N oraz wydłużenia przy przebicciu ϵ, mm dla otrzymanych jonożeli zawierających 70% EMImNTf₂.

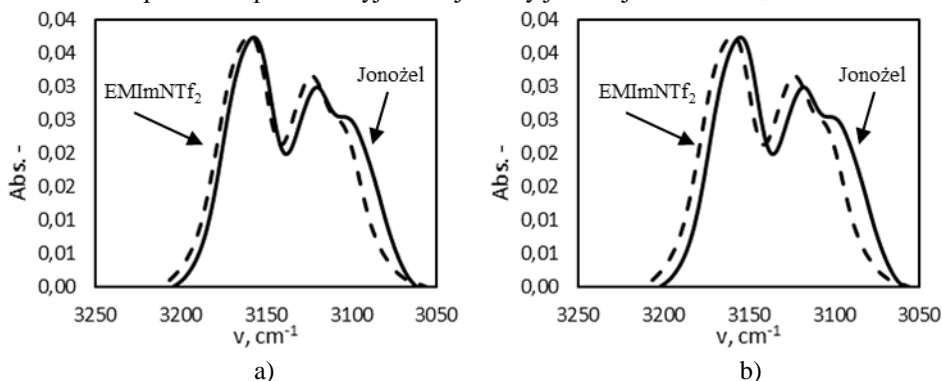
Tab. 2. Wartości maksymalnego obciążenia F, N oraz wydłużenia przy przebicciu ϵ, mm jonożeli zawierających 70% mas. EMImNTf₂.

Skład matrycy	F, N	ϵ, mm
poli(A3+T4)	18,8	3,2
poli(A3+T4+TMPTA+A2)	44,5	5,1
poli(A3+T4.2°)	19,5	4,0
poli(A3+T4.2°+TMPTA+A2)	34,6	4,4

Można zauważyć znaczący wpływ użytego modyfikatora na poprawę właściwości mechanicznych zarówno dla jonożeli, z matrycą na bazie tiolu pierwszo- jak i drugo-rzędowego. Dodatek akrylanów zwiększył znacząco odporność jonożeli na przebicie. Modyfikowane jonożele są również bardziej elastyczne w porównaniu do niemodyfikowanych.

3.4 Oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe

Na widmach jonożeli wykonanych w podczerwieni FTIR-ATR obserwowano zmiany położenia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego cieczy jonowej w stosunku do czystej IL. Występowało przesunięcie w kierunku niższych częstotliwości dla materiałów posiadających niewielką separację faz. Wskazuje to na występowanie oddziaływań wodorowych między atomami wodoru pierścienia imidazoliowego a grupami karbonyłowymi obecnymi w matrycy polimerowej. Dla jonożeli posiadających prawie całkowitą separację faz nie obserwowano zmian położenia pasm absorpcji. Na (Rys. 4) przedstawiono zmiany położenia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego cieczy jonowej dla jonożeli o różnej separacji faz w odniesieniu do położenia pasm w wyjściowej cieczy jonowej EMImNTf₂.



Rys. 4. Zmiany położenia pasm absorpcji pochodzących od pierścienia imidazoliowego w otrzymanych jonożelach: a) jonożel z całkowitą separacją faz, b) jonożel z niewielką separacją faz - opalizujący.

4. Wnioski

Zastosowany związek modyfikujący zawierający wiązania akrylowe wpływa na poprawę właściwości mechanicznych jonożeli. Wszystkie otrzymane materiały posiadają przewodnictwo powyżej 1 mS cm^{-1} , dlatego mogą znaleźć zastosowanie jako żelowe elektrolity polimerowe w kondensatorach elektrochemicznych. Budowa matrycy polimerowej w istotny sposób wpłynęła na wartości przewodnictwa otrzymanych materiałów. Jonożele zawierające w matrycy tiol T4 posiadają większe wartości przewodnictwa. Wynika to w dużej mierze z braku oddziaływań pomiędzy matrycą

a cieczą jonową, co ułatwia dyfuzję jonów w jonożelu. Materiały te charakteryzują się większą separacją faz w porównaniu do jonożeli syntezowanych z zastosowaniem tiolu T4.2°.

5. Finansowanie

Praca realizowana w ramach projektu nr 2017/27/B/ST8/00762 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

6. Literatura

- Andrzejewska E, Marcinkowska A, Zgrzeba A (2017) Ionogels – materials containing immobilized ionic liquids. *Polimery* 62: 344-352.
- Bideau JL, Viaub L, Vioux A (2011) Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev* 40: 907–925.
- Chiou BS, Khan SA (1997) Real-Time FTIR and in Situ Rheological Studies on the UV Curing Kinetics of Thiol-ene Polymers, *Macromolecules* 30: 7322-7328.
- Earle MJ, Seddon KR (2000) Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure Appl. Chem.* 7: 1391–1398.
- Fouassier JP (1995) Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring. Monachium, Hanser Publishers.
- Hoyle E, Lee TY, Roper T (2004) Thiol–Enes: Chemistry of the Past with Promise for the Future. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 42: 5301-5338.
- Kasprzak SE, Martin B, Raj T et al. (2009) Synthesis and thermomechanical behavior of (qua)ternary thiol-ene(/acrylate) copolymers, *Polymer* 50: 5549-6668.
- Lee TY, Smith Z, Reddy SK et al. (2007) Thiol–Allyl Ether–Methacrylate Ternary Systems. Polymerization Mechanism. *Macromolecules* 40: 1466-1472.
- Néouze MA, Bideau J, Gaveau PS, et al. (2006) Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. *Chemistry of Materials* 18: 3931-3936.
- Pernak J (2000) Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne. *Przem. Chem.* 79(5): 150-153.
- Singh MP, Singh RK, Chandra S (2014) Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications, *Progress in Materials Science* 64:73-120.
- Stepniak I, Andrzejewska E (2009) Highly conductive ionic liquid based ternary polymer electrolytes obtained by in situ photopolymerization. *Electrochem. Acta* 54: 5660–5665.
- Stoppa A, Zech O, Kunz W et al. (2010) The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (–35 to 195) °C. A. Variation of Cation's Alkyl Chain. *J. Chem. Eng. Data* 55(5): 1768–1773.
- Uygun M, Tasdelen MA, Yagci Y (2010) Influence of Type of Initiation on Thiol–Ene“Click” Chemistry. *Macromolecules* 211: 103-110.
- Wasserscheid P, Welton T (2008) *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Wutticharoenwong K, Soucek MD (2008) Influence of the Thiol Structure on the Kinetics. *Macromolecules* 293: 45-56.
- Zech E, Stoppa A, Buchner R et al. (2010) The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion, *J. Chem. Eng. Data* 55(5): 1774–1778.

9. Hydrożelowe elektrolity polimerowe z matrycą polimetakrylową

Hydrogel-polymer electrolytes with a polymethacrylate matrix

Lewandowska Aneta, Marcinkowska Agnieszka, Gajewski Piotr, Sandra Kusztal,
Grzegorz Przesławski

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów
Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska

Agnieszka Marcinkowska: agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl

Aneta Lewandowska: aneta.b.lewandowska@doctorate.put.poznan.pl

Słowa kluczowe: fotopolimeryzacja, kondensatory elektrochemiczne, chłonność, przewodnictwo

Streszczenie

Hydrożele to usieciowane hydrofilowe polimery zdolne do pochłaniania dużej ilości wody przy jednoczesnym zachowaniu stabilnego kształtu, a także dobrych właściwości mechanicznych. Dzięki takim właściwościom mogą znaleźć zastosowanie jako hydrożelowe elektrolity polimerowe (HPE) w kondensatorach elektrochemicznych. W pracy przeprowadzono badania chłonności hydrożeli w wodzie oraz siarczenie litu, a także badania przewodnictwa, które pozwoliły na zbudowanie kondensatora i przeprowadzenie charakterystyki elektrochemicznej.

1. Wstęp

Hydrożele to nierozpuszczalne w wodzie, usieciowane materiały polimerowe o właściwościach hydrofilowych, zdolne do pochłaniania wody w ilości od kilku do kilkuset procent ich suchej masy (Caló i Khurtoryanskiy 2015; Hoffman 2012; Meshram i in. 2017). Matryca polimerowa tworzy sieć, w której uwięziona między łańcuchami makrocząsteczek jest woda. Otrzymuje się je w wyniku sieciowania polimerów liniowych lub w reakcji polimeryzacji, gdzie przynajmniej jeden monomer ma zdolności sieciujące. Polimeryzację można inicjować fotochemicznie, co prowadzi do szybkiej przemiany ciekłej kompozycji w usieciowany polimer w czasie kilku do kilkunastu minut (Marcinkowska i in. 2019).

Dzięki takim właściwościom jak: zdolność do pochłaniania bardzo dużej ilości wody, elastyczność, duża szybkość chłonięcia płynu w odwracalny sposób, odporność chemiczna, odporność termiczna, wysoka odporność mechaniczna oraz zdolność przyjmowania dowolnego kształtu, hydrożele znajdują szerokie zastosowanie w farmacji w systemach dostarczania leków, w zastosowaniach biomedycznych jako soczewki, jako matryce w inżynierii tkankowej, czy jako hydrożelowe elektrolity polimerowe w kondensatorach elektrochemicznych (Tyliczszak i Pielichowski 2007; Choi i in. 2012; Laheäär 2015).

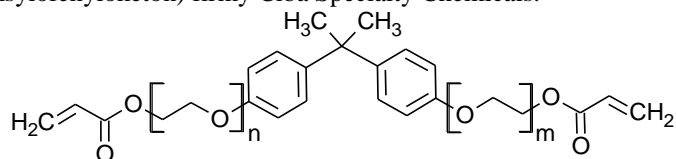
Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się niskim oporem wewnętrznym i zdolne są do gromadzenia energii o dużej mocy. Zbudowane są z dwóch elektrod oddzielonych separatorem i elektrolitu. Działanie kondensatorów elektrochemicznych opiera się na ładowaniu i wyładowaniu podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda-elektrolit, powstającej po przyłożeniu napięcia do elektrod (Guerrero i in. 2009; Lisowska-Olesiak i in. 2010; Slesiński 2018). Kondensatory, dzięki możliwości dostarczenia dużej mocy w krótkim czasie znalazły zastosowanie w elektronice, przemyśle motoryzacyjnym, militarnym, czy medycynie (Kötz i Carlen 2000; Schneuwly and Gallay 2000).

2. Materiały i metody

2.1 Synteza hydrożeli

Syntezę hydrożeli prowadzono metodą fotopolimeryzacji w metanolu. Jako monomer zastosowano kwas akrylowy (AA), a czynniki sieciujące diakrylany etoksylovanego bisfenolu A różniące się długością łańcucha etoksylovanego, w których stosunek tlenu etylenu (EO) do fenolu

wynosi: 1.5 (bisAEA1.5), 2 (bisAEA2) oraz 4 (bisAEA4). Zastosowano fotoinicjator Irgacure 184 (1-hydroksy-cykloheksylofenyloketon) firmy Ciba Specjalty Chemicals.



Rys. 3. Wzór diakrylanu etoksylogowanego bisfenolu A.

Pierwszy etap badań polegał na zsyntezowaniu hydrożeli. Przygotowano trzy układy zawierające 70% mas. metanolu oraz 30% mas. monomerów (AA + bisAEA), przy czym związek sieciujący stosowano w ilości 4% mol. względem AA. Fotoinicjator stanowił 1% masy monomerów. Fotopolimeryzację prowadzono przez 10 minut w lampie UV o mocy 36 W, emitującej światło o długości fali 365 nm.

2.2 Badanie chłonności wody oraz roztworu siarczanu litu

Otrzymane hydrożele suszono w suszarce w temperaturze 60°C przez 24h, a następnie zważone próbki umieszczano w 25 ml wody lub siarczanu litu. Przez kolejne trzy godziny ważono próbki w odstępach co 30 minut, a po upływie 24 h czterokrotnie ważono próbki w odstępach co 30 minut, do ustalenia się stanu równowagi.

Chłonność obliczono ze wzoru:

$$C = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100\% \quad (1)$$

gdzie:

c – chłonność, %,

m_1 – masa próbki w trakcie badania, g ,

m_2 – masa wysuszonej próbki, g .

2.3 Badanie zależności chłonności roztworu siarczanu litu od pH środowiska

Próbki wykorzystane w badaniu chłonności w siarczanie litu umieszczono w wspólnym roztworze i zobojętniano roztworem wodorotlenku litu. Roztwór LiOH o stężeniu 1 mol l⁻¹ dodawano w ilości 2 ml co 48 h w celu ustalenia się stałej masy. Pozwoliło to na wyznaczenie zależności c od pH roztworu. Pierwsza zmierzona wartość pH jest to wartość jaka ustaliła się po etapie badania chłonności siarczanu litu, przed dodaniem wodorotlenku.

2.4 Pomiar przewodnictwa

Do pomiaru przewodnictwa wykorzystano hydrożele poddawane badaniu zależności chłonności od pH roztworu, dla pH wynoszącego około 7. Próbki o średnicy 12 mm, powierzchni 1,13 cm² i znanej grubości poddano pomiarowi oporu całkowitego (ρ) metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Obliczenia wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w (Marcinkowska i in. 2019). Wyznaczono dodatkowo przewodnictwo względne σ_{wzgl} , tj. przewodnictwo hydrożelu w odniesieniu do przewodnictwa czystego elektrolitu.

2.5 Przygotowanie elektrod oraz hydrożelu wykorzystywanego w kondensatorze

Do przygotowania hydrożelowego elektrolitu polimerowego (HPE) wybrano układ zawierający bisAEA4. Membranę o grubości 200 μ m zobojętniono (pH=7) w 1M roztworze siarczanu litu i wykorzystano w kondensatorze. Elektrody węglowe przygotowano przez zmieszanie w wodzie węgla aktywnego YP-80F (Kuraray) w ilości 90% mas., sadzy C65 (Imerys) w ilości 5% mas. i 5% mas. PTFE (60% wodna zawiesina, Sigma-Aldrich) jako spoiwa. Po wymieszaniu rozpuszczalnik odparowano i przygotowano elektrody przez walcowanie. Materiał elektrody poddano kalandrowaniu, aby uzyskać średnią grubość 180 \pm 15 μ m. Elektrody o średnicy 12 mm i masie wynoszącej około 18 mg naklejono na kolektor prądowy za pomocą kleju przewodzącego (elektroda Acheson PF-407C, Henkel).

2.6 Metody badawcze wykorzystane do charakterystyki elektrochemicznej.

Właściwości kondensatora elektrochemicznego z zastosowanym hydrożelowym elektrolitem polimerowym przebadano w układzie dwuelektrodowym typu Swagelok® z wykorzystaniem następujących metod (bigalwanostat/bipotencjostat SP-300, BioLogic):

Metoda voltamperometrii cyklicznej (CV)

Pomiary prowadzono w zakresie różnicy potencjału wynoszącej 1 V, stosując zmienne szybkości skanowania: 5, 10, 20, 50, 100 oraz 200 mV s⁻¹. Następnie zastosowano stałą szybkość skanowania: 5 mV s⁻¹, a zmienną różnicę potencjału w zakresie od 1 do 1,5 V.

Metoda galwanostatycznego ładowania/rozładowania

Kondensator ładowano do napięcia wynoszącego 1 V, a następnie rozładowywano do 0 V przy zadanych stałych natężeniach prądu wynoszących: 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4 oraz 5 A g⁻¹.

Metoda ładowania/rozładowania przy stałej mocy

Metoda ładowania/rozładowania przy stałej mocy jest symulacją rzeczywistej pracy kondensatora elektrochemicznego, ponieważ nie dochodzi wtedy do jego całkowitego rozładowania. Wiąże się to z faktem, że około 75% energii zgromadzone jest w przedziale napięcia $\frac{1}{2} E_{\max} - E_{\max}$ (Ślesiński 2018). Pomiar metodą ładowania/rozładowania przy stałej mocy wykonano w zakresie napięcia 0,75 – 1,5 V, natomiast moc zmieniana była w zakresie od około 25 do około 3000 W kg⁻¹.

Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykonano w zakresie częstotliwości 1 mHz – 100 kHz (amplituda 5 mV). Dla każdej częstotliwości uśredniono 5 pomiarów.

Obliczenia pojemności kondensatora otrzymane na poszczególnych etapach badań wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w publikacji (Laheäär i in. 2015).

3. Wyniki i dyskusja

3.1 Chłonność wody oraz roztworu siarczanu litu

Zależność chłonności wody oraz roztworu siarczanu litu od czasu

Hydrożele z bisAEA1.5 oraz bisAEA2 wykazują podobną chłonność wody na poziomie 75% oraz siarczanu litu na poziomie 59%. Układ z bisAEA4 charakteryzuje się chłonnością wody wynoszącą ok. 58% i siarczanu litu – 53%. Po upływie 24h ustala się stan równowagi. Próbkki wykazują podobną wytrzymałość mechaniczną, zachowując pierwotny kształt.

Zależność chłonności roztworu siarczanu litu od pH środowiska

Chłonność hydrożeli (*c*) zależy również od pH roztworu, ze względu na obecność grup kwasowych AA w strukturze polimeru. Wyniki przedstawione w (Tab. 1) pokazują, że do momentu zobojętnienia próbki (pH=7) chłonność hydrożelu wzrasta ze wzrostem pH. Dalszy wzrost pH właściwie nie wpływa na chłonność. Wszystkie układy osiągnęły maksymalną chłonność wynoszącą ok. 500%, przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych.

Tab. 1. Zależność chłonności roztworu siarczanu litu przez hydrożele od pH środowiska.

pH	c, %		
	bisAEA 1.5	bisAEA 2	bisAEA 4
3.2	59	59	53
4.0	183	184	167
4.5	273	255	316
5.3	400	366	434
7.2	486	490	512
8.9	490	527	545

3.2 Przewodnictwo

Wartości przewodnictwa σ uzyskane podczas badania przedstawiono w (Tab. 2). Największą wartość $\sigma_{wzgl} = 58\%$ uzyskał hydrożel sieciowany bisAEA4, a najmniejszą bisAEA1.5, tj. $\sigma_{wzgl} = 51\%$. Niewielka różnica wynika z rodzaju zastosowanego związku sieciującego. Wartość przewodnictwa σ wzrasta wraz ze wzrostem chłonności roztworu siarczanu litu, która zależy od ilości grup oksyetylenowych w łańcuchu związku sieciującego.

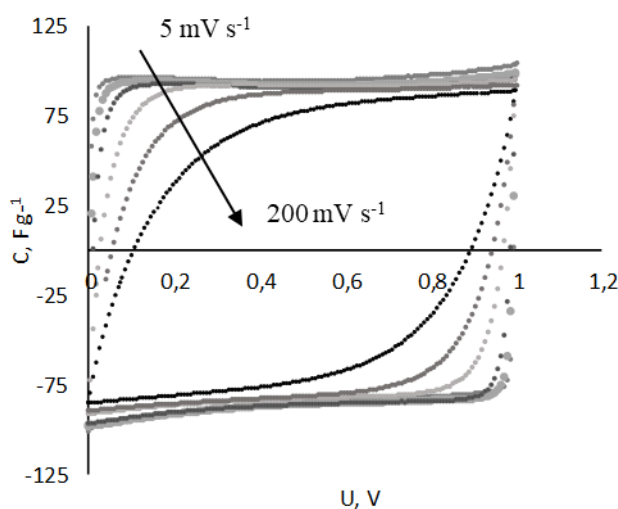
Tab. 2. Wartości chłonności i przewodnictwa badanych hydrożeli.

Układ z:	c, %	σ , mS cm ⁻¹	σ_{wzgl} , %
bisAEA 1.5	486 ± 29	42,2 ± 1,7	51
bisAEA 2	490 ± 10	46,4 ± 1,9	56
bisAEA 4	512 ± 29	48,3 ± 1,9	58

Układ z bisAEA4 charakteryzował się największą wartością σ , a także zachował odpowiednie właściwości mechaniczne, dlatego został wybrany do przebadania w kondensatorze jako hydrożelowy elektrolit polimerowy. Dla wybranego układu zsyntezowano membranę o grubości około 165 μm .

3.3 Woltamperometria cykliczna (CV)

Szybkość skanowania wpływa na pracę kondensatora, co przedstawia woltamperogram pokazany na (Rys. 2).



Rys. 2. Zależność pojemności od napięcia dla różnych szybkości skanowania. Pojemność przeliczona na masę węgla aktywnego w jednej elektrodzie.

Przy zastosowaniu szybkości skanowania 5, 10 i 20 mV s^{-1} kształt woltamperogramów zbliżony jest do prostokąta, co świadczy o braku reakcji elektrochemicznych, a także dobrej odwracalności procesu. Zastosowanie większych szybkości skanowania powoduje niecałkowite naładowanie kondensatora. Wartości C_w przy danej szybkości skanowania przedstawiono w Tab. 3.

Wzrost szybkości skanowania w zakresie 5 – 20 mV s^{-1} nie powoduje znacznego spadku wartości pojemności, która wynosi ok. 86 F g^{-1} . Dalsze zwiększanie szybkości skanowania do wartości 200 mV s^{-1} powoduje spadek pojemności kondensatora o ok. 30%.

Pojemność kondensatora przy danym napięciu przedstawiono w (Tab. 4) Jak można zauważyć, zwiększenie napięcia od 1 V do 1,5 V, przy stałej szybkości skanowania (5 mV s^{-1}), nie wpływa znacznie na pracę kondensatora. Obserwuje się jedynie nieznaczny wzrost pojemności, która dla napięcia 1,5 V osiąga maksymalną wartość wynoszącą około $88,8 \text{ F g}^{-1}$.

Tab. 3. Pojemność właściwa w zależności od szybkości skanowania.

Szybkość skanowania, mV s^{-1}	$C_w, \text{F g}^{-1}$
5	$86,1 \pm 3,3$
10	$86,5 \pm 3,5$
20	$85,4 \pm 3,5$
50	$78,6 \pm 3,8$
100	$72,7 \pm 3,9$
200	$60,9 \pm 4,0$

Tab. 4. Wartości pojemności właściwej w zakresie różnicy potencjału 1-1,5 V przy stałej szybkości skanowania.

U, V	C, F g^{-1}
1	$84,4 \pm 3,3$
1,2	$85,6 \pm 3,3$
1,4	$87,9 \pm 3,4$
1,5	$88,8 \pm 3,5$

3.4 Galwanostaticzne ładowanie/rozładowanie

Pomiary galwanostaticznego ładowania/rozładowania wykonano zgodnie z wcześniej opisaną procedurą a uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 5. Wzrost natężenia prądu od $0,1 \text{ A g}^{-1}$ do $5,0 \text{ A g}^{-1}$ powoduje nieznaczny, wynoszący około 20%, spadek pojemności kondensatora. Świadczy to o bardzo dobrej pracy kondensatora w całym zakresie natężenia prądu. Jednocześnie wydajność procesu ładowanie/rozładowanie mieści się w przedziale 94 - 97 % i tylko nieznacznie zależy od I .

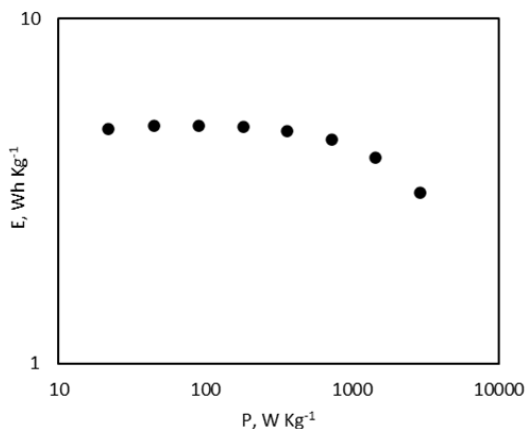
Tab. 5. Zależności pojemności kondensatora od natężenia prądu dla procesu rozładowania.

C, F g^{-1}	I, A g^{-1}
88,53	0,1
87,82	0,2
86,31	0,5
84,01	1,0
81,88	1,5
79,81	2,0
76,30	3,0
73,01	4,0
70,02	5,0

3.5 Ładowanie/rozładowanie przy stałej mocy

Na Rys. 3 przedstawiono zależność gęstości energii (E) od gęstości mocy (P) uzyskane dla przebadanego kondensatora. Wartości P oraz E zostały przeliczone na całkowitą masę węgla aktywnego w kondensatorze.

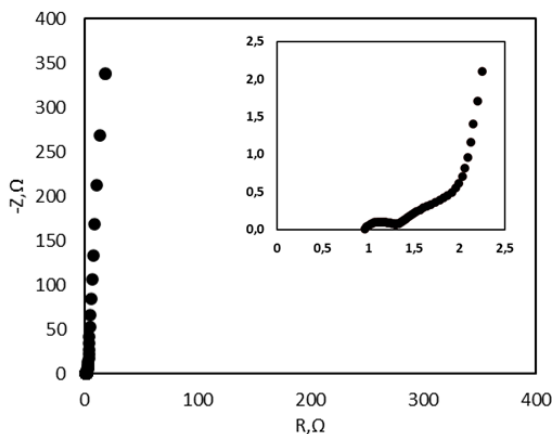
Jak można zauważyć, wraz ze wzrostem gęstości mocy do wartości około 3000 W kg^{-1} następuje spadek gęstości energii od $4,8$ do 3 Wh kg^{-1} . Jednocześnie, dla gęstości energii zmieniającej się w przedziale od 25 do 700 Wh kg^{-1} obserwuje się tylko nieznaczny spadek gęstości mocy. Świadczy to o bardzo dobrej pracy kondensatora z zastosowanym hydrożelowym elektrolitem polimerowym.



Rys. 3. Wykres zależności gęstości energii od gęstości mocy dla kondensatora z zastosowanym SPE.

3.6 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Pomiary prowadzono zgodnie z opisaną wcześniej procedurą, a uzyskane wartości przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Zależność oporu urojonego od rzeczywistego - wykres Nyquist'a.

Powyższy wykres pokazuje, że kondensator pracuje w prawidłowy sposób i wykazuje pożądane właściwości, o czym świadczy linia pionowa uzyskana na wykresie Nyquist'a. Na przedstawionym wykresie zauważyć można półkole widoczne na początku wykresu, które związane jest z oporem przeniesienia ładunku. Zauważyć również można część wykresu przebiegającą pod kątem 45° względem osi OX odpowiadającą za opór dyfuzyjny. Opór ten może być w znacznym stopniu związany z oporem dyfuzyjnym wynikającym z zastosowania hydrożelu w kondensatorze.

Pojemność kondensatora wyznaczona metodą EIS ma porównywalną wartość do pojemności uzyskanych poprzednimi metodami i wynosi 89 F g^{-1} .

4. Wnioski

Zastosowany związek sieciujący wpływa na właściwości hydrożelu – chłonność i przewodnictwo jonowe. Jednakże wartości chłonności dla każdego układu były na podobnym poziomie. Chłonność hydrożelu zależy od pH roztworu i znacząco wzrasta wraz ze wzrostem pH do $\text{pH} = 7$, a następnie przestaje dalej wzrastać i układ się stabilizuje.

Przewodnictwo jonowe układów było na podobnym poziomie, lecz układ zawierający bisAEA4 wykazuje najlepsze przewodnictwo, co może być spowodowane nieznacznie wyższą chłonnością roztworu siarczanu litu, wynikającą z większej długości łańcucha etoksylogowego w cząsteczce zastosowanego monomeru sieciującego.

Wysokie wartości przewodnictwa pozwalają na wykorzystanie hydrożelowych elektrolitów polimerowych w kondensatorach elektrochemicznych o wysokiej pojemności i o dobrych parametrach pracy. W celu dalszej poprawy właściwości kondensatora należałoby nieco zmodyfikować skład hydrożeli, aby uzyskać materiał o lepszych właściwościach mechanicznych pozwalających na syntezę separatora o mniejszej grubości.

5. Finansowanie

Praca ta jest finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego numer grantu 0912/SBAD/2004.

6. Literatura

- Caló E, Khutoryanskiy VV (2015) Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal* 65: 252-267.
- Choi NS, Chen Z, Freunberger SA et al. (2012) Challenges facing lithium batteries and electrical double layer capacitors. *Angewandte Chemie* 51(40): 9994-10024.
- Guerrero MA, Romero E, Barrero F et al. (2009) Supercapacitors: Alternative Energy Storage Systems. *Przegląd Elektrotechniczny* 85: 188-195.
- Hoffman AS (2012) Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64: 18-24.
- Kötz R, Carlen M (2000) Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45: 15-16.
- Laheäär A, Przygocki P, Abbas Q et al. (2015) Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behavior of different types of supercapacitors. *Electrochemistry Communications* 60: 21-25.
- Lisowska-Oleksiak A, Nowak AP, Wilamowska M (2010) Superkondensatory jako materiały do magazynowania energii. *Acta Energetica* 1: 71-79.
- Marcinkowska A, Zgrzeba A, Lota G, et al. (2019) Ionogels by thiol-ene photopolymerization in ionic liquids: formation, morphology and properties. *Polymer* 160: 272-281.
- Meshram PS, Kale SD, Labale PS et al. (2017) Hydrogel Polymer. A Unique Material for Bio-Separation, Bio-Sensing and Drug Delivery. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences* 5(3): 2349-4476.
- Schneuwly A, Gallay R (2000) Properties and applications of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends. *PCIM Conference*.
- Ślesiński A (2018) Modification of electrochemical capacitor components and a proper assessment of the final system. *rozprawa doktorska*.
- Tyliszczak B, Pielichowski K (2007) Charakterystyka matryc hydrożelowych – zastosowania biomedyczne superabsorbentów polimerowych. *Czasopismo Techniczne. Chemia* 104: 159-167.

10. Optymalizacja wybranych procedur elektroanalitycznych służących do oznaczania metali w próbkach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych.

Optimization of selected electroanalytical procedures used for determination of metals in samples from non-ferrous metal industry

Izabela Maj, Jadwiga Charasińska, Agnieszka Czech

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Zakład Chemii Analitycznej, Gliwice
Opiekun naukowy: dr inż. Tadeusz Gorewoda

Izabela Maj: izabela.maj@imn.gliwice.pl

Słowa kluczowe: elektrogravimetria, potencjometria, miedź, cynk, nikiel

Streszczenie

Celem niniejszej pracy jest optymalizacja procedur oznaczania wybranych metali w próbkach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych. Analizą optymalizacyjną objęto badania nad skróceniem czasochłonnych analiz klasycznych bądź instrumentalnych między innymi wykorzystując połączenie techniki elektrogravimetrycznej oraz potencjometrycznej, w celu oznaczania dwóch pierwiastków z tej samej odważki stopu metali. Sprawdzano także przydatność dwóch trybów pracy przyrządu do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego do tego rodzaju analiz – trybu dynamicznego miareczkowania do punktu równoważnikowego (DET U) oraz monotonicznego miareczkowania do punktu równoważnikowego (MET U).

1. Wstęp

Metody elektroanalityczne obejmują wiele technik związanych z reakcjami zachodzącymi na elektrodach zanurzonych w roztworze elektrolitu lub z przepływem prądu elektrycznego przez elektrolit (Cygański 1999; Lipiec i Szmaj 1988; Szyszko 1982). Do najbardziej rozpowszechnionych technik elektroanalitycznych zaliczamy elektrolizę oraz potencjometrię. Zasadę pierwszej z nich stanowi wydzielanie danego składnika na jednej z elektrod w postaci metalicznej lub tlenkowej (w przypadku ołowiu), na skutek przepływu przez roztwór prądu elektrycznego. Druga polega na pomiarze potencjału elektrody zanurzonej w roztworze elektrolitu.

W Zakładzie Chemii Analitycznej Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych (Ł-IMN) tradycyjnie oznacza się nikiel metodą gravimetryczną (z wytrącaniem dimetyloglioksymianu niklu), zaś cynk i ołów metodą miareczkowania kompleksometrycznego z wizualną detekcją punktu końcowego miareczkowania. Obie metody są technikami czasochłonnymi.

Główną zaletą miareczkowania potencjometrycznego jest analizowanie roztworów mętnych, fluoryzujących, opalizujących i zabarwionych, kiedy nie jest możliwe użycie klasycznych, barwnych wskaźników kwasowo-zasadowych (Cygański 1999; Lipiec i Szmaj 1988; Szyszko 1982) a także skrócenie czasu analiz i możliwość automatyzacji. Ponadto metoda ta pozwala na znacznie dokładniejsze, w porównaniu z metodami klasycznymi, wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania, a więc umożliwia uzyskanie bardziej dokładnych wyników oznaczania. W praktyce laboratoryjnej coraz częściej do wykonywania analiz metodami miareczkowymi stosowane są automatyczne urządzenia miareczkujące wyposażone w odpowiednie elektrody i mikroprocesory pozwalające na automatyczne określanie punktu końcowego miareczkowania.

Potencjometryczną detekcją punktu końcowego można zastąpić większość analiz wolumetrycznych, w których stosowano wizualne wyznaczenie punktu końcowego miareczkowania. Znane są argentometryczne, alkacymetryczne, redoksometryczne czy kompleksometryczne metody miareczkowania potencjometrycznego (Lingane 1948; Quintar i in. 2005; Reilley i in. 1958; Suarez i in. 1986; Tarek i in. 1991). Ostatnie z nich wymagają zastosowania elektrod jonoselektywnych, a w przypadku oznaczania innych pierwiastków, także niewielkiej ilości odpowiedniego kompleksu

pierwiastka, na który czuła jest elektroda. Potencjometryczne miareczkowanie z użyciem roztworu wersenianu disodu (Na_2EDTA) jest użyteczną, lecz nieselektywną metodą oznaczania jonów metali (Fritz i in. 1958). Fritz, Richard i Karraker omówili środki kompleksujące, dzięki którym metoda ta staje się techniką selektywną. W kolejnych latach Fritz razem z Garraldą opracowali potencjometryczną metodę oznaczania magnezu(II), wapnia(II), strontu(II), baru(II) w środowisku o pH 9.0 – 10.5 z użyciem srebrowej elektrody jonoselektywnej oraz roztworu wersenianu disodu (Na_2EDTA) w obecności niewielkich ilości jonów srebra(I) (Fritz i Garralda 1964). Innymi elektrodami jonoselektywnymi mogą być elektroda miedziowa (Baumann i Wallace 1969), wapniowa (Hadjiioannou i Papastathopoulos, 1970) lub ołowiowa (Suarez i in. 1986).

Najnowsze doniesienia literaturowe opierają się na coraz większym zastosowaniu miareczkowania fotometrycznego w analizie chemicznej (Xia i in. 2014) oraz opisują metodę potencjometryczną jako metodę pierwszorzędową i stanowiącą metodę odniesienia dla nowszego typu analiz instrumentalnych (Fares i in. 2018; Millar i in. 2019). Na przykład Xia, Xu i Ji opracowali metodę oznaczania tlenku wapnia oraz tlenku magnezu w materiałach metalurgicznych za pomocą miareczkowania fotometrycznego. Metodę tę zastosowali do oznaczania CaO i MgO w dolomicie, wapieniu, żużlu i materiałach ogniotrwałych.

Przyrząd do automatycznego miareczkowania Titrando 905, użyty w opisywanych badaniach, ma możliwość pracy w trzech trybach: trybie dynamicznego miareczkowania do punktu równoważnikowego (DET U), monotonicznego miareczkowania do punktu równoważnikowego (MET U) oraz miareczkowania do określonego punktu końcowego (SET U). W trybie miareczkowania DET U objętość dodawanego titranta zmienia się w zależności od nachylenia krzywej miareczkowania. Po każdej porcji titranta musi nastąpić pewna określona zmiana wielkości mierzonej (lub czasu) zanim wprowadzona zostanie następna porcja. W trybie miareczkowania MET U objętość dodawanego titranta jest stała, niezależnie od nachylenia krzywej miareczkowania. Tryb ten stosowany jest w przypadku bardzo stromych krzywych. Titrator w każdym z powyższych trybów może pracować bazując na potencjometrycznym pomiarze napięcia (tryby pomiarowe DET U, MET U, SET U) lub pH (tryby pomiarowe DET pH, MET pH, SET pH). Z uwagi na to, że ostatni z wymienionych trybów miareczkowania nadaje się do szybkich oznaczeń rutynowych, gdy punkt końcowy nie zmienia się w trakcie serii lub gdy konieczne jest uniknięcie nadmiaru titranta, nie brano go pod uwagę w badaniach.

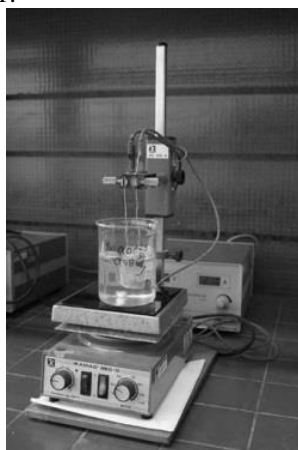
2. Materiał i metody

Spośród obszernej grupy materiałów, jaką stanowią metale oraz stopy metali, do badań wybrano: nikiel, ołów, cynk, brązy oraz miedzianikle, aby zapewnić różnorodność składu oraz sposobów analizy. Analizowane próbki miały postać wiórów.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem elektrolizerów WAMED EP6/1 (rysunek 1), IKA EN 500 (rysunek 2) oraz przyrządu do miareczkowania potencjometrycznego Titrando 905 firmy Metrohm (rysunek 3). Elektrolizę miedzi i niklu prowadzono przy natężeniu prądu 2.0-2,4 A (oszacowana gęstość prądu: 2-5 A dm^{-2}) i napięciu 3-4 V. Proces przeprowadzano w czasie 180 min przy umiarkowanym mieszaniu, jako katody używano elektrody Winklera (katoda otwarta) o wymiarach 50x110x0,15 mm, anodę stanowił drut platynowy w kształcie spirali. Podczas elektrolizy ołowiu stosowano prąd o natężeniu 2.0-2,4 A (oszacowana gęstość prądu: 5-8 A dm^{-2}) i napięciu 3-4 V przy umiarkowanym mieszaniu, w czasie 90 min, jako anodę stosowano elektrodę Wöhlbiga (wysokość: 50 mm, średnica zewnętrzna: 20 mm, średnica drutu z którego wykonano siatkę: 0,15 mm), katodę stanowił drut platynowy w kształcie spirali. Stosowano elektrody wykonane ze stopu platyna – iryd (2%). W przypadku jednoczesnego oznaczania miedzi i ołowiu katodę stanowiła elektroda Winklera, a anodę elektroda Wöhlbiga, elektrolizę przeprowadzano wtedy w czasie 180 min, stosując parametry prądu podane powyżej. Proces elektrolizy przeprowadzano przy początkowym zanurzeniu elektrod na poziomie 75%, po 150 min (lub 60 min w przypadku wydzielenia ołowiu) zanurzano elektrody całkowicie.



Rys. 1. Elektrolizer WAMED EP6/1.



Rys. 2. Elektrolizer IKA EN 500.



Rys. 3. Przyrząd do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego Titrando 905.

Optymalne warunki pracy przyrządu do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego Titrando 905, dla dwóch różnych trybów analizy – DET U i MET U przedstawiono w Tab. 1.

Nikiel oznaczano elektrogravimetrycznie oraz potencjometrycznie z użyciem jonoselektywnej elektrody miedzowej (Cu ISE) w niklu, a także w stopach po elektrolitycznym wydzieleniu miedzi. Ołów oznaczano elektrogravimetrycznie w ołowiu, a także w stopach z równoczesnym elektrolitycznym wydzieleniem miedzi. Cynk oznaczano potencjometrycznie z użyciem jonoselektywnej elektrody miedzowej (Cu ISE) w dwóch różnych trybach pracy titratora Titrando 905: DET U oraz MET U.

Tab. 1. Warunki pracy przyrządu do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego Titrando 905.

Tryb	DET U	MET U
Dryf sygnału	20 mV/min	20 mV/min
Max. czas oczekiwania	38 s	38 s
Dozowana objętość	-	0,1 ml
Gęstość punktów na krzywej	4	-
Min. porcja titranta	10 μ L	-
Szybkość napełniania biurety	max	max
Kryterium EP	10 mV	10mV
Rozpoznawanie EP	wszystkie	wszystkie
Stop EP	1	1
Objętość po EP	1 ml	1 ml
Szybkość mieszania	8	8

W praktyce wydzielenie danego metalu na elektrodzie platynowej nie zachodzi ilościowo, ze względu na niedoskonałość aparatury oraz potrzebę ograniczenia czasu trwania elektrolizy do 2-3 godzin. Niezbędne jest skorygowanie wyniku, o wartości rzędu 0,X-0,0X% (w zależności od badanego materiału), z uwzględnieniem masy metalu pozostałej w elektrolicie. W tym celu wykonywano oznaczanie analizowanego pierwiastka w elektrolicie za pomocą spektrometru absorpcji atomowej novAA400 wyposażonego w odpowiednie lampy. Warunki pracy spektrometru przedstawiono w Tab. 2.

Tab. 2. Warunki pracy spektrometr novAA400 podczas oznaczania miedzi, niklu i ołowiu techniką FAAS.

Oznaczany pierwiastek	miedź	nikiel	olów
długość fali λ (nm)	324,8	232,2	217,0
natężenie prądu lampy (mA)	3	5	7
korekcja tła	włączona	włączona	włączona
szerokość szczeliny (nm)	1,2	0,2	1,2
rodzaj płomienia	powietrze-C ₂ H ₂ ; stechiometryczny	powietrze-C ₂ H ₂ ; stechiometryczny	powietrze-C ₂ H ₂ ; stechiometryczny
długość palnika (cm)	5	5	5
przepływ acetyleny (l/min)	0,67	0,83	0,92
wysokość palnika (mm)	6	6	6
czas pomiaru (s)	3	3	3
ilość powtórzeń	3	3	3

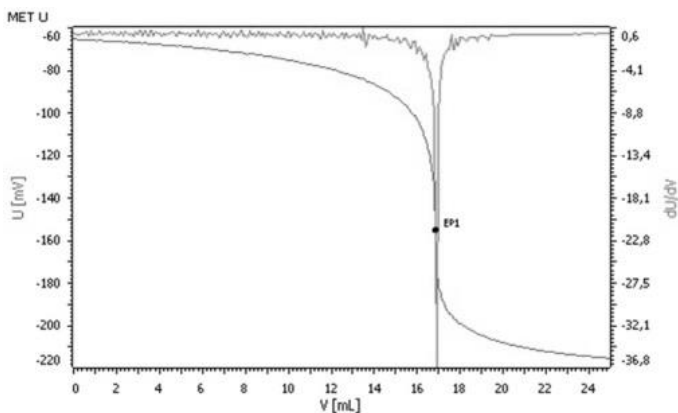
3. Wyniki i dyskusja

Prace doświadczalne rozpoczęto od sprawdzenia dwóch trybów miareczkowania, jakimi dysponuje przyrząd do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego Titrando 905. Badania przeprowadzono z użyciem cynku w postaci wiórów. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3, natomiast krzywe miareczkowania otrzymane za pomocą każdego z trybów na rysunkach 4 i 5.

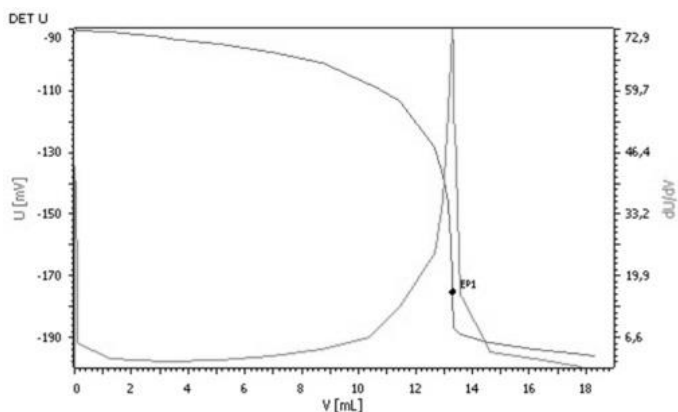
Wadą trybu MET U jest zdecydowanie dłuższy czas analizy niż w przypadku trybu DET U. Podobne badania wykonano dla próbek niklu, w przypadku którego, w trybie MET U uzyskiwano mniej precyzyjne wyniki oraz nieodpowiednie wykresy, na których często nie znajdowano punktu końcowego miareczkowania. Uznano, że trybem, dzięki któremu otrzymuje się dokładniejsze wyniki analizy w przypadku oznaczania cynku i niklu w stopach miedzi jest DET U.

Tab. 3. Wyniki potencjometrycznego oznaczania cynku z użyciem dwóch różnych trybów miareczkowania.

Badany obiekt	Wynik oznaczania z użyciem danego trybu miareczkowania [%]			
	DET U	Współczynnik odzysku [%]	MET U	Współczynnik odzysku [%]
cynk 99,999	99,83±0,19	99,8	98,58±27	98,6



Rys. 4. Potencjometryczne miareczkowanie roztworu zawierającego cynk z użyciem 0,1 mol/L roztworu wersenianu disodu w trybie miareczkowania MET U (wykres został wygenerowany z oprogramowania aparatu Titrandu 905).



Rys. 5. Potencjometryczne miareczkowanie roztworu zawierającego cynk z użyciem 0,1 mol/L roztworu wersenianu disodu w trybie miareczkowania DET U (wykres został wygenerowany z oprogramowania aparatu Titrandu 905).

W przypadku oznaczania niklu porównano dwie metody elektrochemiczne: elektrogravimetrię oraz potencjometrię z użyciem metody DET U. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 4.

Zarówno metodą elektrogravimetryczną jak i potencjometryczną uzyskano dokładne wyniki i współczynnik odzysku bliski 100%, co oznacza, że obie te metody można zastosować do oznaczania niklu w próbkach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych. Przygotowanie próbek oraz przeprowadzenie oznaczeń za pomocą tych metod można wykonać znacznie szybciej w porównaniu z tradycyjną metodą gravimetryczną polegającą na wytrącaniu dimetyloglioksymianu niklu.

Kolejne badania dotyczyły oznaczania miedzi i niklu z tej samej odważki stopu CuNi. W pierwszym etapie elektrogravimetrycznie oznaczano miedź ze środowiska kwasu azotowego(V). Następnie w roztworze po elektrolizie potencjometrycznie oznaczano nikiel z zastosowaniem jonoselektywnej elektrody miedziowej. Wyniki badań przedstawiono w Tab. 5.

Tab. 4. Wyniki elektrogravimetrycznego oraz potencjometrycznego oznaczania niklu.

Badany obiekt	Wynik oznaczania [%]			
	Elektrogravimetria	Współczynnik odzysku [%]	Potencjometria	Współczynnik odzysku [%]
taśma Ni 99,999	100,04±0,15	100,0	99,92±0,11	99,9
nikiel metaliczny 98,90±0,08	99,13±0,17	100,2	99,02±0,12	100,2

Tab. 5. Wyniki oznaczania niklu metodą potencjometryczną w roztworze po elektrolitycznym wydzieleniu miedzi.

Badany obiekt	Oznaczany pierwiastek	Wynik oznaczania [%]	Wartość odniesienia [%]	Współczynnik odzysku [%]
miedzionikiel 36X 70600 A (MBH Analytical)	Cu	86,70±0,15	86,70±0,10	100,0
	Ni	11,14±0,34	10,65±0,06	104,6
miedzionikiel 36X 71500 A (MBH Analytical)	Cu	66,64±0,14	66,74±0,10	99,9
	Ni	30,99±0,22	31,24±0,10	99,2

W praktyce, ze względu na brak selektywności metody miareczkowania za pomocą roztworu Na₂EDTA, zastosowanie opracowanej aplikacji analitycznej ogranicza się do stopów dwuskładnikowych miedzi: miedzioników oraz mosiądźców. Wtedy możliwe jest oznaczenie masy miedzi pozostającej w roztworze po elektrolizie (techniką FAAS) i skorygowanie wyniku oznaczania niklu z uwzględnieniem objętości titranta zużytej na skompleksowanie miedzi obecnej w roztworze do miareczkowania. Podobne badania przeprowadzono dla dwuskładnikowej próbki mosiądzu, potwierdzając możliwość stosowania tej metody do stopów dwuskładnikowych miedzi z cynkiem. Wyniki przedstawiono w Tab. 6.

Tab. 6. Wyniki potencjometrycznego oznaczania cynku w roztworze po elektrolitycznym wydzieleniu miedzi.

Badany obiekt	Oznaczany pierwiastek	Wynik oznaczania [%]	Wartość odniesienia [%]	Współczynnik odzysku [%]
mosiądz 31X B1 P (MBH Analytical)	Cu	55,71±0,20	55,75±0,12	99,9
	Zn	44,15±0,12	44,04±0,12	100,3

Przeprowadzono także badania nad elektrogravimetrycznym oznaczaniem miedzi i niklu z jednej odważki stopu. W pierwszym etapie elektrogravimetrycznie wydzielono miedź ze środowiska kwasu azotowego(V), a następnie po zmianie środowiska reakcji na amoniakalne, przeprowadzono elektrolityczne wydzielenie niklu. Wyniki oznaczeń przedstawiono w Tab. 7.

Tab. 7. Wyniki elektrogravimetrycznego oznaczania niklu w roztworze po elektrolitycznym wydzieleniu miedzi.

Badany obiekt	Oznaczany pierwiastek	Wynik oznaczania [%]	Wartość odniesienia [%]	Współczynnik odzysku [%]
miedzionikiel 36X CN5 P (MBH Analytical)	Cu	66,18±0,46	66,67±0,06	99,3
	Ni	31,65±0,69	31,03±0,11	102,0

W trakcie analizy miedzioniklu (CRM o symbolu 36X CN5 P, Tab. 7), podczas elektrolitycznego wydzielania niklu wykonanego po elektrolitycznym wydzieleniu miedzi, doszło do wydzielania się na katodzie także miedzi pozostałej w elektrolicie, co spowodowało znaczne zaniżenie wyniku dla miedzi (współczynnik odzysku 99,3%) oraz zawyżenie wyniku dla niklu (współczynnik odzysku 102,0%). W celu poprawienia poprawności wyników oznaczania Cu oraz Ni rozważano następujący sposób postępowania z analizowanym roztworem: po przeprowadzonym elektrolitycznym wydzieleniu miedzi przenieść elektrolit ilościowo do kolby miarowej pojemności 500 ml, odmierzyć 250 ml tego roztworu w celu oznaczenia miedzi techniką FAAS, z pozostałości przeprowadzić elektrolizę niklu.

Kolejnymi badaniami objęto ołów oraz stopy miedzi z ołowiem. W metalicznym ołowiu oznaczono ołów elektrogravimetrycznie ze środowiska kwasu azotowego(V). Wyniki badań przedstawiono w Tab. 8.

Tab. 8. Wyniki elektrogravimetrycznego oznaczania ołowiu w metalicznym ołowiu.

Badany obiekt	Wynik oznaczania [%]	Wartość odniesienia [%]	Współczynnik odzysku [%]
ołów 99,999	99,30±0,78	99,999	99,3
ołów metaliczny	98,83±0,35	99,25±0,11	99,6

Wykonano analizę próbki brązu ołowiowego, w taki sposób, aby z jednej odważki, oznaczyć miedź i ołów wykorzystując proces elektrolitycznego wydzielania miedzi na katodzie (elektroda Winklera) oraz tlenku ołowiu(IV) na anodzie (elektroda Wöhlbiga). Wyniki oznaczeń przedstawiono w Tab. 9.

Tab. 9. Wyniki elektrogravimetrycznego oznaczania miedzi i ołowiu w stopie CuPb

Badany obiekt	Oznaczany pierwiastek	Wynik oznaczania [%]	Wartość odniesienia [%]	Współczynnik odzysku [%]
brąz ołowiowy 32X LB15 E (MBH Analytical)	Cu	73,54±0,18	73,60±0,09	99,9
	Pb	21,47±0,24	21,42±0,14	100,0

W przypadku oznaczania ołowiu w metalicznym ołowiu otrzymano mniej zadowalające współczynniki odzysku (tab. 8), ze względu na to, że powstający osad dwutlenku ołowiu źle przylegał do elektrody i podczas zdejmowania elektrody w postaci siateczki i jej opłukiwania, łatwo z niej odpadał. Aby zmniejszyć straty osadu, pozostałe operacje, czyli ważenie i suszenie, wykonywano umieszczając elektrodę na szkiełku zegarkowym.

4. Wnioski

Niniejsza praca przedstawia kompleksowe podejście do zastosowania metod elektrochemicznych w analizie próbek metali i stopów pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych. Przedstawiono elektrochemiczne sposoby oznaczania niklu, miedzi, ołowiu oraz cynku, które mogą mieć zastosowanie do analizy stopów tych metali.

Dokładniejsze wyniki analizy w przypadku oznaczania cynku oraz niklu w stopach miedzi otrzymano za pomocą trybu miareczkowania DET U. W praktyce ze względu na brak selektywności metody miareczkowej z użyciem roztworu wersenianu disodu, zastosowanie opracowanej metody ogranicza się do analizy dwuskładnikowych stopów miedzi. Możliwe jest wtedy elektrolityczne oddzielenie miedzi i oznaczenie drugiego składnika stopu w roztworze po elektrolizie, co znacznie skraca czas analizy w przypadku takich metali jak nikiel czy cynk. Wyniki oznaczania ołowiu metodą elektrogravimetryczną nie są w pełni satysfakcjonujące, ze względu na trudności z utrzymaniem osadu trwale przylegającego do elektrody.

5. Literatura

- Baumann EW, Wallace RM (1969) Cupric-selective electrode with copper(II)-EDTA for end point detection in chelometric titrations of metal ions. *Analytical Chemistry* 41: 2072-2074
- Cygański A (1999) *Podstawy Metod Elektroanalitycznych*. Wydawnictwa Naukowo Techniczne: 219-300
- Fares M, Villain G, Bonnet S i in. (2018) Determining chloride content profiles in concrete using an electrical resistivity tomography device. *Cement and Concrete Composites* 94: 315-326
- Fritz JS, Garralda BB (1964) Potentiometric Titration of Metal Ions using a silver electrode. *Analytical Chemistry* 36: 737-741
- Fritz JS, Richard MJ, Karraker SK (1958) Potentiometric Titrations with (Ethylenedinitrilo)tetraacetate. Use of Masking Agents to Improve Selectivity. *Analytical Chemistry* 30: 1347-1350
- Hadjiioannou TP, Papastathopoulos DS (1970) EDTA titration of calcium and magnesium with a calcium selective electrode. *Talanta* 17: 399-406
- Lingane JJ (1948) Automatic Potentiometric Titrations. *Analytical Chemistry* 20: 285-292
- Lipiec T, Szmaj Z (1988) *Chemia Analityczna z Elementami Analizy Instrumentalnej*, podręcznik dla studentów farmacji. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich: 558-574
- Millar S, Kruschwitz S, Wilsch G (2019) Determination of total chloride content in cement pastes with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Cement and Concrete Research* 117: 16-22
- Quintar SE, Santagata JP, Cortinez VA (2005) Determination of vanadium(V) by direct automatic potentiometric titration with EDTA using a chemically modified electrode as a potentiometric sensor. *Talanta* 67: 843-847
- Reilly CN, Schmid RW, Lamson DW (1958) Chelometric Titrations of Metal Ions with Potentiometric End Point Detection. *Analytical Chemistry* 30: 953-957
- Suarez ML, Calvo A, Leon LE (1986) Complexometric titration of metals using a lead selective electrode. *Analytical Letters* 19: 1219-1228
- Szysko E (1982) *Instrumentalne Metody Analityczne*. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich: 275-385
- Tarek M, Zaki M, Mohamed A (1991) Potentiometric Determination of Silver(I), Palladium(II) and Gold(III) in mixtures by use of an iodide - selective electrode. *Microchimica Acta* 103: 191-198
- Xia PP, Xu YC, Ji HL (2014) Determination of calcium oxide and magnesium oxide in metallurgical auxiliary materials by automatic potentiometric titration. *Metallurgical Analysis* 34: 71-75

11. Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia

Bioplastics in the electrospinning process

Karolina Sobczyk, Maciej Borowczak, Karol Leluk

Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska
Opiekun naukowy: dr Karol Leluk

Karolina Sobczyk: karolina.sobczyk@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: biomateriały, poli(kwas mlekowy), biodegradowalne materiały polimerowe, struktury ażurowe

Streszczenie

Rozwiązaniem na które zwracamy uwagę w niniejszym opracowaniu jest zastosowanie techniki elektroprzędzenia z roztworu polimerowego do wytwarzania struktur ażurowych z biomateriałów. Zastosowanie do procesu elektroprzędzenia materiałów bio jest korzystne zarówno pod względem ekonomicznym i ekologicznym. Mając na uwadze fakt, że biopolimery to materiały charakteryzujące się specyficznymi warunkami przetwórstwa, użycie ich w opisywanej technice jest bardzo trafne. Wykorzystana i przedstawiona w pracy metoda elektroprzędzenia z roztworu biopolimeru pozwala na wytworzenie włóknistej struktury ażurowej, a także równoczesne otrzymanie w jednym procesie struktur gładkich jak również wykonanie porów na powierzchni pojedynczych włókien co zostało pokazane w pracy na przykładzie elektroprzędzenia biopolimeru poli(kwasu mlekowego).

1. Wstęp

Pierwsze zastosowanie techniki elektroprzędzenia datuje się na rok 1934 (metoda opatentowana została przez Antona Formhalsa, który jako pierwszy opisał proces wytwarzania włókien polimerowych z octanu celulozy na początku XX wieku) (Tyrolczyk i in. 2012). Elektroprzędzenie jest to proces, w którym do wytworzenia włókien o różnej średnicy i długości wykorzystuje się siły elektrostatyczne (Bhardwaj i in. 2010). Technika pozwala na produkcję włókien zarówno z roztworów polimerów naturalnych, jak i polimerów syntetycznych o średnicach od 10 do 1000 nm. Proces zwykle prowadzony jest w temperaturze otoczenia i można go scharakteryzować (w porównaniu z innymi technikami przetwórstwa polimerów) jako nieniszczący, stosunkowo prosty do przeprowadzenia, możliwy do prowadzenia na nieskomplikowanych urządzeniach (Baji i in. 2010). W zależności od rodzaju zastosowanego polimeru, warunków procesu, ustawień parametrów urządzenia a także warunków otoczenia metoda pozwala na wytworzenie różnorodnych struktur (tj. włókna gładkie lub jednorodnie porowate, struktury sferoidalne) (Kabasci i in. 2013). Na proces w znacznym stopniu wpływają zmiany parametrów takich jak:

- a) parametry sprzętowe: typ kolektora, średnica igły, potencjał elektryczny, szybkość przepływu roztworu, odległość między końcówką dyszy a kolektorem.
- b) parametry roztworu: przewodnictwo elektryczne, napięcie powierzchniowe, lepkość, przenikalność dielektryczna.
- c) parametry otoczenia: wilgotność i temperatura.

2. Materiały i metody

Celem przeprowadzonych badań było uzyskanie w procesie elektroprzędzenia z roztworu biopolimeru włókien oraz ukazanie wszechstronności metody – uzyskania podczas jednego procesu zarówno włókien gładkich jak i porowatych. W tym celu przygotowano szereg roztworów polimeru polilaktydu (PLA) w chloroformie (CHCl_3). Morfologię otrzymanych powierzchni włókien określono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

2.1 Charakterystyka roztworów

Roztwory poli(kwasu mlekowego) (PLA) przygotowano w chloroformie firmy „CHEMPUR” o średniej masie cząsteczkowej 119,38 g / mol i czystości 99,5%. Polilaktyd używany podczas badań

to ogólnie dostępny granulaty występujący pod nazwą Ingeo™ Biopolimer 3052D produkowany przez firmę NatureWorks (USA). Zestawienie najważniejszych właściwości tworzywa przedstawiono w Tab. 1.

Tab. 1. Ingeo™ Biopolimer 3052D – parametry fizyczne.

Parametr	Wartość
Temperatura mięknięcia, °C	200
Zawartość wilgoci, %	< 0.025
Wydłużenie przy rozciąganiu, %	3.5
MFR (2.16 kg, 210°C), g/10 min	14

2.2 Przygotowanie prób

Badania przeprowadzono na szeregu roztworów PLA, różniących się stężeniami biopolimeru (Tab. 2).

Tab. 2. Stężenie roztworów polimerów stosowanych w procesie elektroprzędzenia.

Nazwa próby	Stężenie roztworu
PLA1	6.6%
PLA2	9.6%
PLA3	11.0%
PLA4	12.4%
PLA5	12.6%
PLA6	15.0%

Dla każdej próbki procedura przygotowania wyglądała następująco:

- Ważenie żądanej ilości PLA.
- Odmierzenie danej objętości rozpuszczalnika (40 ml CHCl_3).
- Pozostawienie mieszaniny na mieszadło magnetycznym w celu przyspieszenia rozpuszczania granulatu w temperaturze pokojowej.
- Umieszczenie otrzymanego roztworu w strzykawce będącej częścią układu Fluidnatek LE-10.

2.3 Aparatura

Proces przeprowadzono na sprzęcie Fluidnatek LE-10 hiszpańskiej firmy Biolnacia. Składa się z trzech głównych części:

- pompy infuzyjnej ze strzykawką i dyszą,
- kolektora do zbierania włókien,
- źródła wysokiego napięcia.



Rys.1. Fluidnatek LE-10.

Opisu morfologii, otrzymanych w procesie elektroprzędzenia materiałów dokonano na podstawie analizy obrazów uzyskanych ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM - VEGA Tescan 3.

2.4 Zmiana parametrów

W trakcie prowadzenia procesu dokonywano modyfikacji szeregu parametrów, które podzielono na trzy główne grupy czynników wpływających na proces elektroprzędzenia i zestawiono poniżej:

a) Parametry sprzętowe

- Przyłożona wartość napięcia – w zależności od zastosowanego wysokiego napięcia ładunki elektryczne roztworu i zewnętrzne pole elektryczne rozpoczynają proces elektroprzędzenia. Przyłożone napięcie ma na celu wyciągnięcie roztworu na końcu igły, a następnie utworzenie stożka Taylora. W większości przypadków zastosowanie wyższego napięcia prowadzi do bardziej rozciągniętych włókien o mniejszej średnicy. Ten przypadek prowadzi również do szybszego odparowania rozpuszczalnika z roztworu (Ramakrishna i in. 2005).
- Szybkość przepływu roztworu – szybkość dostarczania roztworu do układu jest kontrolowana przez pompę i zjawisko dyfuzji. Tempo wprowadzania roztworu do układu wpływa na formowanie się stożka Taylora. Zbyt duża prędkość roztworu może powodować kapanie z dyszy dozującej bez tworzenia się odpowiednio cienkiej nitki, zbyt mała prędkość jednak może prowadzić do zerwania nitki lub zatkania dyszy dozującej (Ramakrishna i in. 2005).
- Odległość między końcem dyszy a kolektorem – kluczowe dla procesu jest całkowite odparowanie rozpuszczalnika na drodze od końca igły do kolektora zbiorczego - stymuluje produkcję cienkich włókien. Zmiana odległości między końcówką dyszy a kolektorem będzie miała bezpośredni wpływ na czas lotu, a także na natężenie pola elektrycznego. Aby wytworzyć włókna, strumień roztworu musi mieć odpowiedni czas na odparowanie rozpuszczalnika. Gdy odległość między końcówką a kolektorem zostanie zmniejszona, przepływ będzie miał krótszą drogę, zanim dotrze do kolektora. Wzrośnie natężenie pola elektrycznego i przyspieszenie przepływu strumienia (Ramakrishna i in. 2005).
- Średnica igły – im mniejsza średnica dyszy, tym większe prawdopodobieństwo zatkania się dyszy lub jej końca. Ponadto zmniejszenie średnicy wewnętrznej otworu może spowodować zmniejszenie średnicy włókien. Jest to spowodowane wzrostem napięcia powierzchniowego kropeł (Baranowska-Korczyk, 2012).

b) Parametry roztworu

- Stężenie – w zależności od rozpuszczalności polimeru, odpowiednio dobrany rozpuszczalnik pozwala na wyższe stężenie polimeru przy zachowaniu płynnego, stabilnego roztworu, podczas gdy nieodpowiednio dobrany rozpuszczalnik będzie miał więcej kontaktów polimer-polimer pomiędzy różnymi łańcuchami i doprowadzi do żelowania lub braku rozpuszczalności. Wpływ rozpuszczalnika na lepkość zależy również od elastyczności łańcucha polimeru. Jeśli łańcuch polimerowy jest sztywniejszy, wpływ rozpuszczalnika na lepkość jest mniejszy (Ramakrishna i in. 2005).

c) Parametry otoczenia

- Temperatura – temperatura podczas prowadzenia procesu ma bezpośredni wpływ na szybkość parowania roztworu. Im wyższa temperatura, tym więcej rozpuszczalnika odparowuje w drodze od końca dyszy do kolektora (Ramakrishna i in. 2005).
- Wilgotność – wysoka wilgotność w układzie może powodować powstawanie porów na powierzchni włókien. Zjawisko to związane jest z kondensacją wody na powierzchni włókna. W efekcie wpływa na morfologię uzyskanych włókien, szczególnie w przypadku polimerów rozpuszczonych w lotnych rozpuszczalnikach. Wilgotność otoczenia determinuje również szybkość parowania rozpuszczalnika z roztworu (przy bardzo niskiej wilgotności lotny rozpuszczalnik wyparuje szybciej) (Ramakrishna i in. 2005).

2.5 Analiza SEM

Do zbadania morfologii uzyskanych w wyniku procesu wytworów wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy VEGA Tescan 3. Napięcie działające: 5,0 kV, wartość współczynnika powiększenia zamieszczona jest na zdjęciach oraz w tekście.

3. Wyniki i dyskusja

Dla roztworów o różnych stężeniach (Tab. 2) przeprowadzono proces elektroprzędzenia. Parametry zmieniane w trakcie pierwszej serii to: odległość końca dyszy od kolektora, przyłożone napięcie, prędkość przepływu roztworu, dodatkowo rejestrowano temperaturę i wilgotność powietrza w komorze urządzenia (w początkowej jak również końcowej fazie procesu) (Tab. 3). Następnie wykonywano drugą serię, dla roztworu o wybranym stężeniu (12,4%) zmieniając przyłożony do igły potencjał w przedziale od 6.5 kV do 8.5 kV, z krokiem 0.5 kV (Tab. 4). Czas prowadzenia eksperymentu (kolekcji materiału): przynajmniej 30 min. Uzyskane materiały poddano analizie skaningowej mikroskopem elektronowym VEGA Tescan 3. Wyniki badań oraz analizy SEM uzyskanych struktur przedstawiono w Tab. 3 oraz w Tab. 4.

3.1 Zmiana stężenia roztworu

PLA1 – przy zastosowaniu w metodzie roztworu o stężeniu 6.6% oraz stałego potencjału elektrycznego wynoszącego 7.0 kV, uzyskano przypadkowo rozmieszczone, wrzecionowate twory. Morfologia wskazuje na możliwość uzyskania włókien jednak zastosowane napięcie jest zbyt niskie aby z polimeru wyciągnięte zostały włókna. Otrzymane rozdzielne sfery świadczą o tym, że proces nie przebiegał stabilnie.

PLA2 – zastosowanie roztworu o koncentracji biopolimeru wynoszącej 9.6% i przyłożonej wartości napięcia równej 7.0 kV daje w efekcie regularną strukturę włóknistą, charakteryzującą się gładkimi, cylindrycznymi włóknami o stałej średnicy, niezorientowanymi w żadnym kierunku. W układzie losowo pojawiają się również wtrącenia, włókna o znacznie mniejszej od pozostałych średnicy, wskazujące na niestabilność procesu.

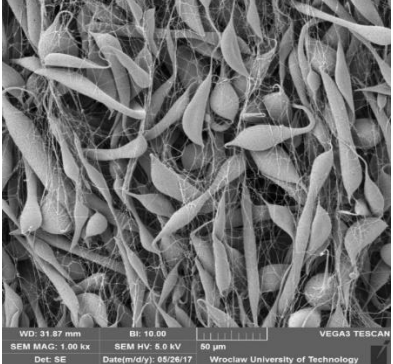
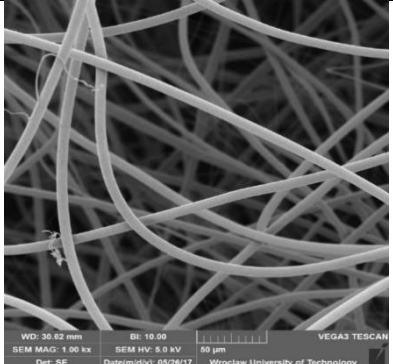
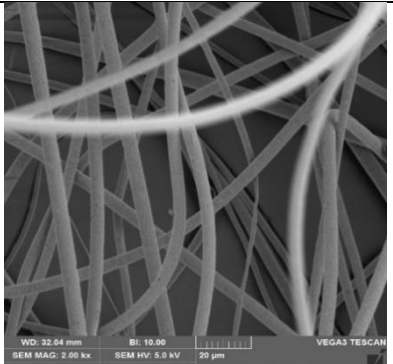
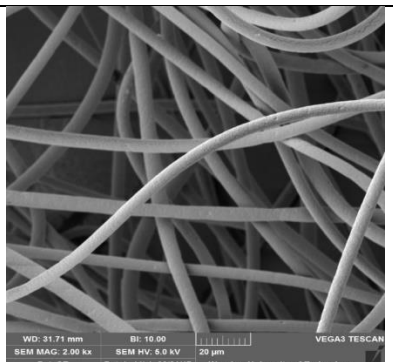
PLA3 – przy zastosowaniu roztworu PLA o stężeniu 11.0% oraz stałego potencjału elektrycznego wynoszącego 7.0 kV, otrzymano regularne, cylindryczne włókna porowate o niskim zagęszczeniu przestrzennym, częściowo zorientowane. Pory cechuje bardzo mała średnica oraz przypadkowe lecz bardzo gęste, jednolite rozmieszczenie w otrzymanym układzie. Ponadto w uzyskanej strukturze sporadycznie i losowo pojawiają się wtrącenia.

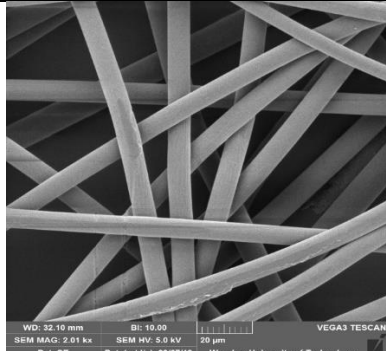
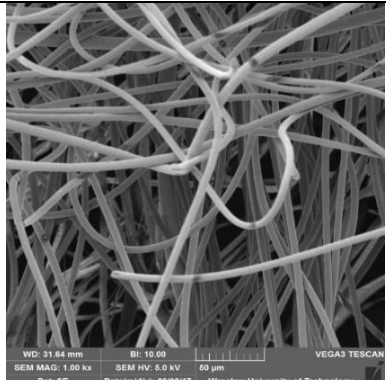
PLA4 – przy zastosowaniu w metodzie roztworu o stężeniu 12.4% oraz stałego potencjału elektrycznego uzyskano regularne, cylindryczne gładkie włókna o stałej średnicy oraz średnim zagęszczeniu przestrzennym, częściowo zorientowane. W wytworze nie pojawiają się żadne wtrącenia co oznacza, że wyznaczone parametry zdeterminowały stabilne warunki prowadzenia procesu.

PLA5 – zastosowanie roztworu o koncentracji biopolimeru wynoszącej 12.6% i przyłożonej wartości napięcia równej 7.0 kV daje w efekcie regularną strukturę włóknistą o średnim upakowaniu włókien, charakteryzującą się gładkimi, zorientowanymi, cylindrycznymi włóknami o stałej średnicy. Uzyskane włókna posiadają średnicę największą spośród zestawionych w tabeli 3. W układzie nie pojawiają się wtrącenia o mniejszej średnicy ani nieciągłości włókien co wskazuje na to, że proces przebiegał w warunkach optymalnych i w sposób ciągły.

PLA6 – przy zastosowaniu w procesie roztworu o stężeniu 15.0% oraz stałej wartości potencjału elektrycznego wynoszącego 7.0 kV otrzymano gładkie, cylindryczne, regularne ze stałą wielkością średnicy włókna o gęstym rozmieszczeniu przestrzennym w układzie. Nie zaobserwowano wtrąceń. Uzyskane włókna są częściowo zorientowane oraz posiadają średnicę zbliżoną do uzyskanych w próbce PLA2.

Tab. 3. Zestawienie parametrów procesu i obrazów SEM dla wybranych próbek przy zmiennym stężeniu roztworu i stałej wartości potencjału elektrycznego 7.0 kV.

<p style="text-align: center;">PLA1</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 6.6%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 25°C / 23°C; • Wilgotność: 55% / 56%; 	
<p>Powiększenie</p>	<p>1000x</p>
<p style="text-align: center;">PLA2</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 9.6%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 23°C / 22°C; • Wilgotność: 50% / 50%; 	
<p>Powiększenie</p>	<p>1000x</p>
<p style="text-align: center;">PLA3</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 11.0%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 25°C / 24°C; • Wilgotność: 55% / 55%; 	
<p>Powiększenie</p>	<p>2000x</p>
<p style="text-align: center;">PLA4</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.4%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 25°C / 23°C; • Wilgotność: 52% / 52%; 	

<p style="text-align: center;">Powiększenie PLA5</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.6%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 22°C / 20°C; • Wilgotność: 44% / 46%; 	<p style="text-align: center;">2000x</p> 
<p style="text-align: center;">Powiększenie PLA6</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 15.0%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 25°C / 24°C; • Wilgotność: 55% / 55%; 	<p style="text-align: center;">2000x</p> 
<p style="text-align: center;">Powiększenie</p>	<p style="text-align: center;">1000x</p>

3.2 Zmiana potencjału elektrycznego

PLA4a – przy zastosowanych parametrach (koncentracja biopolimeru wynosząca 12.4% oraz potencjał elektryczny równy 6.5 kV) otrzymano regularne, zorientowane, cylindryczne, porowate jednolicie włókna. Zaobserwowano również delikatne wahania średnicy włókien.

PLA4b – przy użyciu w metodzie potencjału elektrycznego wynoszącego 7.0 kV i roztworu o stężeniu 12.4% uzyskano regularne, cylindryczne porowate jednolicie włókna o stałej średnicy oraz średnim zagęszczeniu przestrzennym. W wytworze nie pojawiają się żadne wtrącenia co oznacza, że wyznaczone parametry zdeterminowały stabilne warunki prowadzenia procesu.

PLA4c – przy zastosowanych parametrach dla stężenia 12.4% i zmiennej wartości potencjału elektrycznego wynoszącej 7.5 kV uzyskano włókna regularne, porowate (ze znaczną liczbą porów, porami równomiernie ukształtowanymi i wielkościami, równomiernie rozmieszczonymi na całej powierzchni włókna), cylindryczne.

PLA4d, PLA4e – przy zmiennym potencjale wynoszącym odpowiednio 8.0 kV oraz 8.5 kV i stałej wartości koncentracji PLA w roztworze równej 12.4% otrzymano nieregularne, jednolicie porowate, częściowo zorientowane o zmiennej średnicy. W obu układach pojawiają się częste wtrącenia wskazujące na niestabilność procesu.

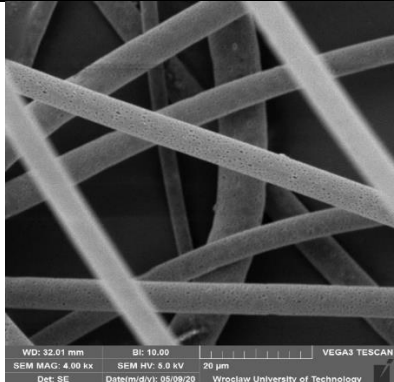
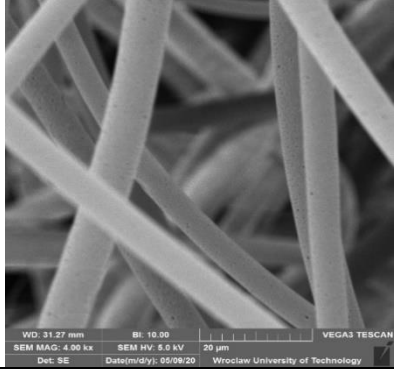
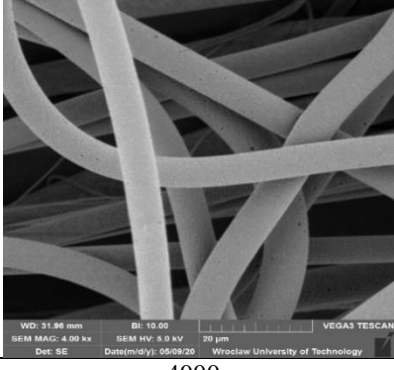
4. Wnioski

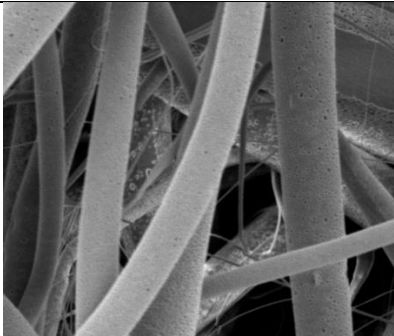
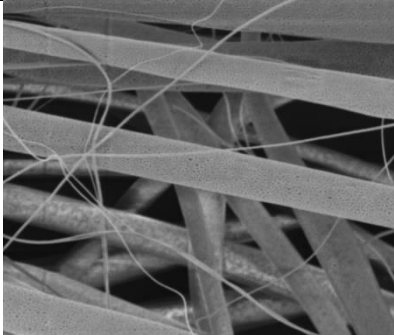
- a) Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że możliwe jest tworzenie struktur ażurowych z roztworu biopolimeru PLA metodą elektroprzędzenia;
- b) Ustalono zbiór parametry odpowiednie dla uzyskania włókien (koncentracja poli(kwasu mlekowego) w roztworze powyżej 6.6%) gładkich i/lub porowatych które wyniosły: odległość

końca dyszy od kolektora: 28 cm; napięcie w przedziale od 6.5 kV do 8.5 kV; szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h;

- c) Uzyskane w wyniku badań materiały składają się z włókien o różnej kompozycji, wynikającej z zastosowania określonego typu kolektora (płaskiego) w układzie.
- d) W przedziale stężeń między 6.6% a 9.6% znajduje się granica przejścia morfologicznego otrzymanywanych struktur z form wrzecionowatych (sferycznych) na włókna gładkie.

Tab. 4. Zestawienie parametrów procesu i obrazów SEM dla wybranych próbek przy stałej wartości stężenia i zmianie potencjału elektrycznego.

PLA4a	
<ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.4%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 6.5 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 22°C / 22°C; • Wilgotność: 50% / 50%; 	
Powiększenie	4000x
PLA4b	
<ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.4%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 23°C / 23°C; • Wilgotność: 52% / 52%; 	
Powiększenie	4000x
PLA4c	
<ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.4%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 7.5 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 23°C / 23°C; • Wilgotność: 52% / 52%; 	
Powiększenie	4000x

<p style="text-align: center;">PLA4d</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.4%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 8.0 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 23°C / 23°C; • Wilgotność: 52% / 52%; 	 <p style="text-align: right;">4000x</p>
<p style="text-align: center;">Powiększenie</p>	
<p style="text-align: center;">PLA4e</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stężenie: 12.4%; • Odległość końca dyszy od kolektora: 28 cm; • Zastosowane napięcie: 8.5 kV; • Szybkość przepływu roztworu: 0.60 ml/h; • Temperatura: 23°C / 23°C; • Wilgotność: 52% / 52%; 	 <p style="text-align: right;">4000x</p>
<p style="text-align: center;">Powiększenie</p>	

5. Literatura

- Baji A, Mai YW, Wong SC i in. (2010) Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties, *Composites Science and Technology* 70, 703
- Baranowska-Korczyc A (2012) Rozprawa doktorska: Półprzewodnikowe sensory oparte na nanowłóknach otrzymanych metodą elektroprzędzenia
- Bhardwaj N, Kundu SC (2010) Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology Advances* 28, 325
- Kabasci S, Tsuji H (2013) *Bio-Based Plastics: Materials and Applications*
- Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W i in. (2005) *An introduction to electrospinning and Nanofibers*
- Tyrolczyk E, Wielgus K Szalata M i in. (2012) Nanomodyfikowane włókniny filtracyjne zdolne do zatrzymywania wirusów, *Chemik* 66, 1219

12. Materiały ażurowe o zwiększonej powierzchni właściwej

Openwork materials with increased specific surface

Karolina Sobczyk, Maciej Borowczak, Karol Leluk, Joanna Ludwiczak

Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Wrocławska
Opiekun naukowy: dr Karol Leluk

Karolina Sobczyk: karolina.sobczyk@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: poli(kwas mlekowy), biodegradowalne materiały polimerowe, elektroprzędzenie, topografia powierzchni włókien

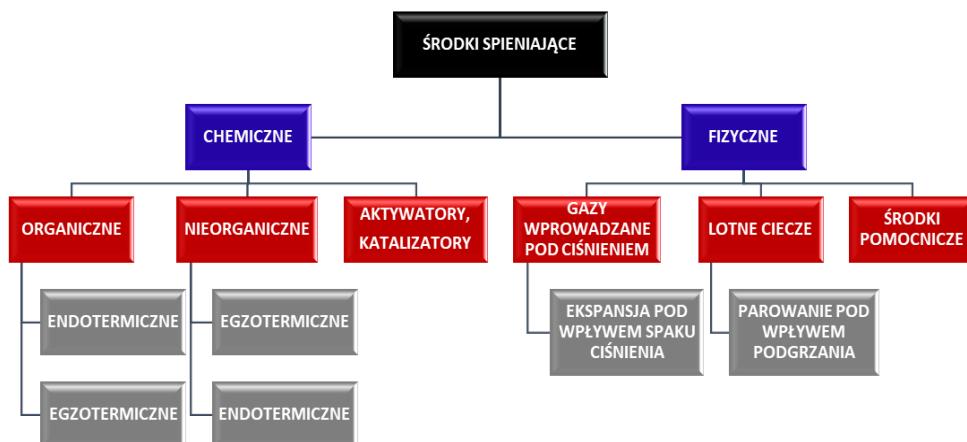
Streszczenie

W pracy przedstawiono teoretyczne metody otrzymywania ażurowych struktur biopolimerowych. Największą rolę przy wytwarzaniu materiałów o dużej powierzchni właściwej odgrywają metody wytwarzania struktur spienianych, choć za prekursora metod bottom-top należałoby uznać szereg metod rapid prototyping. To ciągła ewolucja technologii wytwarzania materiałów o rozwiniętej powierzchni właściwej wskazuje na elektroprzędzenie jako obiecującą technologię. Przedstawiona w opracowaniu technika umożliwia, oprócz wytworzenia włóknistej struktury ażurowej, także dodatkowe wykonanie porów na powierzchni pojedynczych włókien co zostało przedyskutowane na przykładzie elektroprzędzenia biopolimeru poli(kwasu mlekowego) (PLA). Benefitem płynącym z zastosowania metody elektroprzędzenia jest fakt, że jest to technika nieniszcząca co pozwala na wielokrotne przetwarzanie tego samego materiału bez negatywnego oddziaływania na jego właściwości i strukturę. Dodatkowo łatwość sterowania strukturą końcową oraz możliwość uzyskania w jednym procesie włókien porowatych jak również szeroka gama znajdujących tu zastosowanie materiałów, stawiają elektroprzędzenie w świetle możliwych technik wytwarzających struktury o znacznie zwiększonej powierzchni właściwej.

1. Wstęp

Do wytwarzania materiałów o rozwiniętej powierzchni właściwej można zastosować kilka różnych metod: spienianie chemiczne, spienianie fizyczne, odlewanie z roztworu z wymywaniem porogenu, metody rapid prototyping oraz elektroprzędzenie. Z historycznego jak i z praktycznego punktu widzenia największą rolę w tworzeniu struktur o rozwiniętej powierzchni właściwej odgrywają metody wykorzystujące wytwarzanie struktur spienianych czyli: odlewanie z roztworu z wymywaniem porogenu oraz spienianie chemiczne lub fizyczne które opierają się na zastosowaniu poroforów. SCPL (ang. Solvent Casting Particulate Leaching) opiera się na selektywnym wymywaniu cząstek zdyspergowanych w matrycy polimerowej. Proces ten składa się z następujących etapów: uzyskanie roztworu polimerowego (rozpuszczanie polimeru w dobranym rozpuszczalniku organicznym); zdyspergowanie cząstek porogenu w roztworze polimerowym; odlewanie roztworu do form; utrwalenie kształtu (odparowanie rozpuszczalnika); otrzymanie porowatej struktury (wymycie cząstek porogenu z matrycy polimerowej) (Liu i in. 2008, Armentano i in. 2010). Najczęściej stosowanymi porogenami są: chlorek sodu, sacharoza, glukoza, sfery żelatynowe, winian sodu oraz cytrynian sodu o odpowiedniej frakcji ziarnowej (Yang i in. 2001, Ma 2008, Cai i in. 2002). Można również stosować kulki parafinowe, wówczas proces wymywania prowadzi się w podwyższonej temperaturze (Reignier i Huneault 2004). Jednym z wymagań jest nierozpuszczalność porogenu w rozpuszczalniku stosowanym w celu uzyskania roztworu polimeru (Stevens i in. 2008). Spienianie chemiczne/fizyczne gdzie strukturę komórkową otrzymuje się przy użyciu fizycznych (PBA) lub chemicznych (CBA) środków porujących (podział środków spieniających przedstawiony został na rysunku 1). Do środków fizycznych możemy zaliczyć: azot w stanie gazowym bądź ditlenek węgla chlorofluorowęglowodory inne łatwo lotne węglowodory alifatyczne. Porofory chemiczne stanowią zazwyczaj substancje stałe, rozkładające się z wydzieleniem produktów gazowych. Bardziej efektywne jest stosowanie fizycznych środków spieniających ze względu na brak ograniczenia temperatury rozkładu, ponadto mogą być przetwarzane poniżej temperatury krytycznej. Zaletą

fizycznych poroforów są także niższe koszty oraz możliwość uzyskania morfologii mikrokomórkowej. (Bieliński 2004). Zaletą którą osiągamy przy zastosowaniu obu przedstawionych metod to przypadkowa wysokorozwinięta struktura.



Rys.1. Podział środków spieniających.

Następnie jako prekursora metod bottom-top (czyli z dołu ku górze) należy uznać szereg metod z rodzaju rapid prototyping czyli szybkiego wytwarzania. Tutaj w pierwszej kolejności wskazać można na popularne techniki przyrostowe, czyli wszystkie wariacje na temat druku 3D ze wskazaniem na techniki: FDM (ang. Fused Deposition Modelling) – termoplastyczny materiał wyciskany przez dysze; MJP (ang. Multi Jet Printing) – fotopolimer napylany cienkimi warstwami utwardzany światłem UV; CJP (ang. Color Jet Printing)/3DP (ang. 3D Printing) – gipsowy proszek barwiony tuszem (druk 3D w kolorach); SLS (ang. Selective Laser Sintering), SLM (ang. Selective Laser Melting) – cienkie warstwy proszku spiekane laserem; SLA (ang. Stereolithography) – druk z żywic utwardzonych światłem lasera; DMLS (ang. Direct Metal Laser Sintering), EBM (ang. Electron Beam Melting) – proszki metali topione laserem dużej mocy (druk 3D z metalu); Binder Jetting - proszki metaliczne lub proszki piasku są łączone za pomocą ciekłego spoiwa. Główną zaletą tych technik jest możliwość zaprojektowania i późniejszego dokładnego odwzorowania projektu warstwa po warstwie od dołu ku górze (Wilczyński i in. 2018). Do grona metod rapid prototyping należy również metoda wycinania laserowego gdzie możemy precyzyjnie wytworzyć dany materiał wykorzystując energię wiązki laserowej. Energia wiązki laserowej, ciągłej lub impulsowej stapia cięty materiał w szczelinie cięcia lub jednocześnie stapia i odparowuje oraz stapia i spala cięty materiał: metaliczny, cermetalowy, ceramiczny czy z tworzyw sztucznych. W procesie cięcia laserowego konieczna jest również obecność, współosiowego z wiązką laserową przepływu gazu (gaz towarzyszący (ang. assist gas)) obojętnego lub reaktywnego chemicznie względem ciętego materiału. Jego zadaniem jest wydmuchanie ze szczeliny cięcia powstałych produktów (ciekłego i odparowanego materiału) (Klimpel 2012). Zaletą metody jest wysoka dokładność wykonywanego detalu jednak są i wady takie jak skomplikowana technologia oraz mówiąc prosto wypalanie/wytapianie porów we wcześniej przygotowanym litym materiale.

Obserwując dynamiczne postępujące zmiany nie powinien dziwić fakt nieustannych poszukiwań nowych, alternatywnych rozwiązań. Rozwiązaniem na które warto zwrócić uwagę jest zastosowanie techniki elektroprzędzenia z roztworu polimerowego do wytwarzania materiałów o zwiększonej powierzchni właściwej. Proces polega na wykorzystywaniu roztworu polimerowego, który poddawany jest działaniu ciśnienia oraz wysokiego napięcia w celu jego polaryzacji, co przekłada się na wyciąganie włókien z roztworu i odkładaniu ich na uziemionym kolektorze. Zmieniając parametry procesu (zestawione na rysunku 2) takie jak: przyłożone napięcie, prędkość przepływu oraz odległość kolektora można w prosty sposób wpływać na morfologię oraz aranżację przestrzenną uzyskanych tworów.

Ogromną zaletą płynącą z zastosowania tej technologii jest ogromna dostępność materiałów od tradycyjnych polimerów zaczynając na biopolimerach kończąc jedyny czynnik ograniczający to dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika. Dodatkowo jest to technika łatwiejsza w wykonaniu w porównaniu np. do wycinania laserowego oraz bez odpadowa i nieniszcząca co oznacza że materiał nie ulega zniszczeniu i można przetwarzać go wielokrotnie.



Rys.2. Zestawienie zmiennych parametrów procesu elektroprzędzenia.

2. Materiały i metody

Celem przeprowadzonych badań było uzyskanie materiałów o rozwiniętej powierzchni właściwej oraz ich porównanie z materiałami uzyskanymi w procesie spieniania. W tym celu przygotowano szereg roztworów polimerowych z poli(kwasu mlekowego) (PLA) w chloroformie (CHCl_3).

Morfologię każdej z otrzymanych struktur określono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).

2.1 Charakterystyka roztworów

Materiałem wykorzystanym do badań jest granulata o nazwie handlowej Ingeo™ Biopolymer 3052D produkowany przez amerykańską firmę NatureWorks. Zestawienie najważniejszych właściwości przedstawiono w tabeli 1. Poli(kwas mlekowy) to biodegradowalny i bioresorbowalny termoplastyczny, alifatyczny poliester. Wymieniony granulata produkowany jest z naturalnych produktów rolnych (np. mączka kukurydziana czy korzenie manioku), które zapewniają powrót podstawowych składników polimeru do środowiska w procesie biodegradacji i kompostowania bez uwalniania zanieczyszczeń. W ten sposób ogranicza się emisję gazów cieplarnianych, a także intensywne zużycie energii i zasobów nieodnawialnych.

Tab. 1. Ingeo™ Biopolimer 3052D – parametry fizyczne.

Parametr	Wartość
Temperatura mięknięcia, °C	200
Zawartość wilgoci, %	< 0.025
Wydłużenie przy rozciąganiu, %	3.5
MFR (2.16 kg, 210°C), g/10 min	14

2.2 Przygotowanie roztworów

Badania przeprowadzono na szeregu roztworów biopolimeru PLA, jako kontynuacja badań zawartych w pracy: Biotworzywa w procesie elektroprzędzenia (Sobczyk i in. 2020) różniących się stężeniami (przedstawione w tabeli poniżej). W punkcie 3.3. przedstawiono wyniki analiz dla materiałów otrzymanych przy koncentracji biopolimeru wynoszącej 13.5%.

Tab.2. Stężenie roztworów polimerów stosowanych w procesie elektroprzędzenia.

Nazwa próby	Stężenie roztworu
PLA1	6.6%
PLA2	9.6%
PLA3	11.0%
PLA4	12.4%
PLA5	12.6%
PLA6	13.5%

Dla każdej próbki procedura przygotowania wyglądała następująco:

- Odważenie odpowiedniej ilości granulatu.
- Odmierzenie danej objętości rozpuszczalnika (40 ml CHCl_3).
- Mieszanie na mieszadło magnetycznym ma na celu przyspieszenie rozpuszczania granulatu w temperaturze pokojowej.
- Umieszczenie roztworu w strzykawce będącej częścią układu badawczego.

2.3 Układ badawczy

Proces przeprowadzono na aparaturze Fluidnatek LE-10 hiszpańskiej firmy Biolnacia. Składa się z trzech głównych części:

- pompy infuzyjnej ze strzykawką i dyszą,
- kolektora do zbierania włókien,
- źródła wysokiego napięcia.



Rys.3. Układ badawczy Biolnacia Fluidnatek LE-10.

Opisu morfologii otrzymanych materiałów dokonano na podstawie analizy obrazów uzyskanych ze skaningowego mikroskopu elektronowego SEM - VEGA Tescan 3.

2.4 Analiza Skaningowym Mikroskopem Elektronowym

Badania morfologii uzyskanych struktur prowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym VEGA Tescan 3, o napięciu działa: 5,0 kV, wartości powiększenia zamieszczone są na zdjęciach oraz

w tekście. Na próbki przed analizą SEM napyłono złoto (napyłarka jonowa Kressington 108) czas napyłania: 60s, natężenie prądu: 40 mA.



Rys.4. Mikroskop VEGA Tescan 3.



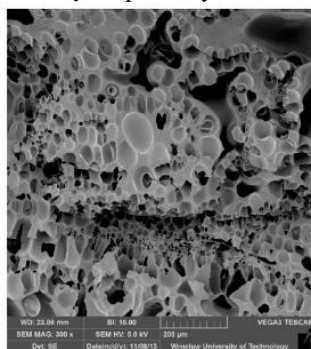
Rys.5. Napyłarka Kressington 108.

3. Wyniki i dyskusja

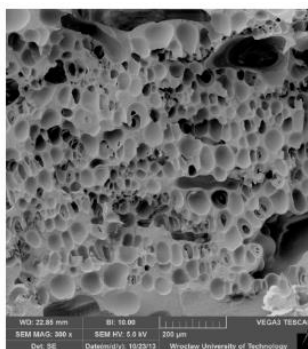
3.1 Materiały uzyskane metodą spieniania fizycznego

Struktury otrzymywane w procesie spieniania chemicznego z zastosowaniem dwutlenku węgla posiadają jednolite, bardzo duże zagęszczenie (w objętości układu) porów o przypadkowym rozmieszczeniu w materiale. Pory posiadają zróżnicowane średnice jednak wszystkie posiadają średnice znacząco większe od tych uzyskiwanych przy zastosowaniu techniki elektroprzędzenia.

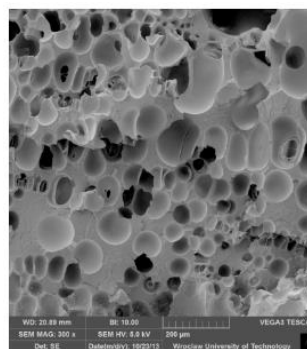
Tab. 3. Struktury PLA uzyskane metodą spieniania fizycznego w reaktorze z użyciem gazu (CO_2) oraz zmianą temperatury.



Temperatura: 150°C
Powiększenie: 300x



Temperatura: 155°C
Powiększenie: 300x

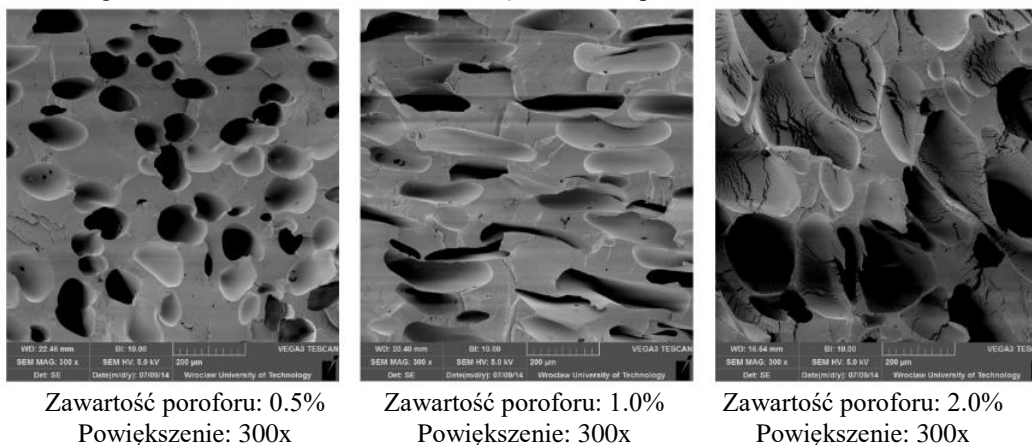


Temperatura: 160°C
Powiększenie: 300x

3.2 Materiały uzyskane metodą spieniania chemicznego

Struktury otrzymywane w procesie spieniania chemicznego z zastosowaniem środka chemicznego posiadają jednolite, umiarkowane zagęszczenie (w objętości układu) porów o przypadkowym rozmieszczeniu w materiale. Pory posiadają zróżnicowane średnice jednak wszystkie posiadają średnice znacząco większe od tych uzyskiwanych przy zastosowaniu techniki elektroprzędzenia.

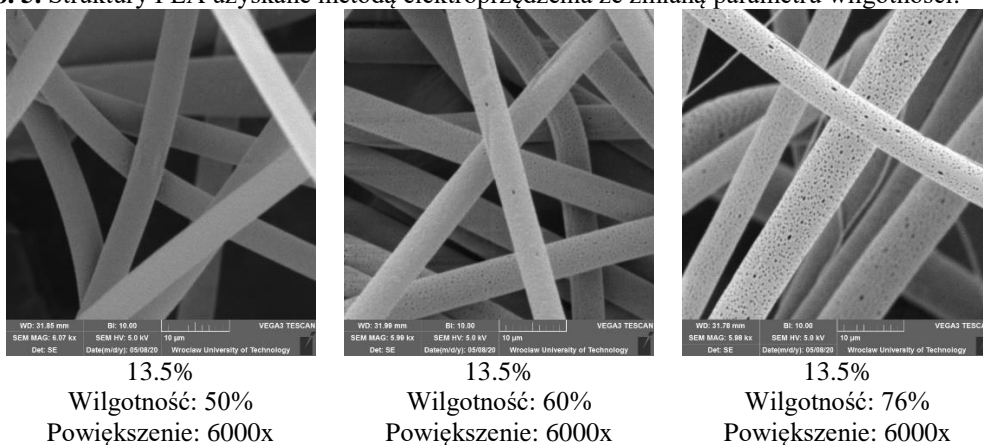
Tab. 4. Struktury PLA uzyskane metodą spieniania chemicznego w wylączarce z użyciem środka chemicznego HYDROCEROL CF40E ze zmianą zawartości poroforu.



3.3 Materiały uzyskane techniką elektroprzędzenia z roztworu biopolimeru

Struktury uzyskane w procesie spieniania fizycznego i chemicznego polilaktytu przedstawione w Tab. 3 oraz Tab. 4 znacząco różnią się od tych uzyskanych w procesie elektroprzędzenia PLA tabela 5. Zmiana takich parametrów procesowych jak: stężenie roztworu, przyłożony potencjał elektryczny oraz wilgotność wpływają na sporowacenie uzyskiwanych w procesie elektroprzędzenia struktur ażurowych. Układy otrzymywane przy zastosowaniu techniki elektroprzędzenia z roztworu biopolimeru mają charakter regularnych, cylindrycznych, jednolicie porowatych włókien. Pory cechuje przypadkowe lecz bardzo gęste rozmieszczenie w układzie, posiadają również znacząco mniejsze średnice w porównaniu do porów otrzymywanych metodami spieniania co w rezultacie determinuje znacząco większą powierzchnię właściwą tych materiałów.

Tab. 5. Struktury PLA uzyskane metodą elektroprzędzenia ze zmianą parametru wilgotności.



4. Wnioski

- Na podstawie obserwacji zdjęć uzyskanych struktur elektroprzędzenie można nazwać techniką o charakterze hybrydowym. Uzupełnia ona dotychczas stosowane techniki ponieważ proces ten łączy w sobie elementy z metody spieniania takie jak przypadkowość i wysoko rozwinięta struktura wytworu z techniką wytwarzania materiału bottom-up jak w przypadku metod rapid prototyping. Elektroprzędzenie nie jest metodą pozwalającą na zaprojektowanie detalu bo kształt wytworu jest przypadkowy ale uzyskany materiał posiada pożądane przez nas właściwości.
- Benefity jakie płyną z zastosowania procesu elektroprzędzenia do wytwarzania materiałów o zwiększonej powierzchni właściwej to: wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa, prostota wykonywania struktur, szeroka gama materiałów, technika bezodpadowa i nieniszcząca.

5. Literatura

- Armentano I, Dottori M, Fortunati E i in. (2010) Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, 2010, s. 2126–2146
- Bieliński M. (2004) Techniki porowania tworzyw termoplastycznych
- Cai Q, Yang J, Bei J (2002) A novel porous cells scaffold made of polylactide–dextran blend by combining phase-separation and particle-leaching techniques, *Biomaterials*, 23, 4483–4492.
- Klimpel A (2012) Podstawy teoretyczne cięcia laserowego metali, *Przegląd Spawalnictwa*, 6, 2-7
- Liu C, Xia Z, Czernuszka J (2008) Design and development of three-dimensional scaffolds for tissue engineering, *Chemical Engineering Research and Design*, 85, 1051–1064
- Ma P (2008) Biomimetic materials for tissue engineering, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 184–198
- Reignier J, Huneault M (2006) Preparation of interconnected polycaprolactone porous scaffolds by a combination of polymer and salt particulate leaching, *Polymer*, 47, 4703–4717
- Stevens B, Yang Y, Mohandas A i in. (2008) A review of materials, fabrication methods, and strategies used to enhance bone regeneration in engineered bone tissues, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 85, 573–582
- Wilczyński K i in. (2018) Przetwórstwo tworzyw polimerowych, 293-311
- Yang S, Leong K, Du Z i in. (2001) The design of scaffolds for use in tissue engineering part I. Traditional factors, *Tissue Engineering*, 7, 679–689

13. Budowa, właściwości i synteza zeolitów

Structure, properties and synthesis of zeolites

Jadwiga Tołpa, Agnieszka Wróblewska

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

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska: agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

Jadwiga Tołpa: jadwiga.tolpa@zut.edu.pl

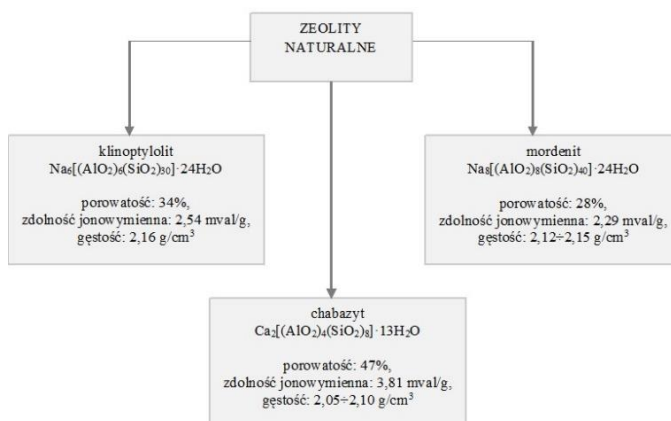
Słowa kluczowe: wrzące kamienie, klinoptylolit, chabazyt, metoda hydrotermalna, popiół lotny

Streszczenie

Dokonano przeglądu danych literaturowych dotyczących budowy, właściwości i syntezy zeolitów. W pierwszej części pracy opisano właściwości zeolitów oraz przedstawiono klasyfikację tych materiałów ze względu na stosunek molowy Si/Al, strukturę porów oraz skład pierwiastkowy. Przedstawiono budowę zeolitów. W dalszej części pracy opisano syntezę zeolitów, a szczególną uwagę skupiono na opisie hydrotermalnej metody syntezy tych materiałów. Pracę zakończono krótkim podsumowaniem.

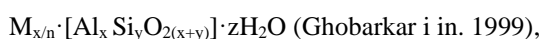
1. Wstęp

Zeolity nazywane również wrzącymi kamieniami, zostały odkryte w drugiej połowie XVIII wieku przez szwedzkiego chemika i mineraloga A. Cronstedta (Brylicki i in. 2006; Valdés i in. 2006). Wyróżnia się zarówno naturalne, jak i syntetyczne zeolity. Do grupy naturalnych zeolitów zalicza się około 40 minerałów (Valdés i in. 2006), a charakterystykę najpowszechniej występujących w przyrodzie zeolitów przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 1) (Brylicki i in. 2006).



Rys. 1. Charakterystyka wybranych zeolitów naturalnych (Brylicki i in. 2006).

Zeolity można zdefiniować jako uwodnione, glinokrzemianowe materiały porowate różnych metali (Szostak i in. 2014; Wróblewska, Milchert 2005), a ogólny wzór zeolitów ma następującą postać:

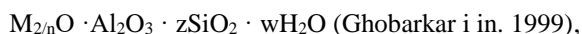


gdzie:

- M – kation metalu,
- n – ładunek kationu metalu,
- z – liczba cząsteczek wody.

Ładunek kationu metalu wynosi odpowiednio dla y/x od 1 do 6, a dla z/x od 1 do 4.

Wzór zeolitów w postaci tlenkowej ma następującą postać:



gdzie:

- $z > 2$ – stosunek SiO_2/Al_2O_3 ,
- w – liczba cząsteczek wody.

2. Opis zagadnienia

2.1 Właściwości zeolitów

Cechą charakterystyczną zeolitów, głównie naturalnych jest obecność w sieci krystalicznej cząsteczek wody, tzw. wody zeolitycznej. Jedną z najważniejszych właściwości tych materiałów, głównie naturalnych jest zdolność jonowymienna (Ghobarkar i in. 1999).

W Tab. 1 zestawiono wartości zdolności jonowymiennych dwóch naturalnych zeolitów, takich jak: klinoptylolit i chabazyt dla różnych metali. Chabazyt wykazuje prawie czterokrotnie wyższą zdolność jonowymienną dla kobaltu oraz niklu i dwukrotnie wyższą dla cynku w porównaniu z klinoptylolitem (Ouki i Kavannah 1997).

Tab. 1. Wartości zdolności jonowymiennych klinoptylolitu i chabazytu dla różnych metali (Ouki i Kavannah 1997).

metal	zdolność jonowymienna [mg/g]	
	klinoptylolit	chabazyt
Ni	0,9	4,5
Co	1,5	5,8
Cr	2,4	3,6
Zn	2,7	5,5
Cd	3,7	6,7
Cu	3,8	5,1
Pb	6,0	6,0

Zarówno naturalne, jak i syntetyczne zeolity posiadają unikatowe właściwości, takie jak: ściśle określona struktura krystaliczna z tetraedycznym rozmieszczeniem kationów metali, obecność kanałów i komór o ściśle określonych rozmiarach (od 0,2Å do 20Å) (Ghobarkar i in. 1999). Jako cechy charakterystyczne zeolitów należy wymienić: wysoką pojemność sorpcyjną, niską gęstość oraz dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą (Niwa i in. 2010).

Dla wybranych materiałów syntetycznych zdolność jonowymienna mieści się w zakresie od 0,3 do 4,7 mval · g⁻¹ (Tab. 2) (Mikuła 2014; Querol i in. 2002).

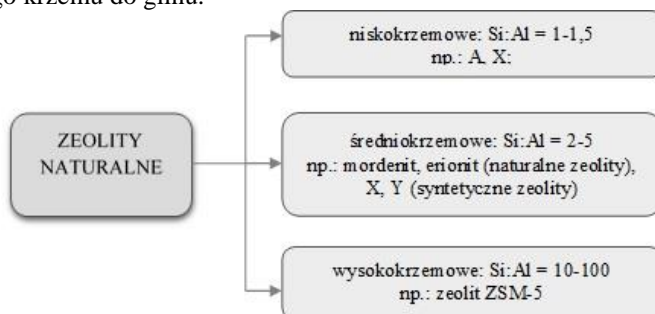
Tab. 2. Zdolność jonowymienna wybranych zeolitów syntetycznych (Querol i in. 2002).

zeolit	zdolność jonowymienna [mval · g ⁻¹]
sodalit	0,3
F linde	1,9
Na-P1	2,7
4A-X	4,7

Poza naturalnymi i syntetycznymi zeolitami wyróżnia się zeolity modyfikowane. Modyfikacja zeolitów ma na celu polepszenie właściwości jonowymiennych oraz zwiększenie pojemności sorpcyjnej (Földesová i in. 1999; Starosta i in. 2001). Do grupy syntetycznych zeolitów zalicza się około 200 minerałów (Valdés i in. 2006), a jedną z metod ich syntezy jest metoda, w której stosuje się popiół lotny. Metoda ta zostanie szerzej opisana w dalszej części pracy.

2.2 Klasyfikacja zeolitów

Zeolity można podzielić na kilka grup, a jednym z kryteriów podziału jest stosunek molowy Si do Al (Szostak i in. 2014), który w zeolitach naturalnych mieści się w zakresie od 1 do 6 (Brylicki i in. 2006). Na rysunku poniżej (Rys. 2) przedstawiono podział zeolitów, dokonany na podstawie stosunku molowego krzemu do glinu.



Rys. 2. Podział zeolitów dokonany na podstawie stosunku molowego krzemu do glinu (Szostak i in. 2014).

Stosunek molowy Si/Al zeolitów wpływa na właściwości chemiczne tych materiałów. Na przykład, zeolity o niskim stosunku Si/Al charakteryzują się zwiększoną odpornością na działanie kwasów, wysoką stabilnością w wyższych temperaturach oraz hydrofilowością. Zeolity wysokokrzemowe posiadają właściwości hydrofobowe oraz dużą jonowymiennność (Szostak i in. 2014).

Innym kryterium podziału zeolitów jest struktura porów, czyli otworów wprowadzających do komór (Mikuła 2014). Ze względu na strukturę porów zeolity można podzielić na następujące grupy:

- wąskoporowate,
- średnioporowate,
- szerokoporowate.

Pory zeolitów wąskoporowatych zbudowane są z 8-członowych pierścieni, których średnica ma wielkość od 0,30 do 0,45 nm. Pory materiałów średnioporowatych składają się z 10-członowych pierścieni o wymiarach 0,45-0,60 nm, a szerokoporowate zeolity charakteryzują 12-członowe pierścienie o średnicy od 0,6 do 0,8 nm (Mikuła 2014).

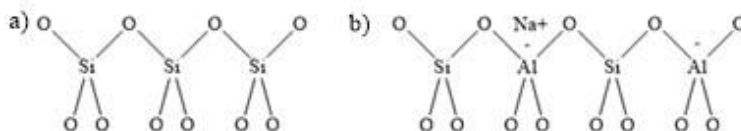
W zależności od tego, jaki metal tworzy strukturę zeolitów materiały te dzieli się na: potasowe, sodowe i wapniowe (Tab. 3) (Querol i in. 2002; Szostak i in. 2014).

Tab. 3. Przykłady zeolitów syntetycznych oraz ich wzory strukturalne (Querol i in. 2002).

Zeolity	Nazwa	Wzór strukturalny
sodowe	zeolite A	$\text{NaAlSi}_{1,1}\text{O}_{4,2} \cdot 2,25 \text{H}_2\text{O}$
	zeolite X	$\text{NaAlSi}_{1,23}\text{O}_{4,46} \cdot 3,07 \text{H}_2\text{O}$
	zeolite Y	$\text{NaAlSi}_{2,43}\text{O}_{6,86} \cdot 4,46 \text{H}_2\text{O}$
	analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	hydroxy-sodalite	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$
	hydroxy-cancrinite	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
	NaP1 zeolite	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
	herschelite	$\text{Na}_{1,08}\text{Al}_2\text{Si}_{1,68}\text{O}_{7,44} \cdot 1,8 \text{H}_2\text{O}$
	faujasite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,3}\text{O}_{8,8} \cdot 6,7 \text{H}_2\text{O}$
potasowe	kalsilite	KAlSiO_4
	phillipsite	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	K-chabazite	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	zeolite F linde	$\text{KAlSiO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
	perlialite	$\text{K}_9\text{NaCaAl}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
wapniowe	tobermorite	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

2.3 Budowa zeolitów

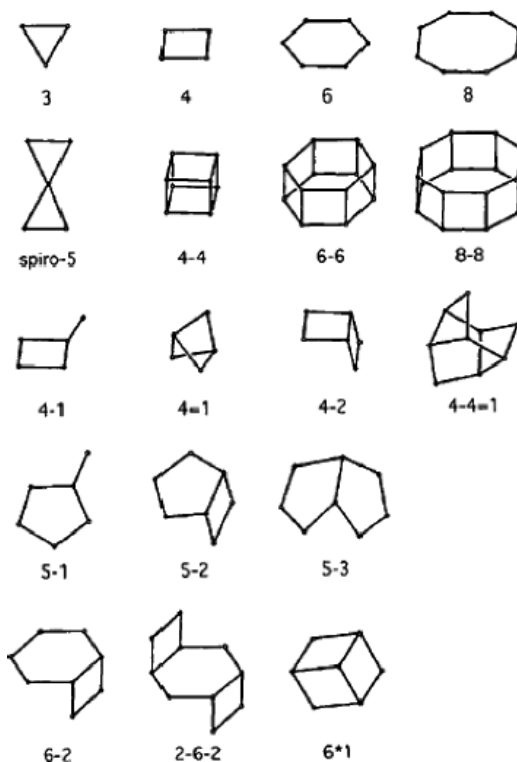
Zeolity zbudowane są z tetraedrów glinu oraz krzemu, a wokół atomu glinu lub krzemu znajdują się cztery atomy tlenu. Schemat struktury zeolitów hydrofobowych i hydrofilowych przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Struktura zeolitów: a) hydrofobowego b) hydrofilowego (Wróblewska i Milchert 2005; Brylicki i in. 2006)

AlO_4 łączą się z SiO_4 tworząc poliery czyli drugorzędowe jednostki budowy zeolitów oznaczane symbolem SBU. Istnieje kilka możliwości związania polierów w strukturze zeolitów (Rys. 4) (Ghobarkar i in. 1999, Brassell i in. 2006, Brylicki i in. 2006).

Jednostką powtarzalną w strukturze zeolitów są cele (komory), które powstają w wyniku połączenia poliedrów (Ghobarkar i in. 1999; Mikuła 2014).

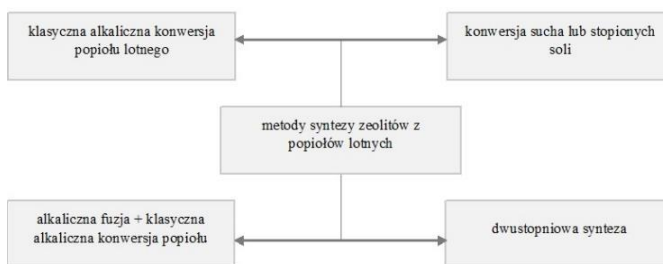


Rys. 4. Różnorodność związania polierów w strukturze zeolitów (Brassell i in. 2006).

3. Przegląd literatury

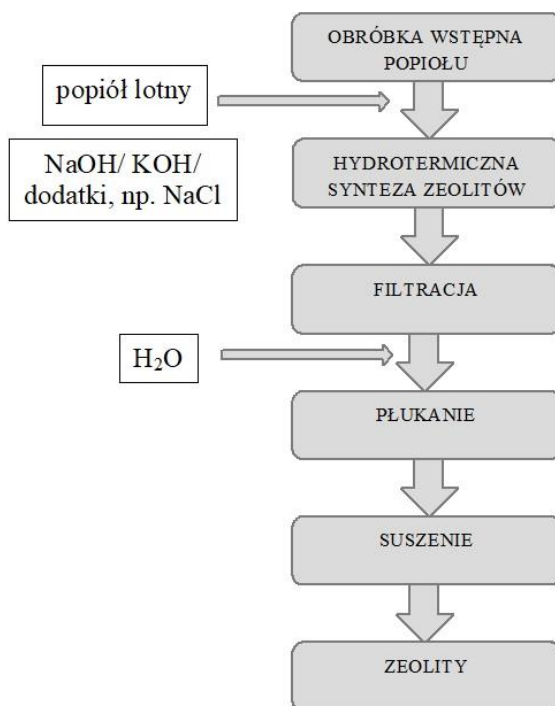
W literaturze opisano szereg zróżnicowanych metod syntezy zeolitów, w których stosowano różne zakresy temperatur oraz ilości substratów, a zróżnicowane metody otrzymywania zeolitów pozwoliły na mnogość form tych materiałów (Querol i in. 2002; Tanaka i in. 2002; Tanaka i in. 2004; Hollman i in. 1999).

Synteza zeolitów może być procesem jedno- lub wielostopniowym. Jedną z metod syntezy zeolitów jest metoda z zastosowaniem popiołów lotnych. Istnieje kilka metod syntezy zeolitów z popiołów lotnych, a metody te przedstawiono na Rys. 5 (Suchecki 2005).



Rys. 5. Metody otrzymywania zeolitów z popiołów lotnych (Sucheckie 2005).

Proces hydrotermalnej syntezy zeolitów jest procesem fizykochemicznym jedno- lub wielostopniowym. Reakcja ta prowadzona jest w roztworze alkalicznym i w warunkach zwiększonego lub atmosferycznego ciśnienia. Uproszczony schemat blokowy hydrotermalnej metody otrzymywania zeolitów przedstawiono na Rys. 6 (Querol i in. 1997).



Rys. 6. Uproszczony schemat blokowy hydrotermalnej metody otrzymywania zeolitów (Querol i in. 1997).

Pierwszym etapem hydrotermalnej syntezy zeolitów jest etap obróbki mieszaniny popiołu lotnego i wodorotlenku, najczęściej potasu i sodu w określonej temperaturze i w odpowiednich warunkach ciśnienia. W procesie tym stosuje się dodatki, na przykład NaCl. Kolejnymi etapami hydrotermalnej syntezy zeolitów są: filtracja, płukanie oraz suszenie (Querol i in. 1997)

Wyniki badań literaturowych wskazują, że im dłuższy czas prowadzenia procesu otrzymywania zeolitów tym wyższa jego wydajność. Wykazano, że wydajność procesu syntezy zeolitów wzrasta wraz ze wzrostem stężenia wodorotlenku (sodu lub potasu) i zawartości popiołu w mieszaninie reakcyjnej. Jednym z ważniejszych parametrów tego procesu jest temperatura. Zbyt wysoka temperatura procesu syntezy zeolitów może powodować zniszczenie struktury materiałów.

W określonych warunkach prowadzenia procesu syntezy danego zeolitu może powstawać inna struktura. Jako przykład należy wymienić syntezę materiału NA-P1. Proces ten prowadzono w temperaturze 200°C z zastosowaniem 0,5 mol/dm³ wodorotlenku sodu przez 15 godz. otrzymując zeolit Na-P1. Wydłużenie czasu do 24 godz. i zachowanie wyżej wymienionych warunków prowadzenia procesu pozwoliło na otrzymanie dodatkowych zeolitów, takich jak: Gmelinite, Na-P oraz Analcime (Querol i in. 1997).

Syntezę zeolitów prowadzono w różnych warunkach, a zmiennymi były: skład frakcyjny popiołu, jego stężenie w mieszaniu reakcyjnej, temperatura i czas reakcji, ilość płukania, temperatura i czas suszenia. Nieznacznie zmienione warunki syntezy zeolitów pozwoliły na otrzymanie zróżnicowanych produktów (Tab. 4) (Walek 2004).

Tab. 4. Warunki syntezy zeolitów (Walek 2004).

stężenie NaOH [mol/dm ³]	stężenie popiołu [g/dm ³]	temp. reakcji [°C]	czas reakcji [d, h, m]	liczba płukania	temp. suszenia [°C]	czas suszenia [h]	zeolit
1	300	20	1 m	8	100	6	brak
1	300	20	3 m	4	100	6	Na-X
2	100	100	3 h	4	100	6	brak
2	100	100	6 h	4	100	6	Na-P1, Na-P, Linde-B1
2	100	60	3 d	4	100	6	Na-P, Na-P1
2	100	80	3 d	4	100	6	Na-P, Na-P1
2	100	100	3 d	4	100	6	Na-P1, Na-P, Linde-B1

Poza głównymi parametrami procesu (temperatura i czas reakcji) oraz stężeniem wodorotlenku na przebieg syntezy zeolitów wpływa: intensywność mieszania, iloraz objętości frakcji stałej i ciekłej oraz rodzaj zastosowanej zasady (Steenbruggen i Hollman 1998).

Zeolityzację popiołu prowadzono w temperaturze 90°C przez 12 godz. i wykazano, że poza zmianą struktury wewnętrznej materiału, zmieniają się również jego właściwości fizyczne i chemiczne (Steenbruggen i Hollman 1998).

Podjęmowane są próby prowadzenia syntezy zeolitów z popiołów lotnych na skalę przemysłową z zastosowaniem instalacji pilotażowej. Modyfikacja metoda syntezy zeolitów z zastosowaniem popiołów lotnych w skali przemysłowej pozwala na skrócenie czasu reakcji poprzez zwiększenie temperatury procesu, wyeliminowanie procesu filtracji oraz usuwanie nadmiaru wody. Reakcję tę prowadzono w temperaturze 147°C przez około 5 godz. Modyfikacja metody pozwoliła na obniżenie kosztów procesu przy jednoczesnym zachowaniu dobrej jakości uzyskanego zeolitu (Moriyama i in. 2005).

4. Podsumowanie

Pomimo upływu wielu lat badań nad zeolitami, zainteresowanie tymi materiałami porowatymi nadal rośnie, głównie z uwagi na unikatowe ich właściwości. Do właściwości tych należą: ściśle określona struktura krystaliczna o określonym rozmiarze porów, dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa oraz wysoka stabilność termiczna i hydrotermiczna. Stale prowadzone badania nad udoskonaleniem właściwości zeolitów wskazują na szerokie możliwości ich wykorzystania w różnych dziedzinach przemysłu chemicznego.

5. Literatura

Brassell JP, Ojumu TV, Petrik LF (2016) Upscaling of zeolite synthesis from coal fly ash waste: current status and future outlook (pp. 3-23). Intech.

- Brylicki W, Stryczek S, Gonet A (2006) Zaczyny geopolimerowe do prac iniekcyjnych. *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 23, 121-129.
- Földesová M, Dillinger P, Lukáč P (1999) Sorption and Desorption of Fe(III) on natural and chemically modified zeolite, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 242, 227-230.
- Ghobarkar H, Schäfer O, Guth U (1999) Zeolites- from kitchen to space, *Prog. Solid St. Chem.* 27, 29-73.
- Hollman GG, Steenbruggen G, Jansses-Jurkovičová M (1999) A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash, *Fuel* 78, 1225-1230.
- Mikuła J (2014) Rozwiązania proekologiczne w zakresie produkcji. *Nowoczesne materiały kompozytowe przyjazne środowisku* (Kraków: Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej).
- Moriyama R, Takeda S, Onozaki M, et al. (2005) Large-scale synthesis of artificial zeolite from coal fly ash with a small charge of alkaline solution, *Fuel* 84, 1455-1461.
- Niwa M, Katada N, Okumura K (2010) Characterization and design of zeolite catalysts: solid acidity, shape selectivity and loading properties (Vol. 141). Springer Science & Business Media.
- Ouki SK, Kavannah M (1997) Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Water Management & Research* 15, 383-394.
- Querol X, Moreno N, Umaña JC, et al. (2002) Synthesis zeolites from coal fly ash: an overview, *International Journal of Coal Geology* 50, 413-423.
- Querol X, Plana F, Alastuey A, et al. (1997) Synthesis of Na-zeolites from coal fly ash, *Fuel* 8, 793-799.
- Starosta VI, Bobonich FM, Balog IS (2001) Effect of change in signe of the selectivity in the ion-exchange adsorption of cobalt by mordenite and clinoptylolite, *Theoretical and Experimental Chemistry* 37, 324-306.
- Steenbruggen G, Hollman GG (1998) The synthesis of zeolites from fly ash and the prop-erties of the zeolite products, *Journal of Geolchemical Exploration* 62, 305-309.
- Suchecki TT (2005) Zeolity z popiołów lotnych. *Otrzymywanie i aplikacje w inżynierii środowiska*, Zakład Narodowy im. Ossolińskich- Wydawnictwo, Wrocław, 18-29, 30-49.
- Szostak M, Antczak N, Barczewski M, et al. (2014) Kompozyty polimerowe z zeolitami. *Przetwórstwo Tworzyw*, 20.
- Tanaka H, Matsumura S, Hino R (2004) Formation proces of Na-X zeolites from coal fly ash, *Journal of Materiale Science* 39, 1677-1682.
- Tanaka H, Furusawa S, Hino R (2002) Synthesis, Characterization, and formation Process of Na-X Zeolite from Coal Fly Ash, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 10, 143-148.
- Valdés MG, Perez-Cordoves AI, Diaz-Garcia ME (2006) Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25 (1), 24-30.
- Wałek T (2004) Adsorpcja SO₂ i NO_x na złożu zeolitów syntetycznych otrzymanych z popiołów lotnych, praca doktorska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Wróblewska A, Milchert E (2005) Charakterystyka katalizatorów tytanowo-silikalitowych. *Przemysł Chemiczny*, 84, 723-728.

14. Zastosowania zeolitów

Applications of zeolites

Jadwiga Tołpa, Agnieszka Wróblewska

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

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Agnieszka Wróblewska: agnieszka.wroblewska@zut.edu.pl

Jadwiga Tołpa: jadowiga.tolpa@zut.edu.pl

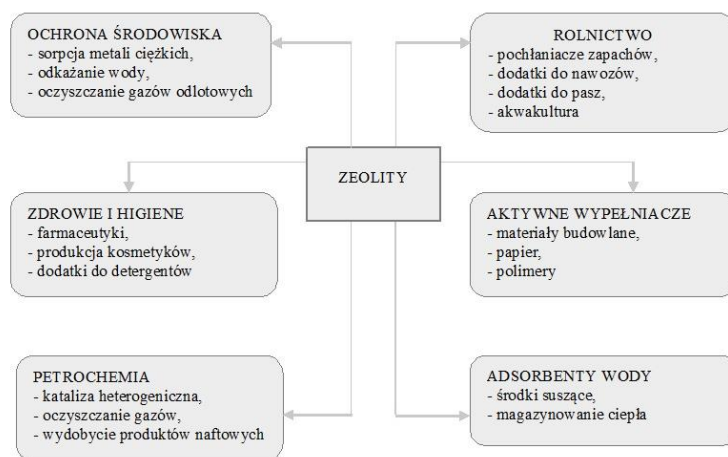
Słowa kluczowe: rolnictwo, kataliza, oczyszczanie gazów, osuszanie gazów, oczyszczanie wody i ścieków

Streszczenie

Artykuł jest pracą przeglądową, w której opisano zastosowania zeolitów. Szczególną uwagę skupiono na opisie zastosowań tych materiałów w rolnictwie, katalizie, oczyszczaniu i osuszaniu gazów oraz na usuwaniu metali ciężkich z wody i ścieków. Zeolity znajdują również zastosowanie w medycynie. Materiały te są stosowane do produkcji nici i narzędzi chirurgicznych oraz sztucznych organów.

1. Wstęp

Zeolity, czyli glinokrzemianowe materiały porowate posiadają szereg unikatowych właściwości, które pozwalają na wykorzystanie ich w różnych dziedzinach przemysłu chemicznego, takich jak: rolnictwo, ochrona środowiska, czy petrochemia (Rys. 1) (Król 2020).



Rys. 1. Kierunki zastosowań zeolitów (Król 2020).

Do właściwości tych należą: wysoka pojemność adsorpcyjna, kwasoodporność, odporność na działanie wysokiej temperatury, zdolność molekularno-sitowa oraz dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa z dostępnymi miejscami aktywnymi, której wartość dochodzi do $1,5\ 000\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$. Wyżej wymienione właściwości pozwalają na zastosowanie zeolitów w procesach, w których wykorzystuje się sorpcję i wymianę jonową. Zaletą tych materiałów jest możliwość modyfikacji miejsc aktywnych. Każdego roku na całym świecie wykorzystuje się około 3,6 megaton zeolitów naturalnych, a dominującym obszarem ich zastosowań jest przemysł rolniczy. Jednymi z głównych producentów tych materiałów są następujące kraje: Niemcy, Japonia Południowa oraz Kuba (Eyde 2005).

Cena zeolitów zależy od ich rodzaju oraz uziarnienia. Utrzymuje się ona na podobnym poziomie od kilku lat. Na przykład, cena klinoptylolitu mieści się w zakresie 35\$-500\$ za tonę, a cena

chabazytu jest wyższa i wynosi od 200\$ do 2000\$ za tonę. Najdroższymi zeolitami są materiały o jednorodnym uziarnieniu. Cena takich materiałów może wynosić do 4000 \$ za tonę (Eyde 2005).

Od dawna korzystano z właściwości zeolitów naturalnych, a zeolity syntetyczne otrzymywano początkowo w warunkach naturalnych, a później w skali laboratoryjnej. W procesie syntezy zeolitów stosowano popioły wulkaniczne oraz popioły lotne (Barth-Wirsching i in. 1993)

Możliwości otrzymania zeolitów różnymi metodami pozwoliły na szerokie ich wykorzystanie w przemyśle chemicznym oraz w ochronie środowiska. Jednak nie spowodowało to zmniejszenia zainteresowania materiałami naturalnymi. Obecnie, zarówno zeolity syntetyczne, jak i naturalne cieszą się nie słabnącym zainteresowaniem wielu badaczy i są chętnie wykorzystywane w wielu procesach fizycznych, fizykochemicznych oraz biochemicznych (Rabo 2002).

2. Opis zagadnienia

2.1 Zastosowanie zeolitów w rolnictwie

Zdolności jonowymienne i sorpcyjne zeolitów pozwalają na szerokie ich wykorzystanie w przemyśle rolniczym. Firmy znajdujące się w Stanach Zjednoczonych oferują produkty na bazie chabazytu oraz klinoptylolitu. Obecnie w rolnictwie znajdują zastosowanie zeolity naturalne, z uwagi na fakt, że są to materiały ekologiczne i nie są szkodliwe dla człowieka oraz zwierząt. Zeolity znalazły szerokie zastosowania w rolnictwie jako nośniki pestycydów, herbicydów oraz jako dodatki nawozowe. Materiały te są wykorzystywane jako dodatki do pasz dla zwierząt (głównie dla świń i owiec) oraz jako dodatki do karm dla kotów i ptaków. Zeolity są stosowane jako kondycjonery gleby i pozwalają na dostarczenie do gleby składników odżywczych dla roślin oraz zapobiegają wymywaniu tych składników (Eyde 2005). Zeolity stosuje się przy produkcji nawozów mineralnych. Ich użycie pozwala na wprowadzenie do gleby ważnych składników odżywczych, takich jak: jony fosforanowe, potasowe oraz amonowe. Ze względu na możliwość utrzymywania wody w zeolitach ogranicza się potrzebę nawadniania ziemi (Ghobarkar i in. 1999).

Na polskim rynku dostępny jest nawóz *Gardenvit*, w którego skład wchodzi zeolity, a preparat ten jest skutecznie stosowany jako pochłaniacz z gleby metali ciężkich. Jego działanie pozwala na skuteczne zmniejszanie kwasowości gleby oraz zatrzymywanie wody (Florovit, <http://www.florovit.pl>)

Produkt o nazwie *Alga Eater*, dostępny na rynku amerykańskim stosuje się do usuwania alg ze zbiorników wodnych lub stawów hodowlanych (na przykład w hodowli krewetek) oraz amoniaku z wody. Powszechnie zeolity naturalnie są chętnie wykorzystywane w gospodarstwach jako pochłaniacze zapachu (Eyde 2005).

Zeolity skutecznie zastosowano do produkcji nawozów, które efektywnie uwalniają miedź. Materiały te mogą być również stosowane do gleb zawierających małą ilość miedzi. W rolnictwie znajdują również zastosowanie modyfikowane zeolity. Jako przykład należy podać klinoptylolit modyfikowany jonami miedzi (Cu^{2+}), który zastosowano w hydroponice kukurydzy (Sersen i in. 2003).

Zeolity są chętnie wykorzystywane w usuwaniu metali z gleb. Na przykład, zeolity otrzymywane z popiołów lotnych są efektywnie stosowane w immobilizacji jonów, takich metali jak: cynk, nikiel, miedź, kobalt, kadm w procesie sorpcji gleby (Querol i in. 2006). Zeolity otrzymane *in situ* skutecznie zastosowano w oczyszczaniu gleby. Materiały te otrzymano z popiołu lotnego, a reakcję prowadzono w temperaturze około 30°C (Terzano i in. 2005).

3. Przegląd literatury

3.1 Zastosowanie zeolitów w katalizie

Zeolity sukcesywnie stosowano w procesach katalizy i separacji wraz z rozwojem różnych technik ich syntezy. Jednym z ważniejszych osiągnięć był proces syntezy tych porowatych materiałów o wysokiej zawartości ditlenku krzemu (powyżej 95%) i zastosowanie ich w procesie separacji oraz syntezy (Zones, Davis 1996).

Zeolity znalazły szerokie zastosowanie w procesach chemicznych przemysłu petrochemicznego jako nośniki katalizatorów (Rys. 2) (Ghobarkar i in. 1999).



Rys. 2. Kierunki zastosowań zeolitów w procesach chemicznych przemysłu petrochemicznego (Ghobarkar i in. 1999).

W procesach wymienionych na Rys. 2 największe zastosowanie znalazły, takie zeolity jak: ZSM-5, Linde X, Linde Y oraz mordenit. Żywotność tych materiałów jest długa i wynosi od kilku miesięcy do kilku lat. Ich dezaktywacja może być spowodowana działaniem temperatury lub zatkaniem porów. Możliwa jest reaktywacja tych materiałów (Ghobarkar i in. 1999).

Zeolity są stosowane jako katalizatory w reakcjach chemicznych (Ghobarkar i in. 1999), a katalityczne zastosowanie zeolitów znane było już w latach sześćdziesiątych. Istnieje wiele publikacji na temat katalitycznego zastosowania zeolitów (Dartt, Davis 1994).

3.2 Zastosowania zeolitów w oczyszczaniu i osuszaniu gazów

Ze względu na budowę i właściwości zeolitów materiały te są chętnie wykorzystywane w procesach oczyszczania, osuszania i rozdzielania gazów, a w procesach separacji gazów są one stosowane od ponad czterdziestu lat (Zones, Davis 1996; Walek 2002).

Różnorodność wielkości porów i obecność kationów w zeolitech pozwala na zastosowanie tych materiałów w procesach rozdzielania mieszanin gazów. Zeolity otrzymane z popiołów lotnych skutecznie stosowano w usuwaniu dwutlenku węgla, dwutlenku siarki oraz tlenków azotu (Walek 2002).

3.3 Zastosowania zeolitów w oczyszczaniu wody i ścieków

Jednym z ważniejszych obszarów zastosowań zeolitów jest oczyszczanie wody i ścieków z jonów amonowych (NH_4^+). Proces ten prowadzony jest na skalę przemysłową, a dominującym zeolitem naturalnym stosowanym w tym procesie jest klinoptylolit (Gaspard i in. 1983). W procesie oczyszczania wody i ścieków zastosowanie znajdują również zeolity syntetyczne (Miladinovic i in. 2004).

Innym, dominującym zastosowaniem zeolitów, w którym wykorzystuje się ich właściwości jonowymiennie jest system oczyszczania oraz zmiękczenia wody (Ghobarkar i in. 1999).

Jednym z przykładów komercyjnego zeolitu dostępnego na polskim rynku jest produkt o nazwie *Crystal-Right™*. Zeolit ten jest chętnie wykorzystywany do usuwania, takich metali jak: żelazo, wapń, mangan oraz jonu amonowego za pomocą wymiany jonowej. Crystal-Right jest stosowany do alkaliczowania wody (CrystalRight™, http://www.uzdatnianiewody.com/text.pl/crystal_right_tekst.htm).

Jednym z najczęściej stosowanych zeolitów naturalnych w procesie oczyszczania ścieków z metali ciężkich jest klinoptylolit. Znaczna pojemność jonowymienna klinoptylolitu pozwala na efektywne usuwanie jonów metali ciężkich znajdujących się w środowisku wodnym. Do jonów tych należą jony następujących metali: ołowiu, cynku, kadmu, niklu, żelaza, chromu oraz manganu (Faghiihan, Bowman 2005).

Wyniki niektórych badań wskazują, że wydajność procesów oczyszczania wody i ścieków jest większa przy użyciu zeolitów syntetycznych w porównaniu do zeolitów naturalnych (Tab. 1) (Alvarez-Ayuso i in. 2003).

Tab. 1. Porównanie wydajności procesów oczyszczania wody i ścieków z zastosowaniem Na-P1 (zeolitu syntetycznego) i klinoptylolitu (zeolitu naturalnego) (Alvarez-Ayuso i in. 2003).

Nazwa zeolitu	Wydajność			
	mmol Cr/g	mmol Ni/g	mmol Zn/g	mmol Cu/g
Na-P1	0,838	0,342	0,499	0,795
klinoptylolit	0,079	0,034	0,053	0,093

Zeolit Na-P1 wykazuje 10-krotnie większą wydajność w porównaniu do klinoptylolitu, a Na-P1 wykazuje podobną skuteczność w procesie usuwania metali ze ścieków galwanicznych.

Porównano wyniki badań dotyczące procesu oczyszczania ścieków z kobaltu i kadmu z zastosowaniem zeolitów syntetycznych, takich jak: zeolit A, zeolit X, zeolit Y, ZSM-5 oraz zeolitu naturalnego, erionitu i wykazano, że najefektywniej ten proces prowadzić z zastosowaniem zeolitów: A, X i Y (Solache-Ríos 2001). Prowadzono badania nad zastosowaniem zeolitów X w oczyszczaniu ścieków z jonów Zn i Pb i wykazano ich skuteczność w tym procesie (Badillo-Almaraz i in. 2003).

Skuteczność usuwania metali z wody lub ścieków wzrasta ze wzrostem pH. Wniosek ten wysunięto na podstawie badań dotyczących zastosowania Na-X w usuwaniu jonów ołowiu, a badania te prowadzono w zakresie pH 5-7 (Shibata, Seff 1997). Słuszność stwierdzenia wpływu pH na skuteczność usuwania metali potwierdzają badania opisane przez Zamboulisa i współpracowników dotyczące usuwania jonów Cu, Zn, czy Cr. W procesie tym uzyskano prawie 100% skuteczność usuwania jonów Zn. Warunki prowadzenia procesu były następujące:

- stężenie początkowe metalu: 50 mg Zn/dm³,
- ilość zastosowanego zeolitu: 2g/dm³,
- pH=6 (Zamboulis i in. 2004).

Zeolit typu Y znalazł zastosowanie w procesie usuwania arsenu. Wykazano, że istotną właściwością tego materiału jest możliwość buforowania roztworów. Właściwość ta pozwala na efektywne działanie zeolitu typu Y w szerokim zakresie pH, wynoszącym od 2 do 12 (Shevade, Ford 2004).

Niektóre zeolity są chętnie wykorzystywane w procesie oczyszczania zanieczyszczeń organicznych. Jako przykład należy wymienić zeolit ZSM-5, który zastosowano w procesie flokulacji połączonym z procesem usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Zastosowanie materiału ZSM-5 pozwala na 95% oczyszczenie ścieków z organicznych zanieczyszczeń (Metes i in. 2004).

3.4 Inne zastosowania zeolitów

Modyfikowane zeolity naturalne są stosowane do utleniania różnych związków chemicznych (Rys. 3), na przykład do utleniania etylenu. Utlenianie etylenu przez zeolity pozwala na lepsze przechowywanie kwiatów i owoców (Eyde 2005).



Rys. 3. Przykładowe zastosowania zeolitów naturalnych w postaci granulatów (Eyde 2005).

Zeolity są chętnie wykorzystywane do produkowania środków antybakteryjnych, które mogą być stosowane do wytworzenia materiałów chirurgicznych oraz pokrywania powierzchni zabawek zapewniając ich większą sterylność (Tomohiro i Yukihiko 1999).

4. Podsumowanie

Zeolity, ze względu na możliwości szerokiego zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu chemicznego stanowią interesującą grupę materiałów badawczych. Oczekuje się, że wraz z rozszerzeniem zdolności sorpcyjnych gazów (głównie dwutlenku węgla), w przyszłości materiały te będą szerzej wykorzystywane w medycynie przy produkcji sztucznych organów, takich jak: sztuczne serce, wątroba oraz płuca (Ghobarkar i in. 1999).

5. Literatura

- Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sánchez A, Querol X (2003) Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water research*, 37 (20), 4855-4862.
- Badillo-Almaraz V, Trocellier P, Dávila-Rangel I (2003) Adsorption of aqueous Zn (II) species on synthetic zeolites. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 210, 424-428.
- Barth-Wirsching U, Höller H, Klammer D et al. (1993) Synthetic zeolites formed from expanded perlite: type, formation conditions and properties. *Mineralogy and petrology*, 48 (2), 275-294.
- Crystal-Right™, http://www.uzdatnianiewody.com/text.pl/crystal_right_tekst.htm
- Dartt CB, Davis ME (1994) Applications of zeolites to fine chemicals synthesis. *Catalysis today*, 19 (1), 151-186.
- Eyde TH (2005) Zeolites. *Mining Engineering*, 57, 61-63.
- Faghihian H, Bowman RS (2005) Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations. *Water research*, 39 (6), 1099-1104.
- Florovit, <http://www.florovit.pl>
- Gaspard M, Neveu A, Martin G (1983) Clinoptilolite in Drinking Water Treatment for NH₄⁺ Removal (Utilisation De La Clinoptilolite En Potabilisation Des Eaux--Elimination De L'Ion NH₄⁺). *Water Research*, 17 (3).
- Ghobarkar H, Schaf O, Guth U (1999) Zeolites—from kitchen to space. *Progress in Solid State Chemistry*, 27 (2-4), 29-74.
- Król M (2020) Natural vs. Synthetic Zeolites.
- Metes A, Kovačević D, Vujević D et al. (2004) The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. *Water Research*, 38 (14-15), 3373-3381.
- Miladinovic N, Weatherley LR, López-Ruiz JL (2004) Ammonia removal from saline wastewater by ion exchange. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 4 (4-5), 169-177.
- Querol X, Alastuey A, Moreno N et al. (2006) Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, 62 (2), 171-180.
- Rabo JA (2002) Future opportunities in zeolite science and technology. *Applied Catalysis A: General*, 229 (1-2), 7-10.
- Sersen F, Cik G, Havranek E (2003) Preparation and properties of zeolite fertilizer able to slowly release copper. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 10 (12), 1291-1299.
- Shevade S, Ford RG (2004) Use of synthetic zeolites for arsenate removal from pollutant water. *Water research*, 38 (14-15), 3197-3204.
- Shibata W, Seff K (1997) Pb²⁺ Exchange Isotherms for Zeolite Na-X at pH 5, 6, and 7. *Zeolites*, 19 (1), 87-89.
- Solache-Ríos M (2001) Cation-exchange capacities of zeolites A, X, Y, ZSM-5 and Mexican erionite compared with the retention of cobalt and cadmium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250 (1), 205-206.
- Tomohiro M, Yukihiko N (1999) A New Antibacterial Agent: Antibacterial Zeolite, *Artificial Organs* 23 (1999) 129-130.

- Terzano R, Spagnuolo M, Medici L et al. (2005) Zeolite synthesis from pre-treated coal fly ash in presence of soil as a tool for soil remediation. *Applied Clay Science*, 29 (2), 99-110.
- Walek TT (2002) Adsorpcja SO₂ i NO_x na złożu zeolitów syntetycznych otrzymanych z popiołów lotnych.
- Zamboulis D, Pataroudi SI, Zouboulis AI et al. (2004) The application of sorptive flotation for the removal of metal ions. *Desalination*, 162, 159-168.
- Zones SI, Davis ME (1996) Zeolite materials: recent discoveries and future prospects. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (1), 107-117.