

**Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce**

**Technika i inżynieria: materiały, polimery i kompozyty**



[www.mlodzinaukowcy.com](http://www.mlodzinaukowcy.com)

Poznań 2021

**Redakcja naukowa**

dr Jędrzej Nyćkowiak

dr hab. Jacek Leśny, prof. UPWR

**Wydawca**

Młodzi Naukowcy

[www.mlodzinaukowcy.com](http://www.mlodzinaukowcy.com)

[wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com](mailto:wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com)

**ISBN (całość 978-83-66743-20-5)**

**ISBN (wydanie online 978-83-66743-61-8)**

**ISBN (wydanie drukowane 978-83-66743-62-5)**

Ilość znaków w książce: 339 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 8.5

Data wydania: sierpień 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**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Nano srebro – właściwości, ekotoksyczność, zastosowanie</b>   | <b>7</b>  |
| <i>Klaudia Chuchracka, Grzegorz Schroeder</i>   |           |
| <b>2. Czy istnieje zagrożenie dla środowiska z powodu stosowania nanomateriałów?</b>  | <b>13</b> |
| <i>Klaudia Chuchracka, Grzegorz Schroeder</i>   |           |
| <b>3. Właściwości fotokatalityczne CeO<sub>2</sub></b>  | <b>20</b> |
| <i>Kucio Karolina</i>   |           |
| <b>4. Otrzymywanie oraz zastosowanie hydrożelowych elektrolitów polimerowych</b>  | <b>25</b> |
| <i>Lewandowska Aneta, Gajewski Piotr, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sądaj, Ratajczak Olga, Marcinkowska Agnieszka</i>                       |           |
| <b>5. Otrzymywanie światłoutwardzalnych kompozytów polimerowych zawierających Al<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si</b>                | <b>33</b> |
| <i>Lewandowska Aneta, Mariola Sądaj, Katarzyna Szcześniak, Marcinkowska Agnieszka, Gajewski Piotr, Patrycja Mikosz</i>                      |           |
| <b>6. Wpływ akrylanu na właściwości mechaniczne jonożeli polimerowych tiol-en</b>   | <b>38</b> |
| <i>G. Przesławski, A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądaj, A. Marcinkowska</i>  |           |
| <b>7. Synteza hydrożeli do potencjalnych zastosowań w inżynierii tkankowej</b>  | <b>44</b> |
| <i>Przesławski Grzegorz, Piasecka Julia, Szcześniak Katarzyna, Gajewski Piotr, Marcinkowska Agnieszka, Sądaj Mariola, Lewandowska Aneta</i> |           |
| <b>8. Cor-ten – Badania nad strukturą i właściwościami</b>  | <b>52</b> |
| <i>Rumiński Radosław, Wieczorkowski Dawid</i>   |           |
| <b>9. Zastosowanie modyfikowanych nanocząstek magnetycznych w nowoczesnej diagnostyce medycznej</b>   | <b>58</b> |
| <i>Anna Szymczyk, Robert Ziółkowski, Marcin Drozd, Elżbieta Malinowska</i>  |           |
| <b>10. Wpływ jedno- i dwuwartościowych kationów na adsorpcję DNA na modyfikowanych nanocząstkach magnetycznych</b>                          | <b>65</b> |
| <i>Anna Szymczyk, Robert Ziółkowski, Marcin Drozd, Elżbieta Malinowska</i>  |           |
| <b>11. Otrzymywanie polimerów na bazie D-limonenu oraz kwasu poli(mlekowego)</b>  | <b>73</b> |
| <i>Jadwiga Tołpa, Agnieszka Wróblewska</i>  |           |
| <b>12. Otrzymywanie mikrokapsułek na bazie chitozanu oraz olejku pomarańczowego</b>   | <b>81</b> |
| <i>Jadwiga Tołpa, Agnieszka Wróblewska</i>  |           |
| <b>13. Nanomateriały na bazie biowęgla</b>  | <b>89</b> |
| <i>Zięzio Magdalena</i>   |           |
| <b>14. Węgłe aktywne o właściwościach magnetycznych – metody syntezy</b>  | <b>96</b> |
| <i>Zięzio Magdalena</i>   |           |



Przedmowa

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

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 najmłodszy 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 czasopiśmie. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nauki, jak i każdego autora, budując jego potencjał naukowy i osobisty.

*Redakcja*



## **1. Nano srebro – właściwości, ekotoksyczność, zastosowanie**

Nanosilver – properties, ecotoxicity and applications

Klaudia Chuchracka, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Grzegorz Schroeder

Chuchracka Klaudia: klaudia.chuchracka@onet.pl

Słowa kluczowe: nanotechnologia, toksykologia, nanometale

### **Streszczenie**

Srebro od wieków jest cenionym metalem szlachetnym, głównie ze względu na zastosowanie w przemyśle oraz do produkcji biżuterii. Srebro uznawane jest za nietoksyczny, bezpieczny, nieorganiczny środek przeciwbakteryjny i przeciwgrzybiczy. Zmiana wielkości, do skali nano otworzyła nowe możliwości komercyjnego zastosowania srebra (Ag NP). W ostatnim okresie czasu stało się ono niezwykle popularnym dodatkiem w różnorodnych produktach konsumenckich, w tym w tworzywach sztucznych, mydłach, pastach, żywności i tekstyliach, zwiększając w ten sposób ich wartość rynkową. Z drugiej strony istnieje konieczność intensyfikacji badań nad toksycznością środowiskową tego nowego materiału. Kluczowe czynniki mające wpływ na toksyczność nanosrebra to: jego rozmiar, kształt, powłoka powierzchniowa, ładunek powierzchniowy i warunki uwalniania jonów srebra do środowiska. Na podstawie tych badań ustalono, że Ag NP mogą bezpośrednio uszkadzać błony komórkowe, zakłócać produkcję ATP i replikację DNA, uwalniać toksyczne jony  $Ag^+$  ze struktur nano i wytwarzać reaktywne formy tlenu, które utleniają składniki komórki. W artykule przedstawiano: właściwości, ekotoksyczność oraz zastosowanie nanosrebra, produktu coraz powszechniej stosowanego w wielu wyrobach komercyjnych, a także problemy związane z wprowadzeniem nanometalu do komercyjnego zastosowania oraz jego wpływu na środowisko.

### **1. Wstęp**

Kiedy słyszymy o srebrze, zazwyczaj pierwszą rzeczą, o której myślimy jest biżuteria. W rzeczy samej, metaliczne srebro jest stosowane na szeroką skalę do wyrobu różnorodnych ozdób, a także do wytwarzania monet czy elementów elektronicznych. Niewielu z nas zdaje sobie sprawę z tego, że ten sam pierwiastek w skali nano, czyli w zakresie wielkości materiału od 1 do 100 nanometrów wykazuje odmiennie właściwości fizyczne i różną reaktywność chemiczną w środowisku w stosunku do metalicznej makro formy. Dzieje się tak, ponieważ wraz z redukcją rozmiarów cząsteczek, rośnie stosunek powierzchni do objętości. Nanocząstki (NP) stają się przez to bardziej aktywne biologicznie, co może prowadzić do nieoczekiwanych interakcji z systemami biologicznymi (Singh i Nalwa 2007; Zhao i Nalwa 2007; Sengul i Asmatulu 2020). NP mogą przenikać przez bariery biologiczne i docierać do organów i komórek systemów biologicznych, które dla dużych cząsteczek o analogicznym składzie są normalnie niedostępne (Kumar i in. 2011; Oberdorster i in. 2007).

### **2. Opis zagadnienia**

Nanometryczne srebro posiada unikatowe właściwości antybakteryjne, optyczne oraz wykazuje wysokie przewodnictwo elektryczne. Dlatego też nano Ag jest jednym z najczęściej produkowanych nanomateriałów. Stanowi on około 55% materiałów nanometrycznych, wytwarzanych na świecie. Dzisiaj nanosrebro stanowi ważny dodatek o działaniu bakteriobójczym w materiałach służących do wytwarzania opatrunków, sprzętu chirurgicznego, kosmetyków, dezodorantów, proszków do prania, opakowań, środków do oczyszczania wody i różnych rodzajów tekstyliów (Deshmukh i in. 2019; Foldbjerg i in. 2014).

W tym kontekście należy wpływ nanosrebra na środowisko rozpatrywać w następujących kategoriach:

- wpływu wielkości cząstek materiału, jego kształtu oraz rodzaju grup funkcyjnych zakotwiczonych na powierzchni,
- szybkości uwalniania jonów srebra ze struktury Ag NP,
- sposobu przemieszczania się nanosrebra w środowisku, w tym oddziaływanie z komórkami biologicznymi,
- działania ocenianego makroskopowo na florę i faunę poddaną działaniu Ag NP.

### 3. Przegląd literatury

Srebro jonowe oraz nanocząstki srebra mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska i żyjących w nim organizmów. Toksyczność tych materiałów zależy od: rozpuszczalności, rozmiaru (mniejsze cząsteczki zazwyczaj są bardziej toksyczne), funkcjonalizacji powierzchni (dużą rolę odgrywa ładunek i związki organiczne osadzone na powierzchni), zdolności do tworzenia skupisk, kształtu i składu nanomateriału. Nanosrebro pokryte węglowodorami jest bardziej toksyczne niż ten sam nanomateriał z polisacharydowym pokryciem. Pokrycie powierzchni wpływa również na zdolność nanometrycznego srebra do przechodzenia, w wyniku reakcji redoks, w postaci jonów do roztworu. Proces ten zależy od pH, siły jonowej roztworu, temperatury, rozmiaru, stężenia, pokrycia i czasu.

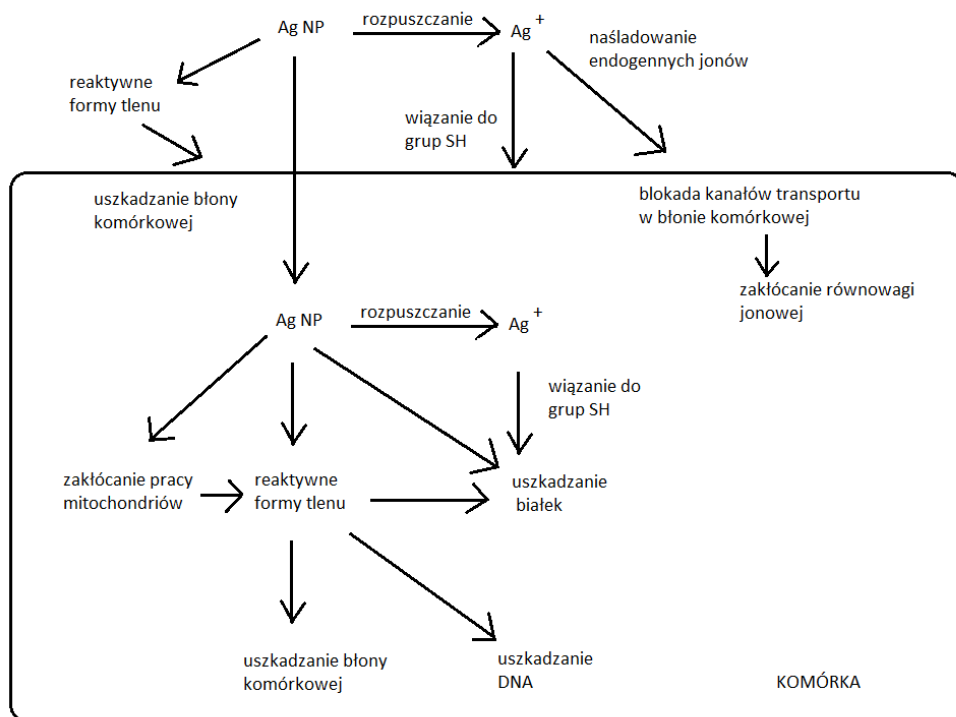
Nanosrebro, nierozpuszczalne w roztworze, w obecności chlorków jest strącane w postaci nierozpuszczalnego AgCl, a w obecności siarczków w postaci Ag<sub>2</sub>S. Z kolei w otoczeniu tio-, amino-biocząsteczek nanomateriał łatwo pokrywa się cząsteczkami białek, czyniąc te materiały rozpuszczalne w wodzie. Bonventre (Bonventre i in. 2014) zbadał wpływ wielkości Ag NP, funkcjonalizacji powierzchni poprzez silanizację oraz aminowanie, a Levard (Levard i in. 2013) poprzez sufonowanie (Ag(0)/Ag<sub>2</sub>S) na toksyczność nanokompozytu. Przeprowadzone badania pokazują, że pozornie małe zmiany w chemii powierzchni podobnych nanocząstek oraz wielkość NP ma znaczący wpływ na ich wchłanianie przez żywe organizmy i toksyczność tych układów. Pomimo licznych prac poszukujących korelacji pomiędzy wielkością NP i sposobem funkcjonalizacji powierzchni NP a toksycznością materiału nie udało się znaleźć jednego modelu tego oddziaływania oraz zaproponować jeden mechanizm odpowiedzialny za toksyczność. Proces zależy od wielu parametrów, a ich wpływ na toksyczność hybrydowych układów należy każdorazowo badać indywidualnie (Park i in. 2013).

Mechanizm oddziaływania Ag NP z biologicznymi komórkami jest bardzo złożony (Ma i in. 2010; Dietz i Herth 2011). Ustalono, że nanocząstki srebra uszkadzają błony komórkowe, poprzez ich przebijanie lub utlenianie. Ten proces może również przebiegać z udziałem jonów srebra, uwolnionych z nanomateriału. Kationy Ag (I) lub Ag NP przyłączają się do ściany komórkowej bakterii, w wyniku oddziaływania z peptydoglikanami błony komórkowej, powodując zmiany w ich funkcjonowaniu, umożliwiając jonom srebra penetrację struktury komórki oraz blokując transport substancji przez błony komórkowe. Jony srebra reagują z grupami tiolowymi enzymów i białek, które są istotne dla procesu oddychania oraz transportu substancji przez błonę komórkową i wewnątrz komórki. Działanie to powoduje zmianę natury enzymów, a co za tym idzie skutecznie dezaktywowane zostaje źródło energii komórki. W konsekwencji komórka nie może utrzymać ciśnienia osmotycznego, co prowadzi do jej śmierci. Poza tym jony srebra wchodzi w interakcję z zasadami azotowymi w DNA, co prowadzi do zahamowania procesu replikacji (Rys.1) (Volker i in. 2013).

Nanometryczne srebro wykazuje najsilniejsze działanie w przypadku wielkości NP od 10-15 nm. NP na drodze fagocytozy lub endocytozy wnikają do wnętrza komórek, gdzie dochodzi do jonizacji nano Ag, a powstałe jony Ag (I) powodują wytwarzanie reaktywnych form tlenu (ROS) i w konsekwencji stres oksydacyjny. Ustalono, że toksyczność srebra zależy od rozmiaru i rodzaju powierzchni nanomateriału. Nanocząstki o wielkości ok. 15 nm generują więcej ROS niż 55-nanometrowe. Z kolei uszkodzenia DNA i mitochondriów wewnątrz komórki są związane z stężeniem nano Ag w roztworze i czasem ekspozycji. Dla wyższej zawartości Ag NP efekt toksyczny jest silniejszy; w przypadku bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* są one niszczone nawet przy stężeniu 3.3-33 nM w roztworze (Medici i in. 2019).



Nanosrebro jest bardzo silnym bakteriocydem. Wykazuje efekt biobójczy zarówno w stosunku do bakterii Gram-dodatnich (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus* i *Listeria innocua*) jak i Gram-ujemnych (*Salmonella enterica*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Escherichia coli*). Oprócz bakterii, nano Ag niszczy też niektóre wirusy, na przykład bakteriofagi MS2. **Bakteriofag MS2** jest dwudziestościennym wirusem. Poza tym nanometal utrudnia utrzymywanie się mikroorganizmów na powierzchniach i co za tym idzie powstawanie biofilmu. Nanosrebro charakteryzuje się właściwościami grzybobójczymi (najlepszy efekt obserwuje się przy rozmiarze ok. 100 nm) i cytotoksycznymi (przy rozmiarach 10-100 nm) (Santos i in. 2014),



**Rys. 1.** Model oddziaływania Ag NP w środowisku, przedstawiony przez Volkera (na podstawie Volker i in. 2013).

Obecnie nanocząstki srebra są wykorzystywane komercyjnie, jako środki o właściwościach przeciugrzybiczych, przeciwbakteryjnych, przeciwzapalnych oraz o działaniu przeciwnowotworowym (Kalishwaralal i in. 2009; Kalishwaralal i in. 2010). Ze względu na tak szerokie spektrum działania, nanosrebro stanowi istotny składnik płynów do dezynfekcji, wcześniej używanych głównie w szpitalach. W sprzedaży dostępne są również maseczki pokryte jonami srebra. Zdolności antybakteryjne są powodem, dla którego nano Ag wykorzystywane jest też do produkcji sprzętów medycznych, zabawek, farb, urządzeń domowych, pojemników na żywność, tekstyliów, kosmetyków i płynów do czyszczenia. Już w czasach starożytnych zbiorniki na wodę wyrabiano właśnie ze srebra, mimo, że nie znano jeszcze właściwości bakteriobójczych metalu. Opisano je dopiero w XIX wieku.

Intensywny rozwój nanotechnologii powoduje, że nanomateriały nieustannie trafiają do środowiska. Należy w tym momencie postawić pytanie: jak nano Ag przedostaje się do środowiska naturalnego? Najważniejszymi źródłami Ag NP są składowiska odpadów, ścieki oraz pył. Ponieważ nie powstały jeszcze konkretne przepisy prawne dotyczące utylizacji materiałów nanometrycznych, odpady zawierające nanosrebro zwykle, jako śmieci komercyjne, trafiają na wysypiska, są spalane w piecach lub przetapiane w procesie recyklingu. Ze względu na coraz powszechniejsze zastosowanie w wielu różnych dziedzinach, nanocząstki bez problemu przedostają się do otoczenia, gdzie mogą

występować we wszystkich trzech stanach skupienia. Najbardziej narażone jest środowisko wodne, które od wieków zatrutowane jest przez ścieki i odpady komunalne. Trafivszy do zbiornika wodnego, nanocząstki kumulują się w agregaty, które z czasem opadają na dno i łączą się z osadem. Z tego też powodu są łatwo konsumowane lub wchłaniane przez wodne organizmy. W tym przypadku nanotoksykologia skupia się głównie na badaniu bezkręgowców, a konkretniej rozwielitek, rzadziej krabów. Przyswajalność nanocząstek zależy od ich rozmiarów, wielkości powierzchni oraz tendencji do tworzenia przezeń skupisk. Na stabilność tych ostatnich wpływa pH, siła jonowa, obecność materii organicznej i pokryć. Wymienione czynniki mają istotny wpływ na przyswajalność cząstek o rozmiarach w zakresie 1-100 nm u bakterii i wyższych organizmów (Walter i in. 2014). Nanosrebro wchłaniane jest przez organizm człowieka drogą pokarmową, oddechową lub przez uszkodzoną skórę, przy czym rozpuszczalne związki srebra na pierwszym stopniu utlenienia są o wiele bardziej toksyczne od tych nierozpuszczalnych, czy też metalicznego srebra (na zerowym stopniu utlenienia). Przewlekłe zatrucie srebrem objawia się nieodwracalną zmianą koloru skóry (zdarza się też, że oczu), na charakterystyczny szaro-niebieski kolor. Choroba ta jest popularnie nazywana „srebrzycą”. Powodem tych zmian kolorystycznych jest strącanie się srebra w membranach skóry i śluzówki. Mimo, że faktycznie wygląda to groźnie, wykazano, że związki Ag nie działają szkodliwie na układ odpornościowy, nerwowy, krwionośny czy rozrodczy, nie przejawiają też działań nowotworczych (Fung i Bowen 1996).

W przypadku wodnych roślin (głównie alg), narażonych na nanosrebro zaobserwowano między innymi: zahamowanie wzrostu, obniżenie wydajności fotosyntezy i produkcji chlorofilu. Na podstawie przeprowadzonych badań ustalono, że nanometryczne srebro jest o wiele bardziej toksyczne niż  $\text{AgNO}_3$ , przy takim samym czasie działania. Zbliżoną toksyczność obu substancji można zaobserwować dopiero, gdy stężenie nanometalu jest 8-krotnie mniejsze niż stężenie azotanu srebra. Natomiast u wodnych bezkręgowców, które wchłaniają nanocząstki głównie przez skrzela, dochodzi do uszkodzenia komórek, na skutek generacji reaktywnych form tlenu. Innymi skutkami zatrucia Ag NP u rozwielitek są obniżenie płodności (nawet niewielkie ilości nanometalu wpływają na rozwój embrionów), uszkodzenie helisy DNA oraz linienie (często prowadzące do śmierci). Wodne kręgowce również wchłaniają nanomateriały przez skrzela, ale w przypadku ryb badano głównie ostre zatrucia nanozanieczyszczeniami. Dochodzi w nich do zgubienia nabłonka skrzeli, zmian w ekspresji genów, spowolnienia wzrostu i rozwoju, powstania stresu oksydacyjnego, stanów zapalnych, reakcji immunologicznych i uszkodzenia DNA. Obecność w wodzie Ag NP zwiększa śmiertelność kręgowców. Kraby mogą być potencjalnymi biomarkerami obecności nanomateriałów w wodach. Ustalono, że stres oksydacyjny wywołany obecnością nano Ag wpływa na pracę enzymów w organizmach skorupiaków i powoduje uszkodzenie DNA, a co za tym idzie, mutacje (Ahmad i in. 2021; Ferdous i Nemmar 2020).

W glebach zawierających nano Ag sytuacja wygląda podobnie jak w wodzie: nanocząstki aglomerują lub srebro jest uwalniane z NP w postaci jonów. Nanometryczne dodatki do nawozów wnikają do komórek roślin lądowych, gdzie mogą odkładać się w liściach i łodygach. Niemniej jednak efekt toksyczny (najczęściej są to zmiany w morfologii i fizjologii narażonej rośliny) jest silnie zależny od składu, rozmiaru, pokrycia powierzchni, reaktywności i ilości danego nanomateriału oraz gatunku rośliny. Zmiany w organizmach, wywołane obecnością nanocząstek mogą być zarówno pozytywne jak i negatywne, dlatego należy dokładnie przebadать każdy przypadek. Na przykład w hodowli sałaty nanometryczne srebro zakłóca wzrost korzenia, a w hodowli jęczmienia dzieje się wręcz przeciwnie. W przypadku Bakopy drobnolistnej nano Ag wspomaga syntezę białek i węglowodanów, oraz redukuje ilość fenoli i aktywność enzymów, natomiast w hodowli drzew *Boswellia* nanosrebro wspomaga kiełkowanie nasion oraz wzrost i rozwój liści i korzeni oraz wzmacnia aktywność enzymów. Zastosowanie Ag NP w hodowli jęczmienia powoduje także zwiększenie długości korzeni rośliny (Gruyer i in. 2014).

Sam człowiek jest nieustannie narażony na szkodliwe działanie nanomateriałów, chociażby przez bezpośrednie użytkowanie produktów wytworzonych przy użyciu nanotechnologii. Nanocząstki przedostają się do organizmu z opakowań, kosmetyków itp. Szczególnie narażeni są pracownicy wykonujący czynności przy wytwarzaniu przedmiotów zawierających nanocząstki. W przypadku ludzi i zwierząt (badania przeprowadzono na myszach i szczurach) nanosrebro

wchłaniane jest drogą pokarmową (doustną), oddechową lub przez skórę. Najwięcej nanometrycznego metalu kumuluje się w wątrobie, śledzionie, żołądku, płucach i nerkach, w niewielkim stopniu także w mózgu, jądrach, sercu i mięśniach. Nano Ag może też „wędrować” po organizmie wraz z krwią. Po przedostaniu się do organizmu, z biegiem czasu nanometal jest stopniowo wyłukiwany i wydalany, w dużej mierze z kałem, w mniejszych ilościach także z moczem. Przypuszcza się, że zatrucie nanosrebrem prowadzi do uszkodzenia wątroby i zakłóceń w pracy enzymów, aczkolwiek nie zostało to jednoznacznie potwierdzone. Może również dojść do reakcji immunologicznej, zwłaszcza u osób z alergią na srebro. Natomiast efekty genotoksyczne nie zostały w przypadku Ag NP jeszcze dokładnie zbadane. Istnieją teorie, że nanocząstki Ag łączą się z DNA, ingerując tym samym w kształt helisy. Jeśli chodzi o cytotoksyczność, to nie stwierdzono szkodliwego działania nanometalu w stosunku do mysich fibroblastów ani też ludzkich osteoblastów. Z drugiej strony nanometal może uszkadzać niektóre komórki nowotworowe. Badania przeprowadzone na gryzoniach, nad wpływem nanometrycznego srebra na rozrodczość nie dały jednoznacznych rezultatów. Bez wątplenia obecność nano Ag wpływa na florę bakteryjną, ze względu na działanie bakteriobójcze. Konsekwencjami wyniszczenia mikroflory mogą być problemy z wypróżnianiem, zmniejszenie apetytu i inne dolegliwości ze strony układu pokarmowego (Ahmad i in. 2021; Ferdous i Nemmar 2020).

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

W tym artykule dokonano przeglądu literatury obejmującej zagadnienia związane z oddziaływaniem Ag NP na środowisko. Na podstawie literatury można sformułować następujące wnioski:

- a) Corocznie wzrasta ilość produktów komercyjnych zawierających Ag NP, które po wykorzystaniu nie podlegają recyklingowi i trafiają do środowiska naturalnego.
- b) Cytotoksyczne działanie Ag NP zostało udokumentowane w badaniach *in vitro*, a wielkość tego efektu zależy od: rozmiaru, kształtu, funkcjonalizacji powłoki, dawki nanomateriału oraz typu komórek.
- c) Istnieją różne drogi narażenia organizmu na działanie NP, takie jak wdychanie, doustne spożycie, przenikanie przez skórę oraz iniekcję dożylną.
- d) Brak jest odpowiednich i standardowych technik charakteryzacji, które można by dostosować do badań oceniających toksyczność Ag NP w środowisku.
- e) Mechanizmy działania Ag NP w środowisku nadal nie są dobrze poznane. Opisy literaturowe odnoszą się do indywidualnych przypadków, co powoduje, że brakuje informacji na temat potencjalnych skutków narażenia na Ag NP w modelach roślinnych i zwierzęcych.
- f) Nie rozwiązano problemu, które formy srebra Ag<sup>0</sup> czy Ag (I) są odpowiedzialne za biotoksyczność.
- g) Nie ustalono jednoznacznie mechanizmu uwalniania jonów srebra z różnej wielkości Ag NP oraz nanocząstek sfunkcjonalizowanych związkami organicznymi.
- h) Oddziaływanie na środowisko Ag NP powinno zostać przeanalizowane przy użyciu badań multidyscyplinarnych, uwzględniających zarówno badania jonów Ag<sup>+</sup> pochodzących z Ag NP jak i samych Ag NP.
- i) Koniec życia produktu Ag NP w środowisku związany jest z funkcjonalizacją powierzchni nanomateriały i powolną reakcją utleniania Ag<sup>0</sup> do formy jonowej Ag (I).

Zatem nanosrebro ma wiele interesujących cech, ale jak każdy nanomateriał niesie też ze sobą wiele zagrożeń. Dlatego tak ważne jest, aby rozsądnie używać produktów zawierających nanometal, w przeciwnym razie konsekwencje jego wprowadzenia do środowiska mogą być odczuwane nawet przez długie lata.

#### **5. Literatura**

Ahmad B, Shireen F, Rauf A, et al. (2021) Phyto-fabrication, purification, characterisation, optimisation, and biological competence of nano-silver. IET Nanobiotechnol. 15:1-18.

- Bonventre JA, Pryor JB, Harper BJ, et al. (2014) The impact of aminated surface ligands and silica shells on the stability, uptake, and toxicity of engineered silver nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 16:2761.
- Deshmukh SP, Patil SM, Mullani SB et al. (2019) Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. *Mater Sci Eng. C* 97:954-965.
- Dietz KJ, Herth S, (2011) Plant nanotoxicology, *Trends Plant Sci.* 16:582-589.
- Ferdous Z, Nemmar A (2020) Health Impact of Silver Nanoparticles: A Review of the Biodistribution and Toxicity Following Various Routes of Exposure. *Int. J. Mol. Sci.* 21:2375.
- Foldbjerg R, Jiang X, Miclaus T, et al. (2014) Silver nanoparticles—wolves in sheep’s clothing?. *Toxicology Research.* 4:563-575.
- Fung MC, Bowen DL (1996) Silver products for medical indications: risk-benefit assessment. *Journal of Toxicology. Clinical Toxicology.* 34:119-26.
- Gruyer N, Dorais M, Bastien C, et al. (2014) Interaction between silver nanoparticles and plant growth. *Acta Hortic.* 1037:795-800.
- Kalishwaralal K, Banumathi E, Pandian SB, et al. (2009) Silver nanoparticles inhibit VEGF induced cell proliferation and migration in bovine retinal endothelial cells. *Colloids Surf B: Biointerfaces.* 73:51-57.
- Kalishwaralal K, Manikanth SB, Pandian SR, et al. (2010) Silver nanoparticles impede the biofilm formation by *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus epidermidis*. *Colloids Surf B: Biointerfaces.* 79:340-344
- Kumar A, Shanker R, Dhawan A (2011) The need for novel approaches in ecotoxicity of engineered nanomaterials. *J. Biomed. Nanotechnol.* 7:79-80.
- Levard C, Hotze EM, Colman BP (2013) Sulfidation of Silver Nanoparticles: Natural Antidote to Their Toxicity *J. Environ. Sci Technol.* 47:13440-13448.
- Ma X, Geiser-Lee J, Deng Y, Kolmakov A (2010) Interactions between engineered nanoparticles (Enps) and plants: phytotoxicity, uptake and accumulation. *Sci. Total Environ.* 408:3053-3061.
- Medici S, Peana M, Nurchi VM, et al. (2019) Medical Uses of Silver: History, Myths, and Scientific Evidence. *J. Med. Chem.* 62:5923-5943.
- Oberdorster G, Stone V, Donaldson K (2007) Toxicology of nanoparticles: A historical perspective. *Nanotoxicology.* 1:2-25.
- Park YH, Bae HC, Jang Y, Jeong SH, et al. (2013) Effect of the size and surface charge of silica nanoparticles on cutaneous toxicity. *Mol Cell Toxicol.* 9:67-74.
- Santos CAD, Seckler MM, Ingle AP, et al. (2014) Silver Nanoparticles: Therapeutical Uses, Toxicity, and Safety Issues, *J. Pharm. Sci.* 103:1931-1944.
- Sengul AB, Asmatulu E (2020) Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18:1659–1683
- Singh S, Nalwa HS (2007) Nanotechnology and health safety-Toxicity and risk assessments of nanostructured materials on human health. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7:3048-3070.
- Volker C, Oetken M, Oehlmann J (2013) The Biological Effects and Possible Modes of Action of Nanosilver, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.* 223:81-106.
- Walters CR, Pool EJ, Somerset VS (2014) Ecotoxicity of silver nanomaterials in the aquatic environment: A review of literature and gaps in nano-toxicological research. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 49:1588-1601.
- Zhao Y, Nalwa HS (2007) *Nanotoxicology-Interactions of Nanomaterials with Biological Systems.* American Scientific Publishers, Los Angeles.

## **2. Czy istnieje zagrożenie dla środowiska z powodu stosowania nanomateriałów?**

Does the use of nanomaterials endanger environment?

Klaudia Chuchracka, Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Grzegorz Schroeder

Chuchracka Klaudia: klaudia.chuchracka@onet.pl

Słowa kluczowe: nanotechnologia, toksykologia, ocena ryzyka, cykl życia produktu, reaktywne formy tlenu

### **Streszczenie**

Nanomateriały stanowią ważną gałąź nowoczesnej gospodarki. W artykule przeglądowym opisano metody otrzymywania, właściwości oraz zastosowania różnych typów nanomateriałów, drogi jakimi przedostają się do środowiska, a także konsekwencje, jakie niesie za sobą emisja materiałów nanometrycznych do otoczenia. Ocena ryzyka w cyklu życia produktów opartych na nanotechnologii jest obecnie jednym z najważniejszych zadań współczesnej nauki. Wpływ nanomateriałów na środowisko, do którego nieustannie trafiają, zarówno w sposób naturalny, jak i antropogeniczny, jest przedmiotem licznych badań naukowych dostarczających bardzo często sprzecznych informacji, w zależności od rodzaju materiału. Wiele dotychczasowych obserwacji wskazuje na to, że wpływ nanomateriałów może być zarówno pozytywny, jak i negatywny. Badanie wpływu nanomateriałów na środowisko i ocena ryzyka tego oddziaływania, w odróżnieniu od badań klasycznych materiałów, nasyca dużo problemów. Dodatkowym utrudnieniem w ocenie ryzyka nanomateriałów jest brak jednoznacznych regulacji prawnych dotyczących utylizacji nanoodpadów i nanomateriałów.

### **1. Wstęp**

Przyjęcie idei nanotechnologii wprowadziło do świata nauki nowe, dotychczas niedefiniowane, obiekty materialne - nanomateriały. Nanomateriały (zwane również materiałami o budowie nanometrycznej) są to indywidualne chemie, których, co najmniej jeden wymiar mieści się w granicach 1 – 100 nanometrów. Granice takiego przedziału, według Kelsalla, wyznaczają rozmiary pojedynczych atomów wynoszące poniżej 1 nm oraz odległości pomiędzy molekułami w ciałach stałych wynoszące najczęściej powyżej 100 nm (Kelsall i in. 2008). Dzięki temu nanomateriały mogą swoimi właściwościami znacznie odbiegać od właściwości pojedynczych atomów lub typowych kryształów (Klaine in. 2008). Nanomateriały to proszki, warstwy i spieki polikrystaliczne o rozmiarach „ziaren” w zakresie nanometrycznym i o innych właściwościach niż te same materiały zbudowane z większych „ziaren”. Różnice w działaniach nanomateriałów w stosunku do układów makro wynikają z wielkości obiektów tworzących te struktury. Zgodnie z zaleceniami Komisji Europejskiej z 2011 r. dotyczącymi definicji nanomateriału „nanomateriał” zdefiniowano, jako „naturalny”, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1-100 nm. W określonych przypadkach, uzasadnionych względami ochrony środowiska, zdrowia, bezpieczeństwa lub konkurencyjności, zamiast wartości progowej liczbowego rozkładu wielkości cząstek wynoszącej 50% można przyjąć wartość z zakresu 1–50% (Akty prawne). Nanomateriał różni się od klasycznego (makro) materiału faktem, że poniżej pewnych rozmiarów efekty kwantowe istotnie wpływają na właściwości oraz zachowanie danego materiału.

W dzisiejszych czasach nanomateriały stosuje się w wielu różnych dziedzinach, ze względu na ich unikalne właściwości: mechaniczne, katalityczne, optyczne oraz przewodnictwo elektryczne. Nanomateriały są bardziej reaktywne niż ich odpowiedniki makro, gdyż wykazują duży stosunek powierzchni do objętości, która rośnie wraz ze zmniejszającym się rozmiarem cząsteczek. Do najważniejszych zastosowań nanostruktur należą medycyna, budownictwo, elektronika, analityka,

rolnictwo, ochrona środowiska, pirotechnika, przemysł spożywczy i kosmetyczny, produkcja farb, opakowań, katalizatorów, implantów, bioczuJNIków, tekstyliów, sprzętów sportowych i pokryć (Chaudhry 2012; Bundschuh i in. 2018; Gatoó i in. 2014; Lopez-Serrano i in. 2014).

## 2. Opis zagadnienia

W związku z coraz szerszym stosowaniem produktów zawierających nanocząstki rośnie ich emisja do środowiska. Ze względu na specyficzne właściwości materiałów nanometrycznych, ocena ryzyka w cyklu życia produktów opartych na nanotechnologii jest obecnie jednym z najważniejszych zadań współczesnej nauki (Wardak 2008). Nanomateriały przedostają się do otoczenia kilkoma ścieżkami. Naturalnymi źródłami nanocząsteczek w środowisku są pożary i wybuchy wulkanów. Jednakże o wiele więcej nanometrycznych zanieczyszczeń jest uwalnianych podczas produkcji, w trakcie używania produktów zawierających nanocząsteczki oraz przy transporcie i składowaniu odpadów. Odpady komunalne i przemysłowe uwalniają nanocząstki do środowiska, do którego materiały te mogą trafiać również, jako produkty nanometryczne stosowane w rolnictwie (nanopestycydy) i gospodarce wodnej. (Bundschuh i in. 2018; Klaine i in. 2008). Przeto istnieje pilna potrzeba przygotowania odpowiednich regulacji prawnych dotyczących gospodarki nanomateriałami i ustalonych procedur utylizacji nanomateriałów (Akty prawne).

## 3. Przegląd literatury

Nanomateriały otrzymuje się najczęściej jedną z dwóch metod: metodą fizyczną (*top-down* czyli z góry na dół) oraz chemiczną (*bottom-up* czyli z dołu do góry). Pierwsza metoda opiera się na klasycznej syntezie materiału w skali makro, a następnie produkty są rozdrabniane, w celu otrzymania nanomateriału. Natomiast druga metoda (*bottom-up*) polega na składaniu większych struktur z pojedynczych atomów (Biswas i in. 2012).

Otrzymywane nanostruktury mogą przyjmować rozmaite kształty. Do najważniejszych z nich należą: kule, trójkąty, kostki, pręty, włókna i spirale (Gatoó i in. 2014). Ponadto Sengul (Sengul i in. 2008) omówił i porównał różne metody produkcji nanomateriałów 1D, 2D i 3D pod względem: ilości zużywanej energii podczas ich wytwarzania, wymogów środowiskowych uwzględniając: rygorystyczne wymagania dotyczące czystości, wydajności procesu produkcji, recyklingu lub ponownego przetwarzania w ramach pojedynczego procesu, stosowania toksycznych, kwaśnych lub zasadowych chemikaliów, stosowania rozpuszczalników organicznych, potrzeby zastosowania średniej lub wysokiej próżni oraz stosowania lub wytwarzania w trakcie produkcji gazów cieplarnianych. W tym podziale wyróżniamy: jednowymiarowe nanoproducty (1D czyli jeden wymiar w skali nano; głównie cienkie filmy, pokrycia i studnie kwantowe, składające się z nanometali), dwuwymiarowe nanoproducty (2D czyli dwa wymiary w skali nano; nanorurki węglowe, nanopręty i nanoprzewody) oraz trójwymiarowe nanoproducty (3D czyli trzy wymiary w skali nano; głównie fulereny i dendrymery).

Nanostruktury można podzielić na różne sposoby (Klaine i in. 2008; Lopez-Serrano i in. 2014), najprostszy z systemów oparty jest na podziale klasycznym na związki organiczne i nieorganiczne (Bundschuh i in. 2018). Innym kryterium, dzielącym nanostruktury jest rodzaj toksyczności. Wyróżniamy nanomateriały: antybakteryjne, mutagenne, cytostatyczne i fitotoksyczne. Wiadomo również, że struktura krystaliczna ma znaczący wpływ na toksyczność nanomateriałów (Al-Mubaddel 2017).

Nanomateriały znajdują się w grupie materiałów coraz częściej stosowanych, zarówno w życiu codziennym, jak i w przemyśle. W odróżnieniu od ich analogów makro, nanostruktury są bardzo specyficzne zarówno pod względem budowy, jak i właściwości. Jak każde inne substancje mogą wykazywać toksyczny wpływ na środowisko i żyjące w nim organizmy. Sformułowanie Paracelsusa: *Omnia sunt venena, nihil est sine veneno. Sola dosis facit venenum*, czyli *Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną, bo tylko dawka czyni trucizną* dzisiaj już nie znajduje uzasadnienia, bo okazuje się, że nie tylko dawka, ale również wielkość/rozdrobnienie materiału odgrywa kluczowe znaczenie w negatywnym oddziaływaniu materii na środowisko.

Wpływ nanomateriałów na środowisku należy rozpatrywać dla każdego nanomateriału indywidualnie. Obserwowane skutki ekspozycji zależą nie tylko od rodzaju nanomateriału, ale również kluczowe znaczenie posiada jego rozmiar, budowa przestrzenna, trwałość w środowisku oraz ilość materiału wprowadzonego do otoczenia i częstotliwość tego procesu (Crisponi i in. 2017). Nanomateriały pochodzące z działalności gospodarczej wprowadzane do środowiska stają się takim samym zanieczyszczeniem, jak szereg innych związków chemicznych np. detergenty, środki czystości, środki ochrony roślin czy metale toksyczne. Nanomateriały, mimo niewielkich rozmiarów, wprowadzane do środowiska naturalnego są uznawane za odpady, które mogą wywierać ogromny wpływ na ekosystem i dlatego konieczne są kompleksowe badania oraz wdrożenie polityki informacyjnej w celu podniesienia świadomości społeczeństwa w tym zakresie. Powszechne stosowanie produktów opartych na nanotechnologii i w związku z tym niuniknione uwalnianie nanocząsteczek (NP) do środowiska budzi niepokój społeczeństwa, dotyczący wpływu tej grupy związków na faunę i florę. Należy zwrócić szczególną uwagę na to, że wraz z dynamicznym rozwojem nanotechnologii, w ostatniej dekadzie rośnie coroczne zastosowanie materiałów nanometrycznych, używanych w wielu obszarach: biomedycynie, farmacji, diagnostyce, rolnictwie i przemyśle, a w szczególności w kosmetykach, jako dodatki do żywności, w lekach oraz w farbách (Buzea i in. 2007). Gospodarka odpadami i półproduktami (składowanie, transport, użytkowanie, recykling) zawierającymi w swoim składzie nanometryczne składniki nie jest jednoznacznie regulowana przepisami prawnymi, ze względu na brak wystarczających danych na temat ekotoksyczności nanomateriałów i ich wpływu na środowisko, w tym na zdrowie i życie ludzi. Ponieważ nanomateriały to głównie metale i ich tlenki, w odróżnieniu od związków organicznych nie ulegają one biodegradacji. Metale rozdrobnione do skali nano raz wprowadzone do środowiska pozostają w nim na długie lata, zmieniając najwyższą swoją formę występowania, stopień utlenienia (specjację) czy rozmiary cząstek.

Równowaga pomiędzy fazą gazową (atmosferą), wodą, glebą, florą i fauną w istotny sposób wpływa na procesy przemieszczania się związków chemicznych w środowisku. Substancje toksyczne emitowane do atmosfery trafiają do wody, osadów czy gleby, a finalnie do organizmów żywych. Podobnie substancje toksyczne z wody czy gleby przechodzą do atmosfery i są przenoszone na znaczne odległości. W środowisku naturalnym toksyczne substancje najdłużej utrzymują się w glebie i w wodzie, czego skutkiem jest skażenie plonów. W łańcuchu pokarmowym plony roślinne są spożywane przez zwierzęta i ludzi. Nanocząsteczki w środowisku naturalnym występują w bardzo niewielkich ilościach, a ich naturalnymi źródłami są wybuchy wulkanów, pożary i fotochemiczne przemiany, zachodzące w atmosferze. Większość materiałów nanometrycznych trafia do środowiska na skutek działalności człowieka, w trakcie spalania węgla, gazu ziemnego czy ropy, wraz ze ściekami oraz w postaci pyłów z ulic, w trakcie ruchu samochodowego oraz ze składowisk odpadów (Bundschuh i in. 2018).

Właściwości fizykochemiczne NP w dużym stopniu zależą od właściwości ich powierzchni. W przeciwieństwie do klasycznych związków chemicznych, których charakterystyka i ocena wpływu na środowisko ogranicza się zwykle do składu chemicznego i oznaczania czystości, nanomateriały wymagają dodatkowo kompleksowej charakterystyki powierzchni. Ze względu na ich unikalne właściwości i reaktywność powierzchni, nanocząsteczki nie mogą być traktowane, jak inne organiczne i nieorganiczne ksenobiotyki w środowisku. Kluczową rolę w oddziaływaniach międzycząsteczkowych odgrywają atomy powierzchniowe. Są one bardziej reaktywne niż atomy wewnątrz struktury przestrzennej, w stosunku do innych związków zarówno w fazie gazowej jak i wodnej. Nanocząsteczki uwolnione do atmosfery mogą reagować z innymi zanieczyszczeniami tam zawartymi oraz ulegać przemianom pod wpływem promieniowania słonecznego.

W wodzie, nanomateriały, z powodu swojej dużej powierzchni właściwej, łatwo adsorbują na swojej powierzchni cząsteczki organiczne, w tym detergenty, czyli związki powierzchniowo czynne. Z wody nanomateriały stopniowo akumulują się w osadach dennych, skąd łatwo, pod wpływem zmian temperatury, pH, obecności innych składników czy natlenienia, wymywane są ponownie do fazy wodnej, gdzie najczęściej tworzą układy koloidalne (Klaine i in. 2008).

Zhao i Nalwa (Zhao i Nalwa 2007) przedstawili model migracji nanomateriałów w środowisku wodnym oraz wpływ formy i miejsca występowania NP na toksyczność w stosunku do

żywych organizmów. Tino (Tino i in. 2015) przedstawia możliwe drogi transportu nanocząstek w zbiornikach wodnych, w łańcuchu pokarmowym flory żyjącej w wodzie. Pojedyncze nanocząstki, po uwolnieniu do wody z nanomateriału, mogą zostać pobrane przez plankton, glony lub powoli opadać na dno tworząc osad denny. Bytujące na dnie bezkręgowce mogą pobierać NP z wody lub z osadów dennych. Ryby, kolejny etap łańcucha pokarmowego, odżywiając się florą i fauną wodną transportują NP bezpośrednio w postaci paszy lub żywności do zwierząt i ludzi. Równowaga panująca pomiędzy osadem dennym a fazą wodną powoduje, że zdeponowane NP w osadach mogą być uwalnianie w bardzo długim okresie czasu, nawet, gdy depozyt nanomateriałów do zbiornika wodnego już nie następuje (Klaine i in. 2008). Częsteczki o wielkości nano mogą przedostać się do gleby bezpośrednio z powietrza. Proces osadzania na powierzchni ziemi nanomateriałów, będących zanieczyszczeniami atmosferycznymi, może przebiegać dwójako: jako depozycja mokra - przemieszczanie się zanieczyszczeń wraz z opadem atmosferycznym lub jako depozycja sucha - opadanie na ziemię związków siarki i azotu zawartych w atmosferze, w postaci gazowych związków chemicznych lub pyłów. Zawartość w glebie NP gwałtownie rośnie wraz z ilością stosowanych nanomateriałów w rolnictwie. Z gleby NP po dłuższym czasie mogą przechodzić do wód podziemnych i powierzchniowych (Hoseinpour i Ghaemi 2018; Bundschuh i in. 2018). Proces migracji nanomateriałów w glebie jest słabo zbadany. Wiadomo, że nanomateriały trafiają tam głównie z nawozów, ścieków i odpadów. Z pewnością nanocząsteczki kumulują się w ziemi i zagrażają bytującym tam mikroorganizmom, ale toksyczność jest uzależniona od obecności różnych substancji organicznych i nieorganicznych. W roku 2010 po raz pierwszy wykryto nanometryczny  $\text{CeO}_2$  w korzeniach fasoli sojowej, a później także w lucernie, kukurydzy, ogórkach i pomidorach. W niektórych przypadkach dochodziło do zmiany specjacji/stopnia utlenienia ceru (oprócz  $\text{CeO}_2$  pojawiały się  $\text{Ce}$ ,  $\text{CePO}_4$  i sole kwasów karboksylowych). Na przykładzie ogórka, potraktowanego nano  $\text{TiO}_2$  wykazano też, że nanocząsteczki po wchłonięciu przez korzenie, mogą przenosić się do innych części rośliny, głównie chodzi tu o liście i pędy. Podobny efekt zaobserwowano w hodowli rzodkiewki poddanej działaniu oznakowanych izotopowo fulerenów  $\text{C}_{60}$ . Dodatkowo nanocząstki trafiły również do bulwy rośliny. Szczególnie niebezpieczny jest nano  $\text{Pb}$ , odkładający się głównie w liściach. Jednakże kwestia wpływu nanomateriałów na kiełkowanie nasion i wzrost roślin nie jest jednoznaczna. Na przykład nano  $\text{Zn}$  i nano  $\text{ZnO}$  hamują wzrost i rozwój korzenia, nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  praktycznie nie oddziałuje na fasolę nerkowatą i żyto, a nano  $\text{TiO}_2$  i CNTs działają wręcz przeciwnie na niektóre warzywa (np. szpinak, pomidor, marchew, sałata, cebula, ogórek i kapusta). Jednocześnie nanorurki węglowe powodują apoptozę komórek rzodkiewnika i ryżu, a nano  $\text{ZnO}$  i nano  $\text{Ag}$  osłabiają reprodukcję skoczogonków. Ostatni z nanomateriałów przy większych dawkach ogranicza również rozwój korzeni i pędów w hodowli pszenicy, a na kapustę i wspanię wężowatą działa odwrotnie (Bundschuh i in. 2018; Rajkishore i in. 2013; Lopez-Serrano i in. 2014).

Mechanizm działania nanostruktur na rośliny można tłumaczyć kilkoma sposobami. Jednym z nich jest jonizacja nanometali i wytwarzanie wolnych rodników, a co za tym idzie - wywoływanie stresu oksydacyjnego. Oprócz tego nanocząsteczki mogą blokować pory, czym utrudniają procesy transportu, takie jak osmoza i dyfuzja. Inna możliwość jest taka, że nanometale, na przykład  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Fe}$  i  $\text{Co}$  katalizują różne reakcje utlenienia redukcji. Nanomateriały potrafią też trwale wiązać się z białkami roślinnymi. Szczególnie niebezpieczne są połączenia kowalencyjne. Poza tym nano  $\text{Ag}$  niszczy ryzobakterie oraz bakterie biorące udział w tworzeniu gleby. Nanometal w roślinach zakłóca też podział komórek. Z kolei fulereny są toksyczne zarówno dla bakterii wodnych, jak i glebowych (Rajkishore i in. 2013).

Na podstawie badań przeprowadzonych na bakteriach, glonach, nicieniach, orzęskach, skorupiakach, drożdżach i rybach, materiały nanometryczne można uszeregować według wzrastającej toksyczności: szkodliwe (nano  $\text{TiO}_2$ ), toksyczne (nanorurki węglowe), bardzo toksyczne (nano  $\text{CuO}$ , fulereny  $\text{C}_{60}$ ), skrajnie toksyczne (nano  $\text{Ag}$ , nano  $\text{ZnO}$ ) (Rajkishore et al. 2013).

W środowisku, nanomateriały ulegają różnym przemianom chemicznym (zmieniają swoją specjację), tworzą skupiska lub rozpadają się na mniejsze części. Wszystkie te transformacje zależą od rodzaju, wielkości, kształtu, stopnia agregacji oraz obecności grup funkcyjnych na powierzchni struktury nanometrycznej i warunkują jej dalsze interakcje ze środowiskiem. Samo otoczenie (pH, siła jonowa, temperatura, obecność materii organicznej) również ma wpływ na losy



nanocząstek w środowisku. W warunkach tlenowych nanosrebro utlenia się do  $\text{Ag}_2\text{O}$ , a następnie uwalnia jony  $\text{Ag}^+$ , zarówno w wodzie, jak i w glebie. Nano  $\text{CuO}$  również generuje jony, które odpowiadają za jego toksyczność (Bundschuh i in. 2018). U roślin objawia się to skróceniem korzeni i pędów. Nano  $\text{Al}$  także zakłóca wzrost i rozwój korzenia (Lopez-Serrano i in. 2014). Natomiast grzyby są bardziej odporne na działanie nanotlenku miedzi. Pokrycie powierzchni nanometali lub ich tlenków siarczkami generalnie obniża szkodliwość nanostruktur. Skłonność do tworzenia skupisk przez nanocząsteczki jest zależna od obecności różnych kationów ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), anionów ( $\text{Cl}^-$ ), materii organicznej oraz ładunku i pokrycia nanomateriału. Kolidy mogą być tworzone na drodze homoagregacji (jeden rodzaj nanocząstek) albo heteroagregacji (kilka rodzajów nanocząsteczek, a także różne minerały, mikroby, glony oraz białka). (Bundschuh i in. 2018; Klaine i in. 2008)

Największym niebezpieczeństwem, jakie niosą ze sobą nanocząsteczki jest indukowanie powstawania reaktywnych form tlenu, w skrócie RFT (ang. Reactive Oxygen Species – ROS). Są to indywidualne wydzielające wolne rodniki (najczęściej są to nadtlarki i ponadtlarki), przez co stanowią poważne zagrożenie dla organizmów żywych, ponieważ powodują stres oksydacyjny i uszkodzenia (lub nawet zniszczenie) białek, tłuszczów i DNA, na drodze utleniania. Oprócz tego nanocząsteczki wpływają na równowagę hormonalną i pracę enzymów (ROS naruszają klasterki żelazowo-siarkowe, pełniące rolę kofaktorów), a w przypadku roślin także na proces fotosyntezy (Klaine i in. 2008). Nanosrebro bywa stosowane jako wspomagacz wzrostu roślin. Wraz ze wzrostem stężenia zarówno sam nanometal, jak i jego pochodne, akumulują się w liściach i korzeniach, dotyczy to między innymi pszenicy i ogórków. Jednak najbardziej wrażliwa jest cebula zwyczajna, u której nano  $\text{Co}$  i nano  $\text{ZnO}$  wpływają niekorzystnie na rozwój korzenia oraz na materiał genetyczny. Natomiast nano  $\text{CuO}$  nie jest tak szkodliwa jak jony  $\text{Cu}$ , w stosunku do pszenicy. Analogicznie wygląda działanie nano  $\text{ZnO}$  na ryby, ale dla nicieni sytuacja jest odwrotna. Nano  $\text{TiO}_2$ , nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i fulereny zakłócają proces linienia u wioślarek, doprowadzając tym samym do ich śmierci. Tu kluczowe znaczenie ma rozmiar nanostruktur. Często efekty narażenia na nanomateriały ujawniają się dopiero u potomstwa narażonych organizmów, zarówno u roślin i nicieni. W obecności nanotlenku tytanu (IV) szkodliwe związki aromatyczne są słabiej wchłaniane, ale sulfonian perfluorooktanu i jony metali – wręcz przeciwnie. Węglowe nanomateriały same w sobie nie są zbyt szkodliwe, ale mogą być „koniem trojańskim” dla jonów metali (Bundschuh i in. 2018). Fuleryny posiadają unikatową zdolność do blokowania proteazy u wirusa HIV. Niewykluczone, że w formie większych skupisk nanocząstki nie są tak szkodliwe, jak wtedy, gdy występują pojedynczo.  $\text{ZnO}$  o wielkości 30 nm jest znacznie groźniejsze dla roślin niż ich „większe” odpowiedniki. Natomiast w przypadku  $\text{TiO}_2$  odmiana anataz jest 100-krotnie bardziej toksyczna niż rutil, ponieważ powoduje apoptozę u znacznie większej liczby komórek, za pośrednictwem ROS. (Klaine i in. 2008; Lopez-Serrano i in. 2014) Niemniej ważny jest też kształt nanostruktur. Na przykład nanorurki węglowe (SWCNTs) blokują kanały jonów potasu o wiele skuteczniej niż fulereny, a 15 nm włókna  $\text{TiO}_2$  powodują poważniejsze stany zapalne u mysich makroflagów, aniżeli włókna tego samego tlenku o długości 5 nm (Gatoo i in. 2014).

Materiały nanometryczne do organizmów żywych mogą dostawać się drogą: inhalacyjną z układu oddechowego, pokarmową lub poprzez wchłanianie przez skórę, zwłaszcza w wyniku długotrwałej ekspozycji na NP w czasie pracy zawodowej czy długotrwałego stosowanie kosmetyków zawierających cząsteczki wielkości nano (Lopez-Serrano i in. 2014).

Po spożyciu nanocząsteczki są najintensywniej wchłaniane w jelitach, skąd mogą przenosić się do innych narządów, gdyż bez problemu przenikają przez pęcherzyki płucne, jelita, łożysko oraz przekraczają barierę krew-mózg. Dotyczy to głównie cząsteczek o rozmiarach mniejszych niż 50 nm. Badania na myszach, potraktowanych nano  $\text{Au}$ , pokazały, że najbardziej narażona jest wątroba, a w mniejszym stopniu także śledziona, nerki, płuca i mózg. Ponadto CNTs spowodowały nekrozę, stres oksydacyjny i uszkodzenia DNA, za pośrednictwem wytworzonych ROS. Natomiast u szczurów poddanych działaniu nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zaobserwowano skutki zapalne w mózgu i w nerkach (Lopez-Serrano i in. 2014). Ze względu na niewielkie rozmiary nanocząstki mogą też przenikać przez błony komórkowe na zasadzie endocytozy lub przyczepiać się do ich powierzchni (adhezja). Czasem stosuje się tą właściwość do znakowania lub dostarczania leków, jednak kontrolowanie tychże procesów nie jest łatwe. Dodatkowo, przechodząc przez błony, nanostruktury powodują nieodwracalne uszkodzenia, a gdy połączą się z DNA, deformują lub nacinają helisę. Widać to na przykładzie

nanoklasterów złota. Z kolei nanocząsteczki krzemionki o rozmiarach 40-80 nm mogą wnikać do jąder komórkowych. Takie uszkodzenia mogą skutkować powstawaniem stanów zapalnych oraz niekontrolowanym namnażaniem się komórek, a w konsekwencji do zmian nowotworowych (Klaine i in. 2008). W przypadku bakterii kropki kwantowe, CNT, nano ZnO, nano Au lub nano Ag wnikają do ich komórek, prowadząc tym samym do śmierci. Drożdże reagują na nanocząsteczki w podobny sposób. Natomiast pochodne fulerenów zakłócają proces oddychania komórkowego u *E. Coli*. Ogólnie rzecz ujmując, nanomateriały niszczą zarówno „dobre” jak i „złe” bakterie (Rajkishore i in. 2013). Badania na okoniach, potraktowanych fulerem  $C_{60}$  i jego pochodnymi, wykazały uszkodzenia mózgu i skrzel, prawdopodobnie na skutek peroksydacji lipidów, a także wzrost aktywności cytochromów P2 (izoenzymów wątrobowych). U pstrągów tęczowych jednościenne nanorurki węglowe doprowadziły do obrzęków, intensywnego wydzielania śluzu i zmian w mukocytach. Aktywność adenozylo trifosfotazy w jelitach i skrzelach wzrosła, podobnie jak poziom glutationu w wątrobie i w skrzelach. Rośnie też ryzyko wystąpienia tętniaka, obrzęku mózdzku oraz marskości wątroby. U danio przegowanego, potraktowanego nano Ag, zaobserwowano większą śmiertelność embrionów, a w przypadku ryżanek japońskich dochodziło do stresu oksydacyjnego i uszkodzeń DNA, co może skutkować powstawaniem nowotworów. Natomiast rośliny akumulują nanocząsteczki miedzi (Klaine i in. 2008). Również kształt nanostruktur ma duże znaczenie dla ich toksyczności. Przykładowo nanorurki przebijają się przez bariery biologiczne o wiele łatwiej niż sferyczne nanomateriały (Gatoo i in. 2014). Kształtu nie należy utożsamiać ze strukturą krystaliczną, która jednak również ma wpływ na efekt działania nanocząstek. Widać to na przykładzie nano  $TiO_2$ , gdzie rutyl powoduje uszkodzenia DNA, peroksydację lipidów i utworzenie tzw. mikrojąder, podczas gdy anataz nie czyni podobnych szkód (przy takim samym stężeniu). Natomiast pokrycie powierzchni może zarówno zwiększać jak i obniżać toksyczność materiału nanometrycznego (Rajkishore i in. 2013).

Człowiek zatrucha się najczęściej poprzez wdychanie skażonego powietrza oraz spożywając mięso lub rośliny, które w swoich tkankach mają już zakumulowane nanocząsteczki. Poza tym szczególnie narażone są osoby pracujące przy produkcji nanomateriałów albo używające ich w codziennej pracy (mowa tu na przykład o farbach, cemencie lub sprzętach zawierających materiały nanometryczne). Niewłaściwe stosowanie produktów zawierających nanostruktury (np. nadmierne aplikowanie kremów z nano  $TiO_2$ ) również niesie ze sobą ryzyko (Lopez-Serrano i in. 2014). W zależności od rodzaju nanocząstek reakcja organizmu wygląda inaczej. I tak CNTs i nano Ag indukują powstawanie ROS, kropki kwantowe przenikają przez skórę, a następnie przez błony komórkowe, po czym uszkadzają mitochondria. Natomiast fulereny  $C_{60}$ , nano ZnO i nano  $CeO_2$  mogą niszczyć komórki rakowe. Oprócz tego badania na ludzkich komórkach wykazały, że nano Ag powoduje wytwarzanie ROS i stres oksydacyjny, a co za tym idzie zużycie ATP i glutationu. Natomiast węglowe nanomateriały generują rodniki tlenowe, prowadzące do utleniania lipidów i w następstwie śmierci komórki. Z kolei kropki kwantowe przenikają przez skórę i mogą niszczyć komórki raka piersi, indukując ich apoptozę. Nano Au wnika do główek i wstawek plemników, co utrudnia im poruszanie się, a nawet prowadzi do rozpadu. Odkładanie się nanocząstek w mózgu prowadzi w konsekwencji do chorób neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Alzheimera, Parkinsona lub Huntingtona. Natomiast wdychanie CNTs może wywołać zapalenie, a nawet raka płuc, podobnie jak dzieje się to przy pracy z azbestem. Dodatkowo wytwarzane są rodniki tlenowe, dochodzi do fibrogenezy i powstawania ziarniaków (Rajkishore i in. 2013).

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

Nanometryczne materiały mogą stanowić istotnie zagrożenie lub być szansą rozwoju dla środowiska, jak również dla samego człowieka. Nanocząsteczki mogą nam zarówno pomóc jak i zaszkodzić, choć w ich przypadku, na skutek narażenia ma wpływ nie tylko dawka, ale i rozmiar, gdyż ultradrobne cząsteczki są zwykle o wiele groźniejsze aniżeli ich „większe” odpowiedniki. Mechanizm działania nanomateriałów na środowisko nie jest jeszcze w pełni wyjaśniony. Mimo to nie powinniśmy eliminować nanomateriałów z naszego życia, ale nauczyć się, jak właściwie z nimi postępować. Pamiętajmy, że wraz z biegiem lat rośnie nasza wiedza na ich temat, ale wiele kwestii nadal pozostaje niewyjaśnionych. A ponieważ zastosowań nanostruktur ciągle przybywa i przybywać

będzie, konieczne jest dokładne badanie i analizowanie ich wpływu na środowisko i żyjące w nim organizmy, w tym także na człowieka.

## 5. Literatura

- Akty prawne (Rezolucja Parlamentu Europejskiego z dnia 24 kwietnia 2009 r. w sprawie aspektów regulacyjnych nanomateriałów, 2008/2208(INI), 2010/C 184 E/18, Dz.U.UE C z dnia 8 lipca 2010; Zalecenie Komisji z dnia 18 października 2011 r. dotyczące definicji nanomateriału 2011/696/UE, Dz. U. UE L z dnia 20 października 2011.).
- Al-Mubaddel FS, Haider S, Al-Masry WA, et al. (2017) Engineered nanostructures: A review of their synthesis, characterization and toxic hazard considerations. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:376-388.
- Biswas A, Bayer IS, Birisc AS et al. (2012) Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects: *Advances in Colloid and Interface Science* 170:2-27.
- Bundschuh M, Filser J, Luderwald S et al. (2018) Nanoparticles in the environment: where do we come from, where do we go to?: *Environmental Sciences Europe* 30:6.
- Buzea C, Blandino IIP, Robbie K (2007) Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases* 2:MR17 - MR172
- Chaudhry Q (2012) Current and projected applications of nanomaterials. WHO Workshop on Nanotechnology and Human Health: Scientific Evidence and Risk Governance. Bonn, Germany, 10–11 December 2012.
- Crisponi G, Nurchi V M, Lachowicz JI et al. (2017) Toxicity of Nanoparticles: Etiology and Mechanisms, 511-546, w *Antimicrobial Nanoarchitectonics: From Synthesis to Applications*, Ed. Grumezescu AM, Elsevier
- Gatoo MA, Naseem S, Arfat MY et al. (2014) Physicochemical Properties of Nanomaterials: Implication in Associated Toxic Manifestations: *BioMed Research International* 98420.
- Hoseinpour V, Ghaemi N, (2018) Green synthesis of manganese nanoparticles: Applications and future perspective - A review, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 189:234-243.
- Kelsall RW, Hamley IW, Geoghegan M (2008) *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Klaine SJ, Alvarez PJJ, Batley GE et al. (2008) Nanomaterials in the environment: behaviour fate, bioavailability, and effects: *Environmental Toxicology and Chemistry* 27:1825-1851.
- Lopez-Serrano A, Olivas RM, Landaluze JS et al. (2014) Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact: *Analytical methods* 6:38-56.
- Rajkishore SK, Subramanian KS, Natarajan N et al. (2013) Nanotoxicity at various trophic levels: a review: *The Biascan, Supplement on Toxicology* 8:975-982.
- Sengul H, Theis TL, Ghosh S et al. (2008) Toward sustainable nanoproductions: An overview of nanomanufacturing methods. *J. Ind. Ecol.* 12:329-359.
- Tino A, Ambrosone A, Marchesano V et al. (2015) *Molecular Bases of Nanotoxicology Bio - and Bioinspired Nanomaterials*, Ed. D. Ruiz-Molina, F. Novio, C. Roscini, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wardak A, Gorman ME, Swami N et al. (2008) Identification of Risk in the Life Cycle of Nanotechnology-Based Products, *J. Ind. Ecol.* 12:435-448.
- Zhao Y, Nalwa HS (2007) *Nanotoxicology-Interactions of Nanomaterials with Biological Systems*, American Scientific Publishers, Los Angeles.

### **3. Właściwości fotokatalityczne CeO<sub>2</sub>**

Photocatalytic properties of CeO<sub>2</sub>

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: fotokataliza, półprzewodniki, fotodegradacja, aktywność fotokatalityczna

#### **Streszczenie**

Materiały o właściwościach fotokatalitycznych odgrywają istotną rolę w rozwiązywaniu problemów dotyczących neutralizacji zanieczyszczeń znajdujących się w powietrzu, glebie oraz wodzie. Większość fotokatalizatorów ulega aktywacji w obecności promieniowania ultrafioletowego (UV), jednak możliwe jest otrzymanie takiego materiału, który powoduje efektywną fotodegradację zanieczyszczeń organicznych w obecności światła widzialnego (Vis). Z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia bardzo ważne jest, że dzięki wykorzystaniu energii słonecznej do wzbudzenia fotokatalizatora można spowodować degradację szkodliwych związków chemicznych, które zagrażają życiu i zdrowiu ludzi. Zdolności fotokatalityczne materiałów zależą głównie od ich morfologii jak również rozmiaru cząstek. Ważna jest także metoda syntezy materiału wykazującego aktywność fotokatalityczną, ponieważ w takim procesie tworzone są lub zmieniane określone właściwości danego materiału, w tym również ich aktywność fotokatalityczna. Najczęściej w fotokatalizie heterogenicznej rolę fotokatalizatorów pełnią materiały półprzewodnikowe, w tym CeO<sub>2</sub>. Dzięki swoim właściwościom, takim jak obojętność chemiczna, fotostabilność, brak toksyczności i niski koszt, tlenek ten jest obiecującą alternatywą w stosunku do sztanarowego przykładu fotokatalizatora, którym jest tlenek tytanu(IV).

#### **1. Wstęp**

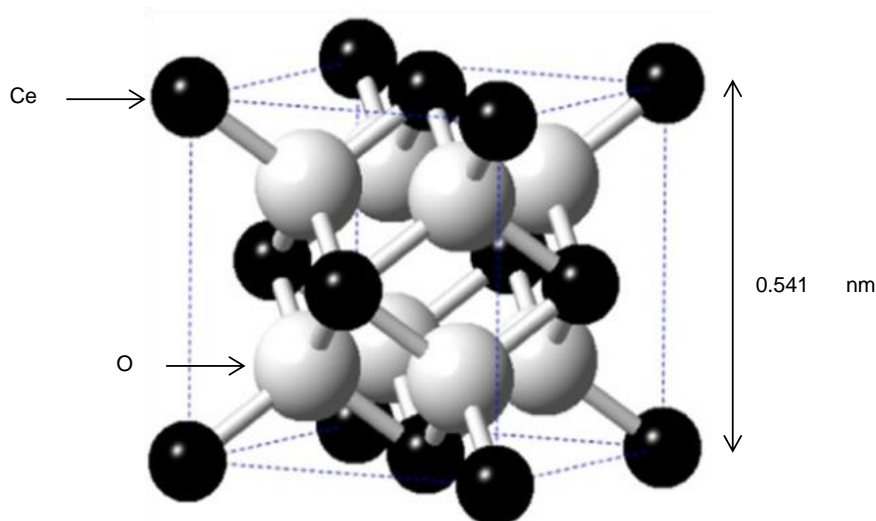
Nie ma wątpliwości, że za zły stan środowiska naturalnego w dzisiejszych czasach odpowiedzialny jest w głównej mierze człowiek. Zanieczyszczenie środowiska związane jest z intensywnym rozwojem cywilizacyjnym. Niezamierzone działania ludzkości mają silnie destrukcyjny wpływ na jakość powietrza, gleby oraz wody. Szczególnie istotny problem stanowią zanieczyszczenia wód, ponieważ jednocześnie są one zagrożeniem dla ludzi oraz fauny i flory. Do wód trafiają ogromne ilości zanieczyszczeń organicznych pochodzących głównie z przemysłu. Istnieje wiele strategii oczyszczania ścieków, jednak ostatnie lata wskazują na znacząca popularność procesów fotokatalitycznych, umożliwiających skuteczną degradację zanieczyszczeń znajdujących się w wodach. Wiele lat poświęcono na badanie aktywności fotokatalitycznej półprzewodników, głównie TiO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub> (Konstantinou i Albanis 2004). W procesie fotokatalitycznym na powierzchni półprzewodników dochodzi do wytworzenia pod wpływem światła nośników ładunków, czyli elektronów i dziur ( $e^-$  i  $h^+$ ). Nośniki te mogą utleniać szkodliwe zanieczyszczenia organiczne. Ostatnie doniesienia wskazują na możliwość stosowania CeO<sub>2</sub> jako skutecznego fotokatalizatora. Dzięki charakterystycznym właściwościom CeO<sub>2</sub>, takim jak możliwość tworzenia pary redoks Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>, wysoka odporność chemiczna oraz doskonale zdolność absorpcji promieniowania UV, tlenek ceru stanowi obiecujący materiał do zastosowań fotokatalitycznych (Magudieshwaran i in. 2019).

Celem pracy było przedstawienie właściwości fotokatalitycznych i fizykochemicznych tlenku ceru (IV), a także analiza danych literaturowych przedstawiających możliwości zastosowania CeO<sub>2</sub> jako efektywnego fotokatalizatora stosowanego w degradacji zanieczyszczeń organicznych.

## 2. Opis zagadnienia

### 2.1 CeO<sub>2</sub>

Ditlenek ceru (CeO<sub>2</sub>) jest półprzewodnikiem typu „n”, którego energia pasma wzbronionego wynosi 2,9 – 3,2 eV. Podobnie jak popularny przykład fotokatalizatora którym jest TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> jest katalizatorem obojętnym chemicznie, tanim, nietoksycznym, oraz o znacznej fotostabilności (Murugadoss i in. 2019). Tlenek ten charakteryzuje się wysoką stałą dielektryczną  $\kappa = 23 - 26$  oraz wysokim współczynnikiem załamania światła od 2,2 do 2,8. Dodatkowo, odznacza się wysoką wytrzymałością dielektryczną wynoszącą 62,6 mV cm<sup>-1</sup> (Vangelista 2017). Temperatura topnienia CeO<sub>2</sub> wynosi 2400 °C, natomiast jego gęstość to 7,22 g cm<sup>-1</sup>. Strukturę krystaliczną CeO<sub>2</sub> stanowi sieć fluorytowa (Rys.1, Mogensen 2000). Kationy ceru są ułożone w sześcienną strukturę centrowaną, z anionami tlenu osadzonymi w komórce elementarnej w prostym układzie sześciennym. Stała sieciowa komórki sześcienniej wynosi 0,541 nm (Mullins 2015).



**Rys.1.** Struktura krystaliczna CeO<sub>2</sub> (Mullins 2015).

Właściwości katalityczne tlenku ceru ściśle zależą od stopnia rozwinięcia jego powierzchni. Tlenek ceru jest łatwo redukowalny, dzięki czemu jest stosowany jako materiał, który umożliwia magazynowanie tlenu w katalizatorach trójdrożnych. Badania wskazują, że energia tworzenia wakuu tlenowego, która wiąże się z procesem redukcji, jest o około 30% niższa na powierzchni ceru niż w jego masie. W związku z tym reakcje, które wymagają wymiany tlenu między adsorbatami a powierzchnią mogą łatwo przebiegać na powierzchniach ditlenku ceru. Dlatego też reakcje utleniania i redukcji mogą przebiegać w różny sposób na różnych powierzchniach (Mullins 2015). Czysty CeO<sub>2</sub> może być wytwarzany wieloma metodami, m.in.: metodą mechanochemiczną, zol-żel, solwotermalną, hydrotermalną, współstrącenia (Murugadoss i in. 2019).

Z doniesień literaturowych wynika, że CeO<sub>2</sub> jest materiałem o wysokim współczynnikiem załamania światła, w związku z czym może być stosowany jako filtr i bloker promieniowania UV oraz środek polerujący. Znajduje również zastosowanie w przemyśle ceramicznym. Ditlenek ceru był wykorzystywany jako katalizator w wielu reakcjach, w tym również w procesach degradacji fotokatalitycznej. Charakterystyczna dla CeO<sub>2</sub> aktywność fotokatalityczna sprawia, że jest on skuteczną alternatywą w stosunku do TiO<sub>2</sub> i ZnO w zakresie ochrony przeciwsłonecznej (Balavi i in. 2013).

Wśród tlenków, tlenek ceru jest najczęstszym i najbardziej użytecznym tlenkiem metalu ziem rzadkich stosowanym w przemyśle. Właściwości adsorpcyjne tlenku ceru znacznie różnią się w zależności od jego morfologii, rozmiarów, kształtów i powierzchni cząstek. Efekt nanoskalowy dodatkowo indukuje nowe właściwości tlenku ceru takie jak aktywność katalityczna, przesunięcie widma absorpcji, ekspansja sieci krystalicznej lub przemiany fazowe (Hua i in. 2012).

### 3. Przegląd literatury

Istnieją liczne doniesienia naukowe dotyczące skutecznej degradacji zanieczyszczeń organicznych w obecności CeO<sub>2</sub>. Khan i współpracownicy (Khan i in. 2013) otrzymali za pomocą metody hydrotermalnej ditlenek ceru w skali „nano”, którego aktywność fotokatalityczną zbadali w stosunku do degradacji oranżu akrydyny (C = 0,03 mM). Do otrzymania CeO<sub>2</sub> wykorzystano CeCl<sub>2</sub> i mocznik (w stosunku molowym 1: 1), które rozpuszczono w wodzie destylowanej. Następnie za pomocą NaOH ustalono pH roztworu, którego wartość wynosiła powyżej 10. Roztwór następnie ogrzewano w 150 °C przez 15 godzin w autoklawie. Otrzymany produkt przemyto wodą destylowaną, wysuszono i kalcynowano w temperaturze 250 °C przez 5 godzin. Testy aktywności fotokatalitycznej prowadzono stosując wysokociśnieniową lampę rtęciową (250 W). Naświetlanie roztworu wraz z fotokatalizatorem prowadzono przez 170 minut. Po tym czasie zaobserwowano, że stężenie barwika zmniejszyło się o 45,8%. Proces degradacji barwnika w obecności CeO<sub>2</sub> rozpoczyna się od momentu absorpcji fotonu o energii równej lub większej niż energia pasma wzbronionego ditlenku ceru. Następnie na powierzchni nanocząstek tlenku dochodzi do tworzenia par elektron - dziura (e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>). Pary te biorą udział w reakcji redoks z substratem organicznym znajdującym się w wodzie. Uważa się, że głównymi czynnikiemami utleniającymi są rodniki hydroksylowe (OH<sup>•</sup>) i aniony rodników ponadtlenkowych (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), które prowadzą do utleniania barwnika (Khan i in. 2013).

Zhai i współpracownicy (Zhai i in. 2007) przeprowadzili proces fotodegradacji barwnika Acidic Black 10B w obecności nanokrystalicznego CeO<sub>2</sub>. Ditlenek ceru otrzymano jako produkt końcowy rozkładu uwodnionego węglanu ceru, który zsyntetyzowano z użyciem wodorowęglanu amonu stanowiącego środek strącający. Jako substraty wyjściowe zastosowano: Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O, kwas azotowy (65%), wodorowęglan amonu oraz glikol polietylenowy. Początkowo określoną ilość Ce<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O rozpuszczono w gorącym kwasie azotowym w wyniku czego otrzymano wodny roztwór Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Stężenie roztworu Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> określono za pomocą miareczkowania kompleksującego z dodatkiem EDTA. Temperaturę roztworu utrzymywano na stałym poziomie 40 °C. Następnie do wodnego roztworu Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> powoli wkraplano wodorowęglan amonu (C = 0,5 mol L<sup>-1</sup>) z dodatkiem środka dyspergującego. Całość intensywnie mieszano przez 1 godzinę. Wartość pH utrzymywana była na poziomie około 7. Otrzymaną mieszaninę poddano etapowi starzenia w czasie 2 godzin. Produkty przejściowe suszono w temperaturze 75 °C przez 4 godziny i poddano dwugodzinnemu prażeniu w piecu muflowym w temperaturze 300 °C. W wyniku zastosowanej procedury otrzymano CeO<sub>2</sub>. Aktywność fotokatalityczną otrzymanego ditlenku ceru sprawdzono w odniesieniu do wodnego roztworu barwnika Acidic Black 10B o stężeniu C = 10 mg L<sup>-1</sup>. Stosowano 50 ml roztworu i różne ilości CeO<sub>2</sub>: 20, 40, 60, 80 100 i 120 mg. Jako źródło promieniowania zastosowano światło słoneczne. Eksperyment prowadzono przez 2 godziny. Po zakończeniu naświetlania roztworu pobrano określoną jego ilość i odwirowano w celu separacji fotokatalizatora. Stężenie barwnika zmierzono za pomocą spektrofotometru UV-Vis przy długości fali λ = 620 nm, która jest charakterystyczna dla Acidic Black 10B. Na podstawie zarejestrowanego widma stwierdzono, że CeO<sub>2</sub> wykazuje silną absorpcję w obszarze od 285 do 365 nm oraz w obszarze światła widzialnego (Vis). Jak wskazują wyniki badań, duży wpływ na stopień degradacji barwnika miała dawka fotokatalizatora. Szybkość odbarwiania wzrastała wraz ze wzrostem ilości CeO<sub>2</sub> do wartości 80 mg, a następnie ulegała zmniejszeniu (Tab.1). Nadmiar fotokatalizatora skutkowało spowolnieniem fotorozkładu barwnika. W przypadku zastosowania 80 mg CeO<sub>2</sub> stopień fotodegradacji po 2 godzinach naświetlania wynosił około 97%, natomiast zwiększenie zawartości CeO<sub>2</sub> do 120 mg skutkowało zmniejszeniem tej wartości do około 64% (Zhai i in. 2007).

**Tab.1.** Zależność między ilością CeO<sub>2</sub> a efektywnością degradacji barwnika (Zhai i in. 2007).

| Ilość CeO <sub>2</sub> , mg | 20    | 40    | 60    | 80    | 100   | 120   |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % degradacji                | 72,04 | 82,65 | 88,22 | 96,94 | 70,41 | 63,67 |

Szeroko prowadzone badania wskazują na możliwość zwiększenia aktywności fotokatalitycznej CeO<sub>2</sub> w obszarze światła widzialnego (Vis), co umożliwi skuteczniejszą degradację zanieczyszczeń organicznych w krótszym czasie. Możliwe jest to między innymi dzięki domieszkowaniu CeO<sub>2</sub>, czyli wprowadzeniu w jego strukturę krystaliczną odpowiedniej domieszki

(najczęściej są to jony metali bądź niemetalu), co w konsekwencji prowadzi do zwężenia pasma wzbronionego półprzewodnika i przesunięcia krawędzi adsorpcji w kierunku fal o większej długości (obszar Vis).

Murugadoss i współpracownicy (Murugadoss i in. 2019) podjęli próbę syntezy zarówno czystych, jako i domieszkowanych nanocząstek CeO<sub>2</sub>. W tym celu zastosowano prostą, jednoetapową metodę strącania. Azotan ceru (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) o stężeniu C = 0,5 M rozpuszczono w 50 ml wody dejonizowanej. Dodatkowo stosowano 1 g poliwinylpirolidonu (PVP) stanowiącego środek powierzchniowo czynny, który dodawano bezpośrednio do wodnego roztworu azotanu ceru. Całość mieszało energicznie przez 10 minut, po czym wdroplono 1 M roztwór NaOH. Po dwugodzinnym mieszaniu roztwór koloidalny odstawiono na 6 godzin w temperaturze pokojowej w celu całkowitego osadzenia się cząstek. Następnie roztwór odwirowano i przemyto kilka razy wodą destylowaną aż do ustalenia obojętnego pH. Otrzymany osad suszono w temperaturze 120 °C przez 2 godziny uzyskując postać proszku. W celu otrzymania domieszkowanych nanocząstek CeO<sub>2</sub> jako prekursorów domieszek zastosowano: azotan (V) srebra (AgNO<sub>3</sub>), pentahydrat azotanu (V) bizmutu (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O), dihydrat octanu kadmu (Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) i trihydrat octanu ołowiu (II) (Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O). Prekursory domieszek dodawano do roztworu azotanu ceru przed dodaniem PVP w takiej ilości, aby uzyskać materiały z 5% (wag.) zawartością domieszki. W celu określenia aktywności fotokatalitycznej otrzymanych materiałów jako modelowe zanieczyszczenie organiczne zastosowano błękit metylenowy (C = 10 mg L<sup>-1</sup>). Degradację barwnika prowadzono w obecności światła słonecznego w temperaturze około 32 °C. Przed rozpoczęciem etapu naświetlania zawiesiny przeprowadzono 20 minutowy etap adsorpcji barwnika na powierzchni fotokatalizatora bez dostępu światła. W trakcie ekspozycji zawiesiny na działanie światła słonecznego (120 minut) w określonych odstępach czasu pobierano stałą ilość roztworu. Stężenie błękitu metylenowego mierzono za pomocą spektrofotometru UV-Vis. Otrzymane wyniki wskazują, że próbki domieszkowanego CeO<sub>2</sub> wykazywały wyższą aktywność fotokatalityczną w kierunku degradacji błękitu metylenowego w porównaniu do czystego CeO<sub>2</sub>. Uważa się, że po wprowadzeniu jonów metali do CeO<sub>2</sub> może powstać więcej wakatów tlenowych. Ilość wolnych miejsc tlenowych obecnych w katalizatorze jest związana z separacją par elektron-dziura (e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>) podczas wprowadzania jonów metalu. Niedobory tlenu mogą powodować tworzenie w próbkach domieszkowanych swoistych pułapek pod wpływem promieniowania świetlnego. Tworzone pułapki ograniczają rekombinację par elektron-dziura, skutkując zwiększoną wydajnością fotokatalityczną. Efektywność degradacji barwnika zależy również od rodzaju domieszki. Najwyższą aktywność fotokatalityczną wykazywał materiał Ag-CeO<sub>2</sub>. Po 120 minutach naświetlania zaobserwowano degradację barwnika na poziomie prawie 100%. W przypadku próbek domieszkowanych jonami bizmutu i ołowiu (Bi-CeO<sub>2</sub> i Pb-CeO<sub>2</sub>) wartość ta wyniosła 90%. Najniższą aktywność z próbek domieszkowanych wykazywał materiał Cd-CeO<sub>2</sub>. Po 120 minutach naświetlania roztworu w obecności powyższego materiału zaobserwowano degradację barwnika na poziomie ~80% (Murugadoss i in. 2019).

Channei i współpracownicy (Channei i in. 2019) podjęli próbę domieszkowania nanocząstek CeO<sub>2</sub> jonami palladu (0,5; 1,0; 1,5 i 2,0 % wag.). W celu przygotowania „czystego” ditlenku ceru do mieszaniny zawierającej glikol etylenowy i wodę dejonizowaną dodano heksahydrat azotanu ceru. Do tak przygotowanej mieszaniny dodano następnie 3M roztwór amoniaku i utrzymywano w stałej temperaturze przez 3 godziny do uzyskania osadu, który odseparowano poprzez wirowanie. Osad przemyto wodą dejonizowaną i suszono w temperaturze 70 °C przez 24 godziny. Otrzymany proszek poddano etapowi kalcynacji w temperaturze 400 °C przez 4 godziny w celu otrzymania czystej fazy krystalicznej. Przygotowane w ten sposób nanocząstki CeO<sub>2</sub> domieszkowano Pd metodą impregnacji na mokro. Jako prekursor jonów Pd użyto acetyloacetonianu palladu (II). Przygotowany we wstępnym etapie CeO<sub>2</sub> dyspergowano w mieszaninie etanolu i acetyloacetonianu palladu. Zawiesinę mieszało przez 1 godzinę i ogrzewano w 70 °C przez 24 godziny, a następnie kalcynowano w powietrzu w 400 °C przez 4 godziny. Porównano właściwości fotokatalityczne czystego CeO<sub>2</sub> i próbek CeO<sub>2</sub> domieszkowanych palladem pod kątem stopnia degradacji wodnego roztworu oranżu metylenowego (C = 20 ppm). Stosowano 100 ml roztworu barwnika i 0,02 g każdego fotokatalizatora. Eksperymenty fotokatalityczne prowadzono w reaktorze wyposażonym w trzy lampy halogenowe o natężeniu światła 145 μW cm<sup>-2</sup>. Przed włączeniem źródła światła widzialnego prowadzono 30-minutowy proces

adsorpcji bez dostępu światła. Naświetlanie prowadzono przez 120 minut. W tym czasie w określonych odstępach czasu pobierano niewielką ilość roztworu. Stężenie barwnika określano za pomocą spektrofotometru UV-Vis przy długości fali 466 nm, która jest charakterystyczna dla oranżu metylowego. Wyniki badań fotokatalitycznych wykazały, że próbki CeO<sub>2</sub> domieszkowane palladem wykazywały wyższą aktywność fotokatalityczną w obecności światła widzialnego w porównaniu do niedomieszkowanego CeO<sub>2</sub>. Było to spowodowane wpływem jonów Pd<sup>2+</sup> na sieć krystaliczną tlenku ceru (IV). Najwyższy stopień degradacji oranżu metylowego równy 92% wykazywała próbka, w której zawartość jonów Pd wynosiła 1% wag., co sugeruje, że jest to optymalna zawartość jonów Pd<sup>2+</sup> w materiale. W przypadku innej zawartości jonów metalu aktywność fotokatalityczną otrzymanych materiałów była niższa.

#### **4. Podsumowanie**

Liczne badania wskazują, że ditlenek ceru może być skutecznie stosowany jako fotokatalizator umożliwiający efektywną degradację zanieczyszczeń organicznych. Stosując różne procedury syntezy CeO<sub>2</sub> możliwe jest uzyskanie nanostruktur różniących się między sobą właściwościami, co w konsekwencji determinuje ich dalsze zastosowanie. Jednym ze skutecznych sposobów poprawienia aktywności fotokatalitycznej CeO<sub>2</sub> w zakresie światła widzialnego jest jego domieszkowanie, czyli wprowadzenie w jego strukturę krystaliczną „obcego” atomu. Najczęściej jako domieszki stosuje się jony metali bądź niemetalu. Wprowadzenie odpowiedniej domieszki w strukturę CeO<sub>2</sub> powoduje między innymi zwężenie jego pasma wzbronionego i przyczynia się do przesunięcia krawędzi adsorpcji w kierunku fal o wyższej długości. Działanie to umożliwia prowadzenie efektywnej degradacji związków organicznych w obecności promieniowania Vis, co jest szczególnie pożądane ze względu na brak konieczności stosowania sztucznych, często kosztownych źródeł światła.

#### **5. Literatura**

- Balavi H, Samadianian-Isfahani S, Mehrabani-Zeinabad M i in. (2013) Preparation and optimization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of Reactive Orange 16 dye. *Powder technology* 249: 549-555.
- Channei D, Nakaruk A, Jannoey P i in. (2019) Preparation and characterization of Pd modified CeO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of dye. *Solid State Sciences* 87: 9-14.
- Hua M, Zhang S, Pan B i in. (2012) Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides. *Journal of Hazardous Materials* 21-212: 317-331.
- Khan SB, Faisal M, Rahman MM i in. (2013) Effect of particle size on the photocatalytic activity and sensing properties of CeO<sub>2</sub> nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science* 8: 7284-7297.
- Konstantinou KI, Albanis AT (2004) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49: 1-14.
- Magudieswaran R, Ishii J, Raja KCN i in. (2019) Green and chemical synthesized CeO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic indoor air pollutant degradation. *Materials Letters* 239: 40-44.
- Mogensen M, Sammes NM, Tompsett GA (2000) Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* 129: 63-9.
- Mullins DR (2015) The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports* 70: 42-85.
- Murugadoss G, Ma J, Ning X i in. (2019) Selective metal ions doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles for excellent photocatalytic activity under sun light and supercapacitor application. *Inorganic Chemistry Communications* 109: 107577.
- Vangelista S, Piagge R, Ek S i in. (2017) Structural, chemical and optical properties of cerium dioxide film prepared by atomic layer deposition on TiN and Si substrates. *Thin Solid Films* 636: 78-84.
- Zhai Y, Zhang S, Pang H (2007) Preparation, characterization and photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> nanocrystalline using ammonium bicarbonate as precipitant. *Materials Letters* 61: 1863-1866.



## **4. Otrzymywanie oraz zastosowanie hydrożelowych elektrolitów polimerowych**

Preparation and application of hydrogel polymer electrolytes

Lewandowska Aneta, Gajewski Piotr, Katarzyna Szcześniak, Mariola Sądej, Ratajczak Olga, Marcinkowska Agnieszka

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska  
(agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl)

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

Słowa kluczowe: hydrożele, przewodnictwo jonowe, akrylany, fotopolimeryzacja, kondensatory elektrochemiczne

### **Streszczenie**

Kondensatory elektrochemiczne charakteryzują się między innymi dużą pojemnością oraz szybkością ładowania/rozładowania, wysoką sprawnością oraz bardzo długim czasem użytkowania (nawet do miliona cykli ładowania/rozładowania). Dzięki tym właściwościom znalazły zastosowanie w elektronice, medycynie, pojazdach elektrycznych oraz przemyśle militarnym. Kondensatory, ze względu na rodzaj zastosowanego elektrolitu, podzielić można na kondensatory pracujące w środowisku organicznym oraz wodnym. Te ostatnie cieszą się coraz większym zainteresowaniem, ze względu na to, że elektrolity wodne są zdecydowanie bardziej przyjazne dla środowiska. W ostatnim czasie coraz więcej uwagi poświęca się kondensatorom zawierającym żelowe elektrolity polimerowe (GPE) ze względu na ich długi cykl życia, dobre właściwości mechaniczne oraz brak wycieku elektrolitu, nawet w przypadku uszkodzenia kondensatora. Żelowe elektrolity polimerowe spełniają jednocześnie funkcję separatora oddzielającego elektrody, jak i elektrolitu. Celem pracy była synteza hydrożelowych elektrolitów polimerowych o wysokim przewodnictwie jonowym oraz dobrych właściwościach mechanicznych m.in. wysokiej elastyczności, jak również odporności materiału na uszkodzenia mechaniczne. Otrzymane hydrożele poddano wstępnym badaniom aplikacyjnym, polegającym na zbudowaniu kondensatora oraz określeniu jego charakterystyki elektrochemicznej.

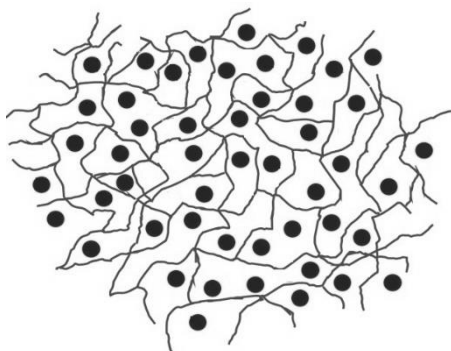
### **1. Wstęp**

Kondensator elektrochemiczny zbudowany jest z dwóch elektrod rozdzielonych przez separator oraz z elektrolitu. Działanie kondensatorów elektrochemicznych polega na ładowaniu i rozładowaniu podwójnej warstwy elektrycznej tworzącej się na granicy faz elektroda-elektrolit, w wyniku przyłożenia napięcia do elektrod (Guerrero i in. 2009; Lisowska-Olesiak i in. 2010). Elektrolit zapewnia wysokie przewodnictwo oraz decyduje o stabilności elektrochemicznej. Dzięki tym właściwościom umożliwia kondensatorowi pracę przy możliwie jak najwyższych napięciach. Elektrolity można podzielić ze względu na stan skupienia (stałe i ciekłe) oraz pochodzenie (organiczne i wodne) (Ślesiński 2018). Separator umożliwia przenoszenie naładowanych jonów oraz uniemożliwia kontakt między elektrodami, chroniąc przed zwarcie (Schneuwly i Gallay 2000). Zastosowanie żelowych elektrolitów polimerowych stało się szczególnie interesujące ze względu na połączenie cech elektrolitu i separatora w jednym materiale (Arora i Zhang 2004).

Hydrożele określane są jako sieci polimerów utrzymywane dzięki wiązaniom wodorowym oraz silnym oddziaływaniom van der Waalsa pomiędzy łańcuchami makrocząsteczek polimeru (Peppas 1996). Mają zdolność do pochłaniania dużych ilości wody, przy jednoczesnym utrzymaniu trójwymiarowej struktury (Rys. 1). Charakteryzują się dużą elastycznością, zdolnością pochłaniania płynów w odwracalny sposób, odpornością chemiczną, termiczną, mechaniczną oraz zdolnością przyjmowania dowolnego kształtu (Gupta i in. 2002; Siemer i in. 1993). Matryca polimerowa tworzy przestrzenną sieć, w której woda znajduje się między łańcuchami makrocząsteczek. Hydrożele można

otrzymać w reakcji polimeryzacji, w której przynajmniej jeden monomer ma zdolności sieciujące lub w reakcji sieciowania polimerów liniowych z zastosowaniem czynników sieciujących. Jedną z interesujących metod prowadzenia reakcji jest polimeryzacja inicjowana fotochemicznie, głównie ze względu na krótki czas prowadzenia procesu (Marcinkowska i in. 2019).

Kondensatory dzięki swoim unikalnym właściwościom w krótkim czasie znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Stały się one niezastąpionymi elementami w odnawialnych źródłach energii jako urządzenia wykorzystywane przy elektrowniach wiatrowych czy ogniwach fotowoltaicznych (Drożdżak 2011). Dzięki zdolności do szybkiego ładowania oraz rozładowywania, a w konsekwencji szybkiego dostosowania do gwałtownych zmian obciążenia, można je stosować w urządzeniach gospodarstwa domowego. Kondensatory są powszechnie stosowane w elektronice (telefonach komórkowych, aparatach fotograficznych) oraz elektrotechnice jako źródła zasilania pamięci mikrokomputerów (Zhang i Pan 2014). W przemyśle motoryzacyjnym kondensatory elektrochemiczne wykorzystywane są jako urządzenia wspomagające baterie podczas przyspieszania oraz hamowania. W najnowszych zastosowaniach kondensatory umieszczane są w pojazdach elektrycznych, hybrydowych, jak i używających sieci trakcyjnych (Choundhury 2014). Obecnie, coraz więcej uwagi poświęca się kondensatorom elektrochemicznym zawierającym elektrolity wodne o pH zbliżonym do obojętnego ponieważ są one zdecydowanie bardziej przyjazne dla środowiska.

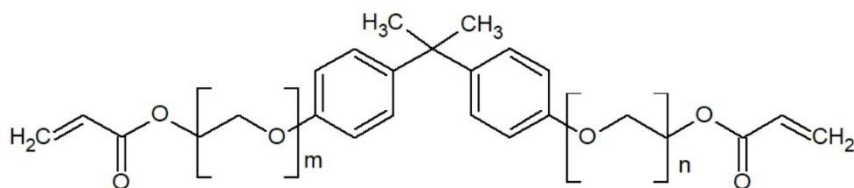


Rys. 1. Struktura przestrzenna żelowych elektrolitów polimerowych.

## 2. Materiały i metody

### 2.1 Synteza hydrożelowych elektrolitów polimerowych

Syntezę żeli prowadzono metodą fotopolimeryzacji w obecności metanolu. Jako monomer zastosowano akrylamid (AA), natomiast czynnikiem sieciującym był diakrylan etoksylovanego bisfenolu A o różnej długości łańcucha etoksylovanego (bisAEA 8 oraz bisAEA 10). Zawartość metanolu w układzie wynosiła 70% mas. natomiast monomery (AA+bisAEA) zastosowano w ilości 30% mas (Rys. 2). Akrylamid użyto w ilości 30% mol. względem związku sieciującego. Zastosowano fotoinicjator Irgacure 184 (1-hydroksy-cykloheksylofenyloketon) firmy Ciba Specialty Chemicals w ilości 1% mas. w przeliczeniu na masę całej kompozycji fotoutwardzalnej. Pozostałe odczynniki zostały dostarczone przez Sigma Aldrich.



$$n+m=8 \text{ (bisAEA 8)}$$

$$n+m=10 \text{ (bisAEA 10)}$$

Rys. 2. Wzór diakrylanu etoksylovanego bisfenolu A.

Kompozycje fotoutwardzalną polimeryzowano przez 10 minut w lampie UV o mocy 36 W, emitującej światło o długości fali 365 nm. W wyniku reakcji fotopolimeryzacji otrzymano żełe z widoczną separacją faz (Rys. 3.).



**Rys. 3.** Próbką po chłonięciu  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

## 2.2 Badanie chłonności wody oraz 1M roztworu siarczanu (VI) litu.

Otrzymane żełe poddano badaniu chłonności wody oraz roztworu siarczanu (VI) litu. W pierwszym etapie próbki po polimeryzacji suszono w temperaturze  $50^\circ\text{C}$  przez 24 h. Następnie zważono i umieszczono odpowiednio w 20 ml wody destylowanej oraz 20 ml 1M roztworu siarczanu (VI) litu. Pomiary masy wykonano sześciokrotnie w odstępach 30 minut, kolejny pomiar wykonano po 24 h, a ostatni po 25 h.

Chłonność wody oraz siarczanu (VI) litu obliczono korzystając ze wzoru (1):

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

gdzie:

W- chłonność wody lub siarczanu (VI) litu, %,

$m_1$  - masa badanej próbki, g,

$m_2$  - masa wysuszonej próbki, g.

## 2.3 Pomiar przewodnictwa jonowego

Przewodność jonową hydrożeli otrzymanych po wyznaczeniu chłonności 1M siarczanu (VI) litu, badano metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej w zakresie częstotliwości 1kHz - 1 MHz. Badania wykonano w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym w temperaturze pokojowej. Na podstawie uzyskanych wyników wykreślano zależność przewodności od częstotliwości i odczytano przewodność jonową dla plateau występującego w zakresie częstotliwości od około 100kHz do około 1MHz. Przewodnictwo jonowe otrzymanych jonożeli ( $\sigma$ ) obliczono na podstawie równania (2):

$$\sigma = l/A \cdot \sigma_s \quad (2)$$

gdzie:

$\sigma$  - przewodnictwo jonowe hydrożelu,  $\text{mS cm}^{-1}$ ,

l - grubość badanego hydrożelu, cm,

A - powierzchnia badanego hydrożelu,  $\text{cm}^2$ ,

$\sigma_s$  - przewodność objętościowa badanego hydrożelu mS.

Obliczenie przewodnictwa względnego hydrożeli ( $\sigma_{\text{wzg.}}$ ) przeprowadzono na podstawie zależności:

$$\sigma_{\text{wzg.}} = \sigma / \sigma_e \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

$\sigma_{\text{wzg.}}$  - przewodnictwo względne hydrożelu, %,

$\sigma$  - przewodnictwo jonowe hydrożelu,  $\text{mS cm}^{-1}$ ,

$\sigma_e$  - przewodnictwo 1M roztworu siarczanu (VI) litu,  $\text{mS cm}^{-1}$ .

## 2.4 Badania elektrochemiczne

### Przygotowanie kondensatorów elektrochemicznych

W pierwszym etapie przygotowano elektrody węglowe przez zmieszanie węgla aktywnego Maxsorb MSP-20X (Kansai Coke and chemicals Co.) stanowiącego 90% mas., sadzy C65 (Imerys) w ilości 5% mas. oraz PTFE (60% wodna zawiesina, Sigma-Aldrich) w ilości 5% mas. Po uzyskaniu jednorodnej mieszaniny odparowano rozpuszczalnik, a następnie materiał poddano walcowaniu. Otrzymany materiał elektrodowy kalandrowano, w celu uzyskania grubości  $200 \pm 15 \mu\text{m}$ . Elektrody węglowe o rozmiarze  $3 \times 3 \text{ cm}$  oraz znanej masie naklejono na kolektory prądowe (wytrawiona stal nierdzewna 316L) przy użyciu kleju przewodzącego (electrodag, Acheson PF-407C, Henkel). Następnie tak przygotowane elektrody złożono w układzie symetrycznym typu pouch-cell z wykorzystaniem przygotowanych wcześniej hydrożelowych elektrolitów polimerowych i poddano badaniom elektrochemicznym.

### Woltamperometria cykliczna (CV)

Badanie woltamperometrii cyklicznej przeprowadzono w układzie dwuelektrodowym. Zakres różnicy potencjału wynosił 1 V, natomiast szybkości skanowania odpowiednio: 5; 10; 20; 50; 100 oraz  $200 \text{ mV s}^{-1}$ . W kolejnym etapie wykonano pomiary dla stałej szybkości skanowania wynoszącej  $5 \text{ mV s}^{-1}$  oraz zmiennej różnicy potencjałów: 1; 1,2; 1,4; 1,5 V.

### Galwanostatyczne ładowanie oraz rozładowanie

Galwanostatyczne ładowanie oraz rozładowanie polegało na ładowaniu kondensatora do 1 V, a następnie rozładowaniu do 0 V przy określonych wartościach natężenia prądu: 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 A  $\text{g}^{-1}$ .

### Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Pomiary metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykonano w zakresie częstotliwości od 1 MHz do 100 kHz oraz amplitudzie wynoszącej 5 mV.

Obliczenia pojemności kondensatora otrzymane z wykorzystaniem poszczególnych technik pomiarowych wykonano zgodnie z metodyką opisaną w artykule (Laheäär i in. 2015).

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1 Chłonność wody oraz 1M roztworu siarczanu (VI) litu

W Tab. 1. przedstawiono chłonność hydrożeli zawierających 30% mol. akrylamidu oraz odpowiednio 70% mol. bisAEA 8 i bisAEA 10.

**Tab. 1.** Chłonność wody oraz roztworu siarczanu (VI) litu hydrożeli.

| t, h | W, % H <sub>2</sub> O |           | W, % Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |           |
|------|-----------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
|      | bisAEA 8              | bisAEA 10 | bisAEA 8                             | bisAEA 10 |
| 0    | -                     | -         | -                                    | -         |
| 0,5  | 206,5                 | 169,8     | 218,1                                | 204,3     |
| 1    | 213,6                 | 176,7     | 230,5                                | 214,1     |
| 1,5  | 220,9                 | 180,8     | 241,4                                | 216,5     |
| 2    | 223,6                 | 183,1     | 247,5                                | 217,9     |
| 2,5  | 225,9                 | 191,6     | 249,3                                | 217,9     |
| 3    | 226,1                 | 198,9     | 252,2                                | 218,3     |
| 24   | 228,0                 | 216,9     | 254,1                                | 222,1     |
| 25   | 228,5                 | 216,3     | 255,1                                | 222,8     |

Jak przedstawiono w powyższej tabeli, stan równowagi chłonności, zarówno dla wody jak i roztworu siarczanu litu został osiągnięty po 24h. Zauważyć również można, że układy zawierające bisAEA 8 charakteryzowały się nieznacznie większą chłonnością równowagową wody oraz Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w porównaniu do układów zawierających bisAEA 10. Maksymalna chłonność siarczanu (VI)

litu wynosiła około 255%. Wszystkie próbki po wyciągnięciu z roztworu charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi umożliwiającymi ich dalsze zastosowanie jako elektrolity polimerowe.

### 3.2 Przewodnictwo jonowe

Hydrożele sieciowane bisAEA charakteryzowały się przewodnictwem względnym około 50% przewodnictwa czystego elektrolitu. Wartości przewodnictwa wynosiły odpowiednio  $35 \text{ mS cm}^{-1}$  dla hydrożelu sieciowanego bisAEA 8 oraz  $34 \text{ mS cm}^{-1}$  dla hydrożelu, w którym stosowano bisAEA 10. Niewielkie różnice przewodnictwa dla uzyskanych hydrożeli związane są ze zbliżoną wartością chłonności zsyntezowanych układów. Przewodnictwo jonowe 1M roztworu siarczanu (VI) litu wynosiło  $71 \text{ mS cm}^{-1}$ .

### 3.3 Badania elektrochemiczne

Hydrożele na bazie akrylamidu i bisAEA charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi, elastycznością oraz wysokim przewodnictwem. Otrzymane hydrożelowe elektrolity polimerowe na bazie bisAEA 8 i bisAEA 10 użyto do skonstruowania kondensatorów, które następnie poddano badaniom elektrochemicznym.

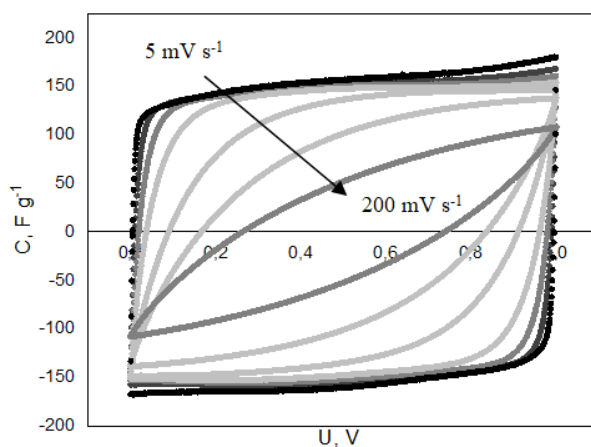
#### Woltamperometria cykliczna

Badanie woltamperometrii cyklicznej wykonano w celu określenia właściwości elektrochemicznych kondensatorów oraz wyznaczenia ich pojemności. Na (Rys. 4.) przedstawiono zależność pojemności od różnicy potencjału dla układu zawierającego bisAEA 10. Uzyskane woltamperogramy dla niskich szybkości skanowania mają kształt zbliżony do prostokątnego, świadczy to o braku reakcji elektrochemicznych oraz obrazuje odwracalność procesu. Wraz ze wzrostem szybkości skanowania, krzywe odbiegają od idealnego kształtu, co spowodowane jest niewystarczającą ilością czasu potrzebnego do pełnego naładowania kondensatora.

W Tab. 2. przedstawiono pojemność właściwą (C) kondensatorów dla różnych szybkości skanowania.

Jak można zauważyć w powyższej tabeli, wzrost szybkości skanowania powoduje spadek otrzymanych wartości pojemności. Zaobserwować również można, że kondensatory zawierające hydrożele zsyntezowane z zastosowaniem bisAEA8 i bisAEA10 charakteryzują się bardzo zbliżonymi wartościami pojemności, a najwyższą wartość tego parametru, wynoszącą około  $155 \text{ F g}^{-1}$ , uzyskano przy szybkości skanowania równej  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

W Tab. 3. przedstawiono pojemność kondensatora przy określonym napięciu. Wzrost napięcia od 1 V do 1,5 V, przy stałej szybkości skanowania ( $5 \text{ mV s}^{-1}$ ) powoduje wzrost pojemności kondensatora od około  $150 \text{ F g}^{-1}$  do około  $160 \text{ F g}^{-1}$ .



**Rys. 4.** Zależność pojemności kondensatora od napięcia dla różnych szybkości skanowania.

**Tab. 2.** Wartości otrzymanych pojemności kondensatorów przy różnych szybkościach skanowania.

| Szybkość skanowania, mV s <sup>-1</sup> | C, F g <sup>-1</sup> |           |
|---|----------------------|-----------|
|   | bisAEA 8             | bisAEA 10 |
| 5                                       | 157                  | 154       |
| 10                                      | 150                  | 148       |
| 20                                      | 144                  | 143       |
| 50                                      | 135                  | 135       |
| 100                                     | 112                  | 117       |
| 200                                     | 83                   | 92        |

**Tab. 3.** Wartości pojemności właściwej w zakresie różnicy potencjału 1-1,5 V przy stałej szybkości skanowania..

| U, V | C, F g <sup>-1</sup> |           |
|------|----------------------|-----------|
|      | bisAEA 8             | bisAEA 10 |
| 1,0  | 151                  | 149       |
| 1,2  | 154                  | 152       |
| 1,4  | 159                  | 156       |
| 1,5  | 162                  | 159       |

Galwanostatyczne ładowanie oraz rozładowanie

Galwanostatyczne ładowanie oraz rozładowanie wykonano w celu wyznaczenia pojemności kondensatora podczas ładowania i rozładowania, a następnie obliczono jego wydajność energetyczną.

**Tab. 4.** Zależności pojemności kondensatora dla procesu rozładowania oraz wydajności energetycznej w zależności od natężenia prądu.

| I, A g <sup>-1</sup> | C, F g <sup>-1</sup> |           | Wydajność energetyczna, % |           |
|----------------------|----------------------|-----------|---------------------------|-----------|
|                      | bisAEA 8             | bisAEA 10 | bisAEA 8                  | bisAEA 10 |
| 0,2                  | 157                  | 154       | 93,3                      | 93,7      |
| 0,5                  | 149                  | 147       | 92,7                      | 93,8      |
| 1,0                  | 140                  | 140       | 89,3                      | 91,1      |
| 1,5                  | 133                  | 134       | 85,0                      | 87,8      |
| 2,0                  | 126                  | 128       | 82,2                      | 85,1      |
| 3,0                  | 113                  | 118       | 75,0                      | 79,7      |
| 4                    | 107                  | 107       | 69,8                      | 73,6      |

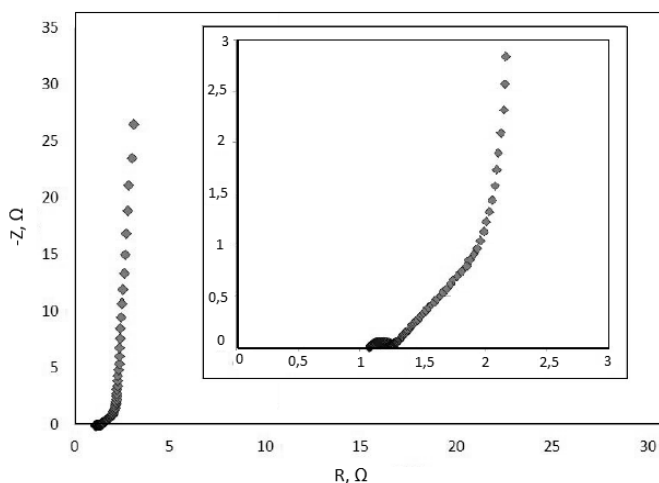
Wartość pojemności kondensatorów elektrochemicznych wyznaczona z procesu rozładowania maleje wraz ze wzrostem natężenia prądu od około 155 F g<sup>-1</sup> do około 107 F g<sup>-1</sup>. Jak można zaobserwować w powyższej tabeli, otrzymane kondensatory elektrochemiczne charakteryzowały się bardzo wysoką wydajnością energetyczną wynoszącą około 94% przy natężeniu prądu 0,2 A g<sup>-1</sup>. Wydajność ta malała wraz ze wzrostem natężenia prądu osiągając około 70% dla natężenia wynoszącego 4 A g<sup>-1</sup>. Podobnie jak w przypadku pomiarów voltamperometrii cyklicznej, również tutaj nie obserwuje się wpływu rodzaju zastosowanego hydrożelu na otrzymane wyniki.

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Na Rys. 6. przedstawiono zależność oporu urojonego od rzeczywistego dla przebadanych kondensatorów.

Jak można zaobserwować na powyższym wykresie, otrzymane kondensatory charakteryzują się zbliżonym równoważnym oporem szeregowym (ESR) wynoszącym około 0,18 Ω. Pionowa linia występująca na wykresie oznacza brak przepływu prądu przez naładowany kondensator. Na wykresie,

w przedziale od około  $0,18 \Omega$  do około  $0,28 \Omega$ , zaobserwować można wzrost oporu (obszar pod kątem  $45^\circ$  względem osi  $OX$ ) związany z oporem dyfuzyjnym (impedancja Warburga).



**Rys. 6.** Wykres Nyquist'a dla otrzymanych kondensatorów.

#### 4. Wnioski

Hydrożele otrzymane z udziałem związku sieciującego bisAEA 8 osiągnęły nieznacznie wyższe wartości chłonności wody i siarczanu (VI) litu w porównaniu do materiałów na bazie bis AEA10.

Przewodnictwo jonowe otrzymanych hydrożeli w nieznacznym tylko stopniu różniło się w zależności od użytego monomeru sieciującego, co związane jest z niewielką różnicą chłonności elektrolitu przez zsyntezowane układy. Podobne wartości przewodnictwa jonowego skutkują otrzymaniem zbliżonych parametrów (pojemność, wydajność, opór) charakteryzujących poszczególne kondensatory.

Z przeprowadzonych badań elektrochemicznych wynika, że otrzymane hydrożele mogą znaleźć zastosowanie jako stałe elektrolity polimerowe w kondensatorach elektrochemicznych. Kondensatory przygotowane na bazie akrylamidu oraz związku sieciującego bisAEA 8 i bisAEA 10 charakteryzują się dobrymi parametrami pracy.

#### 5. Literatura

- Arora P, Zhang Z (2004) Battery Separators. *Chemical Reviews* 104: 4419-4462.
- Choundhury NA, Sampath S, Shykla AK (2009) Hydrogel-polymers electrolytes of electrochemical capacitors: an overview. *Energy Environ. Science* 2: 55-67.
- Drożdżak R (2011) Wpływ chemizmu filtrującej wody na mierzoną wartość przepuszczalności gruntów (Rozprawa Doktorska). Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 19-20.
- Guerrero MA, Romero E, Barrero F et al. (2009) Supercapacitors: Alternative Energy Storage Systems. *Przegląd Elektrotechniczny* 85: 188-195.
- Gupta P, Vermani K, Garg S (2002) Hydrogels: from controlled release to pH responsive drug delivery. *Drug delivery Today* 10: 569-579.
- Kotz R, Carlen M (2000) Principles and Applications of Electrochemical Capacitors. *Electrochimica Acta* 45: 1483-2498.
- Laheäär A, Przygocki P, Abbas Q et al. (2015) Appropriate methods for evaluating the efficiency and capacitive behaviour 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.
- Peppas NA (1996) *Biomaterials Science- An Introduction to Materials In Medicine*. Academic Press, San Diego: 60-64.
- Schneuwly A, Gallay R (2000) Properties and application of supercapacitors from the state-of-the-art to future trends, proceeding PCIM Power Quality, Nuremberg/Germany 1-10.
- Siemer RS, Wood LL, Calton GJ (1993) Application of agricultural polyammonium acrylate on polyacrylamide hydrogels. Unites States Patent: 5 185 024.
- Ślesiński A (2018) Modification of electrochemical capacitor components and a proper assessment of the final system, rozprawa doktorska.
- Zhang S, Pan N (2014) Supercapacitors Performance Evaluation. *Advanced Energy Materials* 1-19. Praca ta jest finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego



## **5. Otrzymywanie światłoutwardzalnych kompozytów polimerowych zawierających $Al_6N_6O_2Si$**

Preparation of light-curing polymer composites containing  $Al_6N_6O_2Si$

Lewandowska Aneta, Mariola Sądej, Katarzyna Szcześniak, Marcinkowska Agnieszka, Gajewski Piotr, Patrycja Mikosz

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska  
(agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl)

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

Słowa kluczowe: akrylany, fotopolimeryzacja, kinetyka, materiały kompozytowe

### **Streszczenie**

Zastosowanie tlenoazotku krzemowo-glinowego czyli  $Al_6N_6O_2Si$  jako napełniacza polimerowego stwarza nowe możliwości otrzymywania kompozytów polimerowych, cechujących się unikalnymi właściwościami fizyko-chemicznymi. Celem pracy było zbadanie wpływu napełniacza  $Al_6N_6O_2Si$  (0 - 20 % wag.) na przebieg procesu fotopolimeryzacji diakrylanu etoksylovanego bisfenolu A (Bis-AEA10), zarówno na szybkość procesu, jak i stopień przereagowania monomeru. W ramach pracy zbadano również właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych kompozytów polimerowych.

### **1. Wstęp**

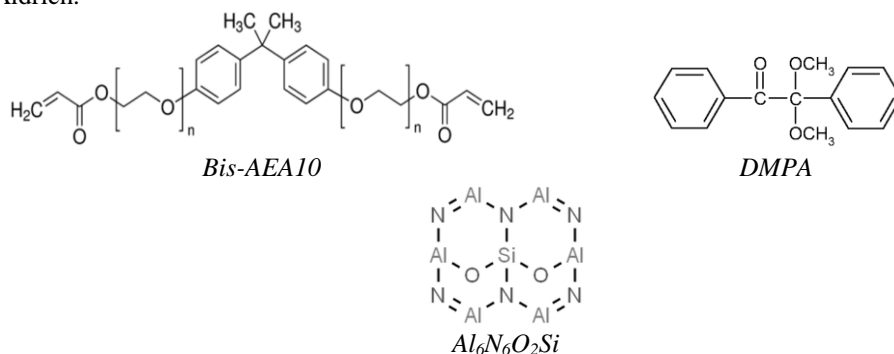
Metoda fotopolimeryzacji to bardzo wydajna technika posiadająca wiele zalet. Reakcja polimeryzacji zachodzi z dużą szybkością i przebiega nawet w ciągu sekund. Fotopolimeryzacja to sposób syntezy polimerów polegający na inicjowaniu fotochemicznym (Kaur i in. 2002). Zaliczana jest do metod proekologicznych, ponieważ reakcja zachodzi szybko i z małym zużyciem energii (Fouassier i in. 2003). Podczas stosowania opisywanej techniki nie są potrzebne dodatki w postaci rozpuszczalników. Jest to metoda bardzo precyzyjna, ponieważ reakcja polimeryzacji zachodzi tylko w obszarze naświetlania. Dlatego znajduje ona zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu, głównie w przemyśle drukarskim podczas produkcji płyt drukarskich, czy do utwardzania klejów światłoczułych. Z powodzeniem wykorzystuje się ją w tworzeniu nanokompozytów (Szybowicz i in. 2014, Sądej, i in. 2014, 2016, Ziobrowski in. 2014) i mikrokompozytów polimerowych, czy podczas drukowania w procesie stereolitografii oraz w przemyśle powłok polimerowych.

Ważnym zastosowaniem fotopolimeryzacji jest przemysł lakierniczy. Lakiery utwardzane promieniami UV mogą być stosowane zasadniczo na każdym podłożu. Wykorzystuje się je do ochrony drewna, metalu, szkła, tworzyw sztucznych, papieru, tkanin, itp. W zależności od przeznaczenia produktu należy odpowiednio dobrać wyjściowe substraty kompozycji światłoutwardzalnej. W celu ochrony sztywnych powierzchni (szkło organiczne, metal) stosowane są lakiery światłoutwardzalne na bazie aromatycznych poliestrów lub polieterów, natomiast w przypadku elastycznych podłoży stosuje się powszechnie elastomery poliuretanowe wykazujące dobrą odporność na ścieranie i uderzenia (Decker 1996). Lakiery UV wykorzystywane są głównie w przemyśle opakowań, meblarstwie, przemyśle samochodowym (Andrzejewska 2003), a także do lakierowania paneli podłogowych. Jako napełniacze stosuje się węgiel wapnia, krzemionki, krzemiany, węgliki krzemu, metale i ich związki, tlenki tytanu, glinu lub cyrkonu oraz nanoglinki modyfikowane organicznie. Ciągły rozwój przemysłu wymusza poszukiwania coraz to nowych napełniaczy. Ze względu na wiele zalet jakie niesie za sobą technika fotopolimeryzacji i nowe, dotąd nieodkryte napełniacze, może w niedalekiej przyszłości sprawić, że rynek powłok ochronnych będzie zdominowany przez światłoutwardzalne lakiery i farby modyfikowane napełniaczami nowej generacji.

Związki typu  $Al_6N_6O_2Si$  stwarzają możliwość produkcji ceramiki inżynierskiej i funkcyjnej o bardzo dobrych właściwościach mechanicznych i chemicznych, pracujących w niskich oraz wysokich temperaturach (np. w budowie termopar czy rur ochronnych służących do topienia metali nieżelaznych) (Sopicka-Lizer 2000).  $Al_6N_6O_2Si$  znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle, głównie chemicznym, zawdzięczając to wyjątkowej wytrzymałości. Otrzymuje się go w wysokotemperaturowej reakcji azotku krzemu z tlenkiem glinu. Zauważono nowe możliwości kształtowania struktury i właściwości wynikające z połączenia aluminium, tlenu i azotku krzemu. Ze względu na czteroskładnikowy charakter związku, jego skład można przedstawić w formie tetraedru. Z przeprowadzonych badań wynika, że jest to w rzeczywistości układ współistnienia faz. Jest to związane ze zmianą składu chemicznego pojawiającą się podczas parowania, a także bardzo niską szybkością reakcji azotków w przypadku braku obecności fazy ciekłej. Materiały kompozytowe utworzone w wyniku połączenia nieorganicznych nowych materiałów z organicznymi polimerami stanowią obecnie atrakcyjne podłoże do uzyskania związków polimerowych o atrakcyjnych właściwościach.

## 2. Materiały i metody

W pracy zastosowano diakrylan etoksylovanego bisfenolu A (Bis-AEA10) oraz tlenoazotek krzemowo-glinowy  $Al_6N_6O_2Si$  w ilości 0 - 20 % wag. (Rys.1). 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA, Rys. 1) użyto jako fotoinicjator. Zastosowane odczynniki zostały dostarczone przez Sigma Aldrich.



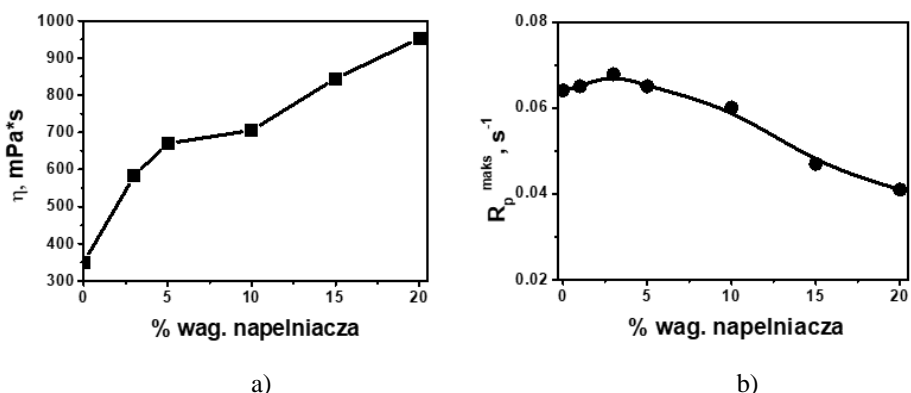
Rys. 1. Związki stosowane do badań.

Kompozycje fotoutwardzalne przygotowano dyspergując w monomerze różne ilości  $Al_6N_6O_2Si$  (0 - 20% wag). Polimeryzację inicjowano za pomocą światła UV w obecności 2,2'-dimetoksy-2-fenylacetofenonu (1% mas.). Badania szybkości polimeryzacji wykonano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowego Pyris 6, firmy Perkin Elmer, przystosowanego do badań fotochemicznych. Z krzywych kinetycznych odczytano następujące parametry: maksymalną szybkość polimeryzacji, stopień przereagowania w momencie maksimum szybkości polimeryzacji oraz końcowy stopień przereagowania. Do przeprowadzenia badań lepkości użyto wiskozymetr Brookfield DV-II + Pro. Widma absorpcji kompozytów oraz monomeru wykonano przy użyciu spektrofotometru FTIR (spektrofotometr FTIR, Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation) wyposażonego w przystawkę ATR do pomiaru osłabionego całkowitego odbicia promieniowania podczerwonego. Następnie dokonano analizy twardości (twardościomierz firmy Zwick / Roell.). W ostatnim etapie przeprowadzono pomiar temperatur zeszklenia metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC 1, Mettler Toledo).

## 3. Wyniki i dyskusja

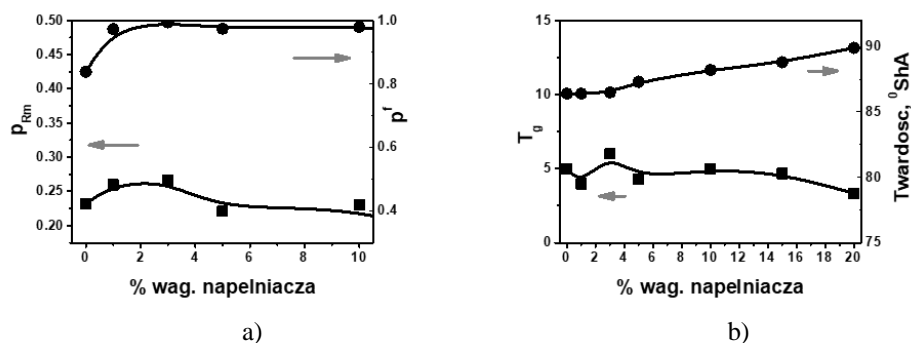
Lepkość kompozycji ma kluczowe znaczenie w przebiegu polimeryzacji. Warunkuje ona szybkość procesów dyfuzyjnych, a więc będą od niej uzależnione w większym lub mniejszym stopniu poszczególne etapy polimeryzacji. Lepkość nieutwardzonych kompozycji zbadano w temperaturze

25 °C. Na (Rys. 2a) przedstawiono zależność lepkości od zawartości  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  w kompozycji przy prędkości obrotowej  $V=60$  obr/min. Jak można zauważyć, lepkość kompozycji rośnie wraz z zawartością napełniacza, ponad trzykrotny jej wzrost w porównaniu do monomeru, wykazuje kompozycja zawierająca 20 % wag.  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$ . Można przypuszczać, że cząstki napełniacza wywołują duże oddziaływania międzyfazowe, co prowadzi do zwiększenia hydrodynamicznego oporu pomiędzy fazą rozproszoną a ciągłą.



**Rys. 2.** Wykres zależności lepkości ( $V=60$  obr/min, 25 °C) (a) oraz zależności maksymalnej szybkości polimeryzacji  $R_p^{\text{maks}}$ , (b) od zawartości  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  w Bis-AEA10.

Rys. 2b przedstawia zależność maksymalnej szybkości polimeryzacji ( $R_p^{\text{maks}}$ ) od zawartości  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  w Bis-AEA10. Wprowadzenie niewielkiej ilości (<3% wag.)  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  powoduje nieznaczny wzrost  $R_p^{\text{maks}}$ , jednakże już większa ilość wprowadzonego napełniacza powoduje spadek tego parametru. Wzrost szybkości polimeryzacji wynika m. in. z dużego wzrostu lepkości układu po wprowadzeniu tlenoazotku krzemowo-glinowego (Rys. 2a). Lepkość dyspersji jest determinowana oddziaływaniami pomiędzy cząstkami napełniacza a monomerem. Wprowadzenie niewielkich ilości  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  zmniejsza ruchliwość rosnących makrorodników, które dodatkowo mogą się adsorbować na powierzchni napełniacza.



**Rys. 3.** Wykres zależności  $p_{RM}$  i  $p_f$  (a) oraz temperatury zeszklenia  $T_g$  i twardości (b) od zawartości  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  w kompozytach polimerowych na bazie Bis-AEA10.

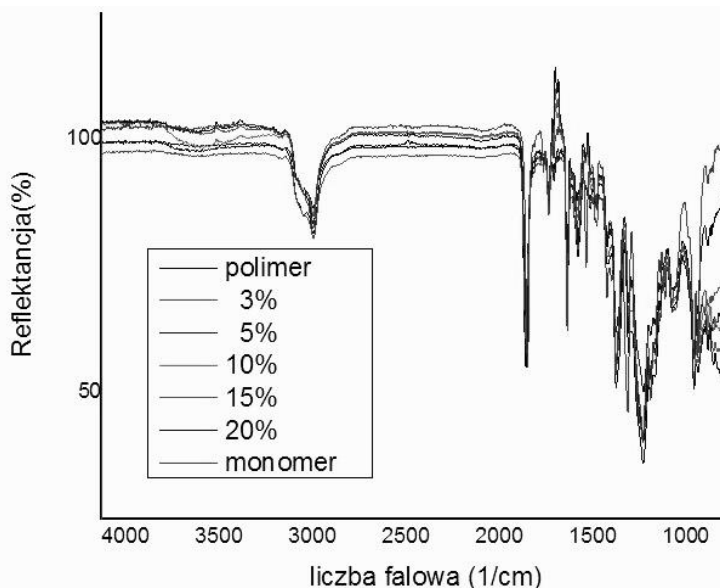
Powyższe przypuszczenie wydaje się potwierdzić zależność stopnia przereagowania wiązań podwójnych w  $R_p^{\text{maks}}$  ( $p_{RM}$ ) od zawartości napełniacza (rys. 3a). Początkowy wzrost wartości  $p_{RM}$  wraz z zawartością  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  wskazuje, iż wystąpienie przewagi efektów spowalniających nad przyspieszającymi ( $R_p^{\text{maks}}$  pojawia się przy ich równowadze) przesuwają się do większych konwersji.

Nieco inną zależność uzyskano dla końcowego stopnia przereagowania -  $p_f$  (rys. 3a). Przy szybkich reakcjach polimeryzacji, jak w przypadku inicjowania fotochemicznego, wzrost szybkości

pociąga za sobą wzrost stopnia przereagowania w wyniku opóźnienia relaksacji objętościowej w stosunku do reakcji chemicznej. Odpowiada to również wzrostowi  $p_f$ . Jednakże  $p_f$  zależy również od możliwości ruchu łańcuchów polimerowych (wzrost  $p_f$  wskazuje na zwiększenie ruchliwości łańcuchów).

Rysunek 3b przedstawia zależność temperatury zeszklenia od stężenia napełniacza w kompozytach. Wartość  $T_g$  kompozytów zmienia się nieznacznie wraz z zawartością napełniacza, ale niemonotonicznie. Niewielki dodatek  $Al_6N_6O_2Si$  powoduje wzrost  $T_g$  w stosunku do polimeru nienapełnionego, jednakże zawartość  $Al_6N_6O_2Si$  wynosząca więcej niż 10 % wag. powoduje niewielki spadek  $T_g$ . Podobne zjawisko wzrostu i spadku  $T_g$  przy zwiększeniu zawartości napełniacza w matrycy polimerowej zaobserwowano w pracy (Wu 2003). Według autorów pracy zjawisko spadku  $T_g$  można powiązać z obecnością nadmiarowych cząstek napełniacza, które nie są związane, a tylko rozproszone w matrycy polimerowej. Niewielki spadek  $T_g$  może wynikać z braku kompatybilności pomiędzy matrycą a napełniaczem. Istnieje również możliwość pewnej plastyfikacji układu przez resztki nieprzereagowanego monomeru przy dużej zawartości napełniacza. W ramach badań mechanicznych, wyznaczono twardość (rys. 3b). Dodatek  $Al_6N_6O_2Si$  do matrycy polimerowej zwiększa twardość materiału, która rośnie ze wzrostem zawartości napełniacza. Wzrost ten jest liniowy. Badania materiału zawierającego 15 % napełniacza wykazały prawie 4 % wzrost twardości materiału kompozytowego.

Na rysunku 4 przedstawiono widma absorpcji monomeru, polimeru nienapełnionego oraz kompozytów.



**Rys. 4.** Widmo FTIR kompozytów o różnych zawartościach  $Al_6N_6O_2Si$ , polimeru oraz monomeru: Bis-AEA10.

Jak można zauważyć, bardzo silnie zaznaczone jest pasmo C – H rozciągające, mieszczące się przy liczbie falowej  $2900\text{ cm}^{-1}$ , oraz wiązanie C = O rozciągające przy  $\lambda = 1720\text{ cm}^{-1}$ . Widoczne jest również wiązanie C = C pochodzące od pierścienia aromatycznego monomeru przy  $1450\text{ cm}^{-1}$ , a także wiązanie C = C przy  $\nu$  wynoszącym około  $750\text{ cm}^{-1}$ , także od pierścienia aromatycznego. Pasma położone przy  $910\text{ cm}^{-1}$  i  $1100\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań zginających grupy =C-H. Sam monomer absorbuje przy liczbie falowej  $1720\text{ cm}^{-1}$ , a polimer ok.  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Przesunięcie to związane jest z zanikiem sprzężenia pomiędzy wiązaniem podwójnym a grupą karbonylową podczas polimeryzacji (wiązanie podwójne ulega przekształceniu w wiązanie pojedyncze). Analizując rysunek 4 należy zwrócić uwagę na bliskie położenie pasm absorpcji grupy karbonylowej

w kompozytach przy liczbie falowej odpowiadającej absorpcji polimeru. Może to oznaczać, iż kompozycje przereagowały w równym stopniu oraz brak jest oddziaływań między tlenoazotkiem krzemowo-glinowym a polimerem. W zakresie absorpcji pasma wiązania podwójnego C=C przy liczbie falowej  $1635\text{ cm}^{-1}$  można zauważyć całkowity zanik wiązania podwójnego w przypadku polimeru i otrzymanych kompozytów, co sugeruje, że monomer uległ polimeryzacji praktycznie całkowicie (widma kompozytów nie wykazują pasm absorpcji tego wiązania).

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania rozszerzą wiedzę na temat kompozytów z matrycą metakrylanową zawierających  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$ . Modyfikacja właściwości badanych materiałów może w znaczący sposób przyczynić się do znalezienia nowych możliwości zastosowań dla kompozytów polimerowych z dodatkiem tlenoazotku krzemowo-glinowego. Największą maksymalną szybkość polimeryzacji wyznaczono dla kompozytu z 3% wag. dodatkiem napełniacza. Brak przesunięcia położenia pasma absorpcji grupy karbonylowej polimeru i matrycy kompozytów w miarę wzrostu stężenia napełniacza może sugerować brak oddziaływań pomiędzy polimerem a napełniaczem. Widma w podczerwieni w zakresie absorpcji wiązania podwójnego sugerują całkowite przereagowanie grup akrylowych w matrycy kompozytu.

#### 5. Literatura

- Andrzejewska E. (2003) „Fotopolimeryzacja” w „Fotopolimeryzacja. Teoria i zastosowanie” pod red. Pączkowski J., WUMK, Toruń,
- Decker C (1996) Progress Polymer Science: 21: 593-650.
- Fouassier JP, Allonas X, Burget D (2003) Photopolymerization reactions under visible lights. Principle, mechanisms and examples of applications. Progress in Organic Coatings: 47: 16–36 .
- Kaur M, Srivastava AK (2002) Photopolymerization. A review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews: 42: 481–512.
- Sadej M, Andrzejewska E (2016) Silica/aluminum oxide hybrid as a filler for photocurable composites. Progress in Organic Coatings: 94: 1–8.
- Sadej M, Andrzejewska E, Kurc B, Gojzewski H, Jesionowski T (2014) Surface-dependent effect of functional Silica fillers on photocuring kinetics of hydrogel materials. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry: 1: 3472–3487.
- Sadej M, Gojzewski H, Andrzejewska E (2016) Photocurable polymethacrylate- Silica nanocomposites. Correlation between dispersion stability, curing kinetics, morphology and properties. Journal of Polymer Research: 23: 1191.
- Sopicka-Lizer M (2000) Ceramika  $\text{Al}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{Si}$  z proszku otrzymywanego karbotermicznie – fizykochemiczne podstawy wytwarzania i właściwości, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Szybowicz M, Nowicka AB, Sadej M, Andrzejewska E, Drozdowski M (2014) Morphology of polyacrylate/nanosilica composites as studied by micro-Raman spectroscopy. Journal of Molecular Structure: 1070: 131-136.
- Wu Ch.S, Liao HT (2003) Journal of Applied **Polymer Science** 88:966-972.
- Ziobrowski P, Andrzejewska E, Szybowicz M, Nowicka A, Sadej-Bajerlein M, Gojzewski H, Drozdowski M (2014) Particle clustering in photocurable nanocomposites. Dependence of curing kinetics and viscoelastic properties. Journal of Applied Polymer Science: 131: 39895.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

## **6. Wpływ akrylanu na właściwości mechaniczne jonożeli polimerowych tiol-en**

Influence of acrylate monomer on the mechanical properties of thiol-ene ionogels

G. Przesławski, A. Lewandowska, P. Gajewski, K. Szcześniak, M. Sądej, A. Marcinkowska

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, Politechnika Poznańska

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska  
(agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl)

Grzegorz Przesławski: grzegorz.przeslawski.97@gmail.com

### **Streszczenie**

Jonożele ze względu na połączenie dobrych właściwości mechanicznych z wysokim przewodnictwem jonowym znalazły zastosowanie w elektrochemii. Możliwość zastosowania tego typu materiałów do budowy ogniw słonecznych, czy kondensatorów elektrochemicznych sprawia, że wymagane są bardzo dobre właściwości mechaniczne. W pracy przeprowadzono szereg modyfikacji matrycy polimerowej tiol-en związkiem akrylowym. Stosowano różne stosunki molowe monomeru akrylowego oraz grup funkcyjnych C=C:SH w układzie tiol-allil-akrylan, a następnie zbadano wytrzymałość otrzymanych jonożeli na przebicie oraz ich przewodnictwo.

### **1. Wstęp**

Jonożele polimerowe to układy dwufazowe składające się ze stałej matrycy polimerowej i cieczy jonowej. Wzajemne przenikanie się fazy stałej i ciekłej wpływa na stabilność cieczy jonowej (IL), a przestrzenna sieć matrycy uniemożliwia wypłyniecie IL ze struktury jonożelu (Patelski i Przesławski 2020). Łączą one większość właściwości cieczy jonowych (tj. przewodnictwo elektryczne czy niska prężność pary) oraz polimerów (na przykład wytrzymałość mechaniczna czy elastyczność), z których są zbudowane (Zgrzeba 2018).

Jonożele polimerowe można otrzymać jedną z trzech metod: (i) metodą rozpuszczalnikową – polimer i ciecz jonową rozpuszcza się w lotnym rozpuszczalniku, który jest następnie odparowywany, (ii) metodą impregnacji – usieciowany polimer umieszcza się w cieczy jonowej, w skutek czego pęcznieje lub wytwarza się mikroporowate membrany polimerowe, które impregnuje się następnie cieczą jonową, (iii) metodą polimeryzacji monomerów lub sieciowania polimeru w cieczy jonowej, która jest środowiskiem reakcji (Le Bideau i in. 2011).

Materiały takie znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W medycynie i farmacji wykorzystywane są jako systemy dostarczania leków oraz jako biokompatybilne biomateriały (Dembna 2013). Stosowane są również jako katalizatory w reakcjach chemicznych, a także jako membrany w procesach separacji (Patelski i Przesławski 2020). W elektrochemii jonożele stosowane są do budowy ogniw słonecznych i paliwowych (GEP), jak również kondensatorów z podwójną warstwą oraz baterii litowo-jonowych, a także jako elektrochemiczne czujniki pomiarowe i siłowniki stosowane na przykład w inteligentnych robotach (Zgrzeba 2018).

Fotopolimeryzacja prowadzona jest w temperaturze pokojowej pod wpływem promieniowania UV/VIS i charakteryzuje się krótkim czasem procesu, ze względu na dużą szybkość reakcji, rozdzielczością przestrzenną, gdyż zachodzi tylko w naświetlonym miejscu, a także kontrolą procesów inicjowania i terminacji, ponieważ rozpoczyna się po włączeniu światła, i kończy po jego wyłączeniu (Andrzejewska 2017). Prowadzenie procesu fotopolimeryzacji w środowisku cieczy jonowej wymaga dodatkowo wiedzy na temat wpływu cieczy jonowej na przebieg reakcji (Andrzejewska i in. 2009). Inicjowanie reakcji polega na zaabsorbowaniu przez fotoinicjator kwantu energii promieniowania, w skutek czego powstają rodniki rozpoczynające reakcję (Andrzejewska i in. 2009).

W reakcji polimeryzacji tiol-(met)akrylan oprócz reakcji addycji pomiędzy grupą tiolową (-SH) a grupą enową (C=C) zachodzi reakcja homopolimeryzacji monomerów (met)akrylowych, co

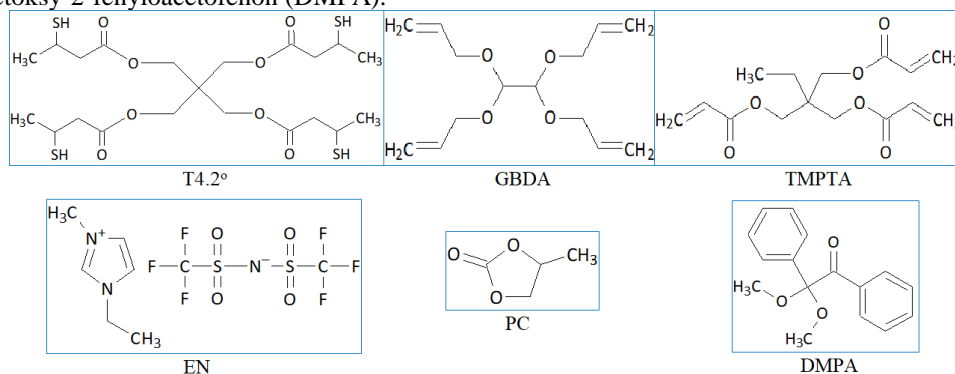
zaburza równomolowy spadek stężenia grup  $-SH$  i  $C=C$  w trakcie procesu (Hoyle i Bowman 2010). Z tego względu użycie równomolowego stosunku grup  $-SH$  do  $C=C$  skutkuje niecałkowitym przereagowaniem grup tiolowych, i tym samym pozostaniem nieprzereagowanego monomeru w produkcji. To wpływa na jego właściwości fizykochemiczne: mechaniczne, moduł sprężystości czy temperaturę zeszklenia polimeru (Senyurt i in. 2007). Aby temu zapobiec, stosuje się nadmiar grup (met)akrylowych w stosunku do grup tiolowych, gdyż przy niskim stężeniu grup  $-SH$  można uzyskać wysoką konwersję grup  $C=C$ .

Zastosowanie mieszaniny reakcyjnej tiol-en-(met)akrylan znacząco wpływa na przebieg reakcji polimeryzacji. Zaobserwowano, że układy takie charakteryzują się bardzo dużym stopniem przereagowania (met)akrylanów (nawet do 100%) oraz stopniem przereagowania tiolu i monomeru allilowego zależnym od zastosowanego stężenia (Patelski i Przesławski 2020). Ze względu na heterogeniczność tak powstającej sieci polimerowej, materiał taki posiada także większy moduł elastyczności i znacznie lepsze właściwości mechaniczne, niż w przypadku homogenicznej sieci tiol-en (Kasprzak i in. 2009).

## 2. Materiały i metody

### 2.1 Synteza jonożeli

Syntezę jonożeli prowadzono *in situ* metodą fotopolimeryzacji monomerów w cieczy jonowej, jako środowisku reakcji. Jako monomery zastosowano tetrakis(3-merkaptomaślan) pentaerytrytoli (T4.2<sup>o</sup>) – tiol drugorzędowy oraz tetraalliloksytan (GBDA) – en, czynnikiem modyfikującym był triakrylan trimetylopropanu (TMPTA). Jako rozpuszczalnik (ENPC) zastosowano mieszaninę węgla propyleny (PC) z bis(trifluorometylosulfono)imidkiem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym (EN) w stosunku molowym EN:PC = 0,2:0,8. Zastosowano fotoinicjator 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA).



**Rys. 3.** Wzory odczynników użytych w badaniu.

Pierwszy etap badań polegał na zsyntetyzowaniu jonożeli. W tym celu przygotowano cztery układy zawierające 70% mas. rozpuszczalnika (ENPC) oraz 30% mas. monomerów o zmiennym stosunku molowym. Fotoinicjator stanowił 0,2% mas. kompozycji. Fotopolimeryzację prowadzono w szklanych formach przez 15 minut z obu stron w lampie UV o mocy 36 W, emitującej światło o długości fali 365 nm i  $I = 6 \text{ mW cm}^{-2}$ .

Zsyntetyzowano jonożel wzorcowy tiol-allil bez dodatku monomeru akrylowego o stosunku molowym grup funkcyjnych  $C=C:SH = 1:1$ . W syntezie jonożeli modyfikowanych zastosowano równomolowy stosunek grup funkcyjnych  $SH:C=C$  (stosunek molowy enów: 0,7:0,3) oraz z nadmiarem enów, tj.  $SH:C=C$  równy 1:1,1 (stosunek molowy enów: 0,7:0,4) i  $SH:C=C$  równy 1:1,2 (stosunek molowy enów: 0,7:0,5) (Tab. 1.). Dodatkowo, w celach porównawczych, syntezowano układ analogiczny do jonożelu odniesienia (bez dodatku akrylanu) oraz najlepszego otrzymanego jonożelu z wykorzystaniem tiolu pierwszorzędowego - tetrakis(3-merkaptopropionianu) pentaerytrytoli (T4) (Tab. 2.).

**Tab. 2.** Zawartość monomerów w układach z tiolem drugorzędowym.

| układ | X <sub>GBDA</sub> | X <sub>TMPTA</sub> | X <sub>T4,2o</sub> | ENPC, % mas. |
|-------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 1.1   | 1                 | -                  | 1                  | 70           |
| 1.2   | 0,7               | 0,3                | 1                  | 70           |
| 1.3   | 0,7               | 0,4                | 1                  | 70           |
| 1.4   | 0,7               | 0,5                | 1                  | 70           |

**Tab. 3.** Zawartość monomerów w układach z tiolem pierwszorzędowym.

| układ | X <sub>GBDA</sub> | X <sub>TMPTA</sub> | X <sub>T4</sub> | ENPC, % mas. |
|-------|-------------------|--------------------|-----------------|--------------|
| 2.1   | 1                 | -                  | 1               | 70           |
| 2.4   | 1                 | 0,5                | 1               | 70           |

## 2.2 Pomiar przewodnictwa.

W celu przeprowadzenia pomiaru przewodnictwa syntezowanych jonożeli z otrzymanych arkuszy jonożeli wycięto próbki o średnicy 12 mm i powierzchni 1,13 cm<sup>2</sup>. Zmierzono ich grubość. Poddano je następnie pomiarowi przewodnictwa jonowego metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ESI) w temperaturze pokojowej. Obliczenia wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w (Marcinkowska i in. 2019).

## 2.3 Pomiar wytrzymałości jonożeli na przebicie

W celu scharakteryzowania właściwości mechanicznych otrzymanych jonożeli przeprowadzono badanie wytrzymałości materiału na przebicie. Pomiaru wykonano za pomocą analizatora tekstury Brookfield CT3 Texture Analyzer firmy Amtek Brookfield. Z otrzymanych arkuszy jonożeli wycięto próbki o średnicy 16 mm, zmierzono ich grubość (d), a następnie zamocowano w uchwycie pomiarowym o średnicy otworu 10 mm i poddano badaniu wytrzymałości na przebicie. W trakcie pomiaru rejestrowano obciążenie oraz przemieszczenie sondy pomiarowej do momentu przebicia badanej próbki.

Parametry badania:

- średnica sondy cylindrycznej – 4 mm,
- szybkość przemieszczania sondy – 0,3 mm s<sup>-1</sup>
- obciążenie minimalne – 2 g,
- szybkość rejestracji danych – 25 punktów s<sup>-1</sup>,
- rozdzielczość pomiaru – 0,5 g, 0,01 mm.

Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono wartość maksymalnego obciążenia potrzebnego do przebicia próbki, F<sub>max</sub>. g.

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1 Przewodnictwo

Wartości przewodnictwa  $\sigma$  uzyskane podczas badania przedstawiono na Rys. 2. Największą wartością przewodnictwa jonowego  $\sigma$  charakteryzował się jonożel odniesienia, bez dodatku TMPTA (układ 1.1, Tab. 1.),  $\sigma_{1,1} = 5,78 \text{ mS cm}^{-1}$ , a najmniejszą jonożel z największym dodatkiem TMPTA (układ 1.4, Tab. 1.),  $\sigma_{1,4} = 4,22 \text{ mS cm}^{-1}$ . Spadek wartości przewodnictwa jonowego związany jest z poprawą oddziaływań pomiędzy matrycą polimerową oraz cieczą jonową w jonożelu, co objawia się zmniejszeniem stopnia ich separacji fazowej (Tab. 4., Rys. 3).

Wartość przewodnictwa  $\sigma$  uzyskana podczas badania jonożelu zsyntetyzowanego z wykorzystaniem tiolu pierwszorzędowego (Tab. 2.) jest nieznacznie mniejsza od analogicznego układu z tiolem drugorzędowym w przypadku jonożelu odniesienia,  $\sigma_{2,1} = 5,68 \text{ mS cm}^{-1}$ , i większa od analogicznego modyfikowanego układu z tiolem drugorzędowym i wynosi  $\sigma_{2,4} = 5,6 \text{ mS cm}^{-1}$  (Tab. 3.). Większa wartość przewodnictwa jonowego związana jest ze słabszymi oddziaływaniami pomiędzy matrycą polimerową a cieczą jonową (widoczna separacja faz), co wpływa na dyfuzję jonów w jonożelu.

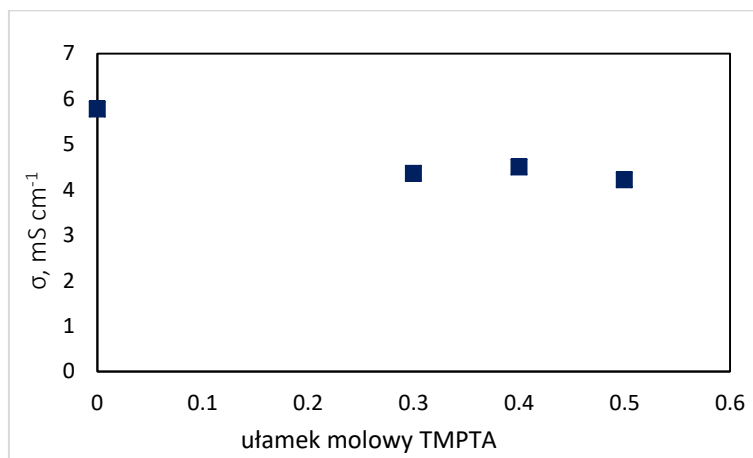


**Tab. 4.** Przewodnictwo jonowe badanych jonożeli.

| Układ   | 1.1  | 2.1  | 1.4  | 2.4  |
|---|------|------|------|------|
| wartość przewodnictwa jonowego, mS cm <sup>-1</sup> | 5,78 | 5,68 | 4,22 | 5,60 |

**Tab. 5.** Stopień separacji faz w badanych jonożelach.

| Układ                 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 2.1 | 2.4 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| stopień separacji faz | +++ | ++  | ++  | ++  | +++ | +++ |



**Rys. 4.** Wykres zależności przewodnictwa jonowego jonożelu od zawartości TMPTA w badanych jonożelach.



**Rys. 5.** Stopień separacji faz badanych jonożeli.

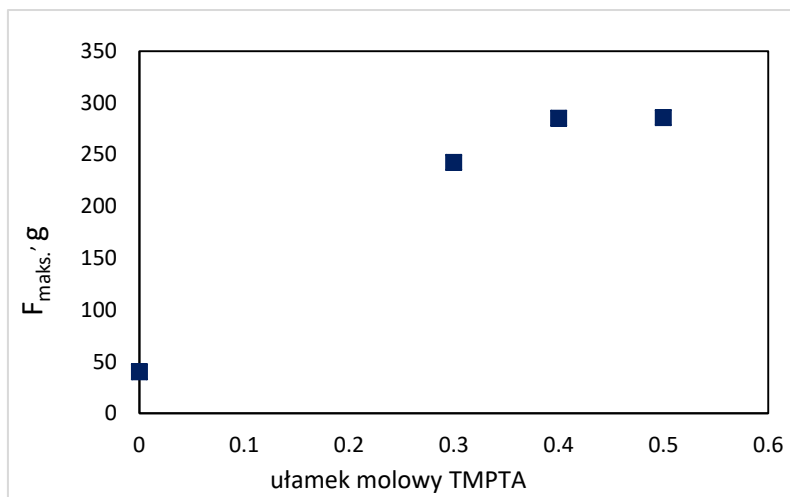
### 3.2 Wytrzymałość jonożeli na przebicie

Wartości wytrzymałości jonożeli na przebicie  $F_{max}$  przedstawiono na Rys. 4. Największą wartością wytrzymałości na przebicie  $F_{max}$  charakteryzował się jonożel o największej zawartości modyfikatora akrylowego - układ 1.4. (Tab. 1.),  $F_{max} = 286$  g, a najmniejszą jonożel odniesienia (bez dodatku modyfikatora akrylowego) - układ 1.1 (Tab. 1.),  $F_{max} = 40$  g. Zastosowanie nadmiaru związku enowego (dodatek modyfikatora akrylowego) mogło spowodować całkowite przereagowanie tiolowych grup funkcyjnych, co mogło w znaczny sposób wpłynąć na poprawę właściwości mechanicznych.

Wartość wytrzymałości jonożelu na przebicie  $F_{max}$  uzyskana podczas badania jonożelu zsyntetyzowanego z wykorzystaniem tiolu pierwszorzędowego (układ 2.1, Tab. 2.) jest większa od wartości uzyskanej dla analogicznego układu z tiolem drugorzędowym w przypadku jonożelu odniesienia,  $F_{max} = 98$  g. Modyfikacja akrylanem nie przyniosła poprawy właściwości mechanicznych, jak w przypadku jonożeli na bazie tiolu drugorzędowego T4.2° a ich pogorszenie. Maksymalne obciążenie,  $F_{max}$  układu modyfikowanego 2.4. wynosi zaledwie 77 g. Mniejsza wartość wytrzymałości jonożeli na przebicie  $F_{max}$  związana jest z słabszymi oddziaływaniami składników jonożelu oraz większą separacją faz.

**Tab. 5.** Wytrzymałość jonożeli na przebicie.

| Układ                                 | 1.1 | 2.1 | 1.4 | 2.4 |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| wartość wytrzymałości na przebicie, g | 40  | 98  | 286 | 77  |

**Rys. 6.** Wykres zależności wytrzymałości jonożeli na przebicie od zawartości TMPTA w badanych jonożelach.

#### 4. Wnioski

Zastosowanie związku akrylowego znacząco wpłynęło na poprawę właściwości mechanicznych jonożeli zsyntetyzowanych na bazie tiolu drugorzędowego (T4.2°). Dodatek niewielkiej ilości akrylanu znacząco poprawił wytrzymałość jonożeli na przebicie, mimo zastosowania równomolowego stosunku grup funkcyjnych C=C:SH. Nadmiar grup funkcyjnych C=C w stosunku do grup funkcyjnych SH (1,1:1) poprawił właściwości mechaniczne, lecz zwiększenie nadmiaru enowych grup funkcyjnych (C=C:SH = 1,2:1) wpłynęło na poprawę wytrzymałości jonożeli na przebicie już w niewielkim stopniu. Może być to związane ze zmianą budowy sieci polimerowej, czy też większą kompatybilnością składników układu, co może prowadzić do plastyfikacji matrycy przez rozpuszczalniki. Efekt plastyfikacji tłumaczy również wzrost elastyczności jonożeli.

Dodatkowo jonożel syntezowany na bazie tiolu T4.2° modyfikowany akrylanem charakteryzuje się znacznie lepszą wytrzymałością na przebicie od analogicznego układu z tiolem pierwszorzędowym T4. W przypadku jonożeli na bazie T4 dodatek związku akrylowego pogorszył właściwości mechaniczne. Jednocześnie jonożel odniesienia z tiolem pierwszorzędowym charakteryzował się nieznacznie lepszą wytrzymałością na przebicie od jonożeli odniesienia z tiolem drugorzędowym. Uzyskane wyniki mogą być związane różnicą w budowie sieci polimerowej i oddziaływaniu składników jonożeli.

Modyfikacja matrycy polimerowej jonożeli związkiem akrylowym spowodowała w obu przypadkach spadek wartości przewodnictwa jonowego  $\sigma$ . W przypadku jonożeli otrzymanego w syntezie z tiolem pierwszorzędowym spadek ten był nieznaczny, natomiast w przypadku układu z tiolem drugorzędowym spadek ten był znaczny. Jonożele zawierające różne stężenie TMPTA w matrycy polimerowej charakteryzowały się podobną wartością przewodnictwa jonowego (w granicach 4,22 – 4,50 mS cm<sup>-1</sup>), jednakże najmniejszą wartością charakteryzował się jonożel zawierający największy udział TMPTA. Spadek wartości  $\sigma$  związany jest z poprawą oddziaływań pomiędzy składnikami jonożeli, co wpływa na dyfuzję jonów w badanym materiale, a objawia się zmniejszeniem stopnia separacji fazowej pomiędzy składnikami jonożeli.

## 5. Literatura

- Andrzejewska E (2017) Photoinitiated polymerization in ionic liquids and its application. *Polym. Int.* 66: 366–381.
- Andrzejewska E, Marcinkowska A, Podgórska M i in. (2009) Fotopolimeryzacja: nowe badania, nowe materiały. *Polimery* 54: 327-333.
- Andrzejewska E, Podgórska-Golubska M, Stepniak I i in. (2009) Photoinitiated polymerization in ionic liquids: Kinetics and viscosity effects. *Polymer* 50 2040–2047.
- Cramer NB, Reddy SK, O'Brien AK i in. (2003) Thiol–Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries, *Macromolecules* 36: 7964–7969.
- Dembna AE (2013) Światłoutwardzalne stałe elektrolity polimer – ciecz jonowa, rozprawa doktorska.
- Hoyle CE i Bowman CN (2010) Thiol–Ene Click Chemistry. *Angewandte Chemie* 49: 1540-1573.
- Hoyle CE, Lee TY, Roper T (2004) Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 42: 5301–5338.
- Kasprzak SE, Martin B, Raj T, i in. (2009) Synthesis and thermomechanical behavior of (qua)ternary thiol-ene(/acrylate) copolymers. *Polymer* 50: 5549-6668.
- Kubisa P (2009) Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and challenges. *Progress in Polymer Science* 34: 1333–1347.
- Le Bideau J, Viau L, Vioux A (2011) Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chemical Society reviews* 40: 907–925.
- Lee TY, Smith Z, Reddy SK i in. (2007) Thiol–Allyl Ether–Methacrylate Ternary Systems. Polymerization Mechanism. *Macromolecules* 40: 1466–1472.
- Patelski P, Przesławski G (2020) Synteza i badanie jonożeli z matrycą tiol-en/akrylan, Praca inżynierska.
- Senyurt AF, Hoyle CE, Piland SG i in. (2007) Ternary Thiol-Ene/Acrylate Photopolymers: Effect of Acrylate Structure on Mechanical Properties. *Macromolecules* 40: 4901-4909.
- Singh MP, Singh RK, Suresh Ch (2014) Ionic liquids confined in porous matrices: Physicochemical properties and applications. *Progress in Materials Science* 64: 73–120.
- Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang (2013) Ionic liquid polymer electrolytes. *J. Mater. Chem. A* 1: 2719–2743.
- Zgrzeba AM (2018) Fotopolimeryzacja tiol-en w cieczach jonowych, rozprawa doktorska.

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

## 7. Synteza hydrożeli do potencjalnych zastosowań w inżynierii tkankowej

Synthesis of hydrogels for potential applications in tissue engineering

Przesławski Grzegorz<sup>(1)</sup>, Piasecka Julia<sup>(1)</sup>, Szcześniak Katarzyna<sup>(1),(2)</sup>, Gajewski Piotr<sup>(1)</sup>, Marcinkowska Agnieszka<sup>(1)</sup>, Sądej Mariola<sup>(1)</sup>, Lewandowska Aneta<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska

<sup>(2)</sup> Centrum Nanobiomedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska  
(agnieszka.marcinkowska@put.poznan.pl)

Grzegorz Przesławski: grzegorz.przeslawski.97@gmail.com

Słowa kluczowe: polimery przewodzące, biomateriały, rusztowania, właściwości mechaniczne.

### Streszczenie

Przy projektowaniu materiałów przewodzących w medycynie regeneracyjnej coraz częściej bierze się pod uwagę polimery przewodzące sprzężone z układami hydrożelowymi. Ze względu na ich mechaniczne podobieństwo do tkanki ludzkiej, rusztowania tego typu są uważane za obiecujące w rejestracji sygnałów biologicznych i stymulacji żywych tkanek. Jednak optymalne właściwości rusztowania uwzględniające złożoność pożądaną tkanki nadal wymagają opracowania. Celem niniejszej pracy była synteza hydrożeli polimerowych zawierających przewodzący polimer poli(3,4-etylenodioksytiofen):poli(styrenosulfoanion) (PEDOT:PSS) oraz diakrylan glikolu polietylenowego (PEGDA) (o różnych składach procentowych poszczególnych reagentów), jako potencjalnych układów do zastosowań w inżynierii tkanki nerwowej oraz charakterystyka fizykochemiczna otrzymanych układów.

### 1. Wstęp

Duża liczba chorób, w tym uszkodzeń neurologicznych takich jak urazy rdzenia kręgowego czy urazowe uszkodzenia mózgu oraz brak skutecznych sposobów naprawy tego typu obrażeń, sprawiają, że poszukiwane są alternatywne metody leczenia. Rozwiązaniem okazuje się inżynieria tkankowa. Stanowi ona dziedzinę łączącą biologię z inżynierią materiałową, pozwalającą na wytwarzanie sztucznych tkanek czy też całych narządów. Bardzo ważne jest także poszukiwanie i synteza materiałów, które znajdą zastosowanie w tej dziedzinie. Zainteresowanie naukowców od wielu lat skupia się na hydrożelach polimerowych (Li et al. 2018). Są to układy, których hydrofilowa struktura sprawia, że są w stanie zatrzymać duże ilości wody w trójwymiarowych sieciach. Znalazły one szerokie zastosowanie biomedyczne, np. jako nośniki w kontrolowanym uwalnianiu leków, soczewki kontaktowe czy opatrunki hydrożelowe. Charakteryzują się właściwościami hydrofilowymi, biokompatybilnością, biodegradowalnością oraz tym, że nie wykazują cytotoksyczności, co czyni je atrakcyjnymi materiałami do naprawy lub odbudowy uszkodzonej tkanki biologicznej (Wu et al. 2017).

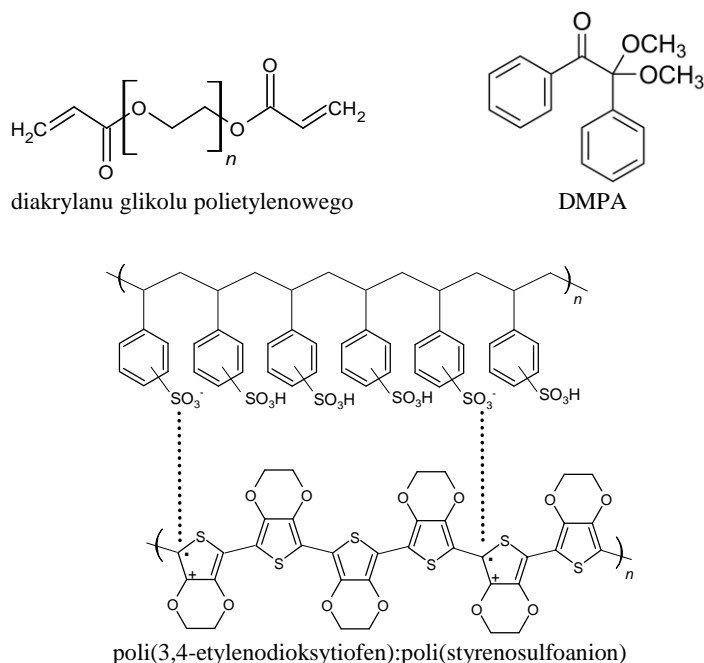
Jednym z polimerów, który ze względu na swoje właściwości, może być wykorzystany w inżynierii tkankowej do syntezy rusztowań, jest poli(3,4-etylenodioksytiofen):poli(styrenosulfoanion) (PEDOT:PSS). Jest on jednym z najtrwalszych polimerów przewodzących, który należy do grupy polimerów elektrochromowych, czyli zmienia swą barwę na skutek przepływu prądu elektrycznego (Gibas 2016). Jest aktywny elektrochemicznie, w formie utlenionej posiada wysokie przewodnictwo. Wykazuje wysoką stabilność środowiskową i może zachować swoją aktywność w szerokim zakresie pH (Nikolou i Malliaras 2008). Poli(styrenosulfoanion) (PSS) jest silnym anionowym polielektrolitem o dużej gęstości ładunku. PEDOT:PSS zawiera przewodzący PEDOT o ładunkach dodatnich i izolujący PSS o ładunkach ujemnych. Ta kombinacja zaowocowała rozpuszczalnym w wodzie polimerem o dobrych właściwościach błonotwórczych, wysokiej przewodności (ok. 10 S/cm<sup>-1</sup>), dużej przepuszczalności światła widzialnego, elastyczności,

rociągliwości i stabilności (Groenendaal et al. 2000; Fan et al. 2019). Właściwości te pozwalają na wykorzystanie PEDOT:PSS w obszarach takich jak: nanokompozyty, elastyczne elektrody, wyświetlacze elektrochromowe czy tranzystory (Olvera i Monaghan 2020; Palza i Zapata 2019). Główną cechą tego polimeru, jaką jest zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego, można wykorzystać do wspomagania przerostu komórek przez miejsce ubytku i ułatwienia odbudowy połączeń pomiędzy komórkami. W efekcie funkcjonalność może zostać przywrócona nawet w skomplikowanych urazach kostnych (Guex et al. 2017) czy ubytkach w tkance serca (Abedi et al. 2019). Przedmiotem niniejszego badania jest opracowanie i ocena użyteczności, przewodzącego rusztowania, do inżynierii tkanki nerwowej. Otrzymane hydrożele zostały poddane badaniu chłonności wody, przewodnictwa elektrycznego metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz metodą chronoamperometryczną (CA) oraz badaniu wytrzymałości na przebiecie.

## 2. Materiały i metody

### 2.1 Synteza hydrożeli

Syntezę hydrożeli prowadzono metodą fotopolimeryzacji. Jako monomer zastosowano diakrylan glikolu polietylenowego (PEGDA,  $M_n = 575$ ), polimerem przewodzącym był poli(3,4-etylenodioksytyfen): poli(styrenosulfoanion) (PEDOT:PSS), a fotoinicjatorem 2,2-dimetoksy-2-fenylacetofenon (DMPA). Zastosowane odczynniki zostały dostarczone przez Sigma Aldrich. Wzory poszczególnych reagentów zostały pokazane na (Rys.1).



**Rys. 7.** Wzory związków stosowanych do badań.

W pierwszym etapie syntezy do fiolek dodano monomer – diakrylan glikolu polietylenowego oraz zawiesinę 1,3% wag. polimeru w wodzie – poli(3,4-etylenodioksytyfen): poli(styrenosulfoanion), o różnych stosunkach masowych. (Tab. 1) przedstawia wprowadzoną ilość

poszczególnych składników. Próbki zostały wymieszane za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego do momentu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie dodano do próbek fotoinicjator w ilości 0,5% wag. w przeliczeniu na masę całej kompozycji i wymieszano przy pomocy łaźni ultradźwiękowej.

**Tab. 1.** Skład kompozycji hydrożelowych.

| Nr próbki | Skład procentowy            |               | Zawartość suchej masy PEDOT:PSS, % wag. |
|-----------|-----------------------------|---------------|---|
|           | Zawiesina PEDOT:PSS, % wag. | PEGDA, % wag. |   |
| 1         | 70                          | 30            | 0,91                                    |
| 2         | 65                          | 35            | 0,85                                    |
| 3         | 60                          | 40            | 0,78                                    |
| 4         | 55                          | 45            | 0,72                                    |
| 5         | 50                          | 50            | 0,65                                    |
| 6         | 45                          | 55            | 0,59                                    |
| 7         | 40                          | 60            | 0,52                                    |
| 8         | 30                          | 70            | 0,39                                    |

W następnym etapie jednorodną kompozycję fotoutwardzalną wylano do szklanej formy o grubości 300  $\mu\text{m}$  i polimeryzowano przez 10 minut, z każdej strony, w lampie UV o mocy 36 W, emitującej światło o długości fali 365 nm. Z otrzymanego arkusza hydrożelu wycięto próbki o określonej średnicy do dalszych badań.

## 2.2 Pomiar przewodnictwa.

W celu zbadania przewodnictwa otrzymanych hydrożeli korzystano z potencjostatu SP-300 firmy Biologic. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej, w dwuelektrodowym naczyniu elektrochemicznym. Z otrzymanych wcześniej arkuszy hydrożeli wycięto próbki o średnicy 12 mm, powierzchni 1,13  $\text{cm}^2$  oraz znanej grubości. Prowadzono pomiar oporu całkowitego ( $p$ ) metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz metodą chronoamperometryczną (CA).

Obliczenia przewodnictwa jonowego hydrożeli ( $\sigma$ ), metodą EIS, wykonano na podstawie wzoru:

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

gdzie:

$\sigma$ - przewodnictwo jonowe hydrożelu,  $\text{S cm}^{-1}$ ,

$l$ - grubość badanego hydrożelu,  $\text{cm}$ ,

$A$ - powierzchnia elektrody pracującej,  $\text{cm}^2$ ,

$\sigma_s$ - przewodność objętościowa badanego hydrożelu,  $\text{S}$ .

Obliczenia przewodnictwa jonowego hydrożeli ( $\sigma$ ), metodą CA, wykonano na podstawie wzoru:

$$\sigma = \frac{l}{R A} \quad (2)$$

gdzie:

$\sigma$ - przewodnictwo jonowe hydrożelu,  $\text{S cm}^{-1}$ ,

$l$ - grubość badanego hydrożelu,  $\text{cm}$ ,

$A$ - powierzchnia elektrody pracującej,  $\text{cm}^2$ ,

$R$ - rezystancja badanego hydrożelu,  $\Omega$ .

Dla pomiarów, przy użyciu CA, ustalano napięcie na stałym poziomie i mierzono zmianę natężenia w czasie. Do obliczenia przewodnictwa, wg. wzoru (2), wartość  $R$  odczytywano po ustabilizowaniu się natężenia na stałym poziomie.

### 2.3 Badanie wytrzymałości na przebicie hydrożeli.

W celu scharakteryzowania właściwości mechanicznych otrzymanych hydrożeli przeprowadzono badanie wytrzymałości materiału na przebicie. Pomiar wykonano za pomocą analizatora tekstury Brookfield CT3 Texture Analyzer firmy Amtek Brookfield. Z otrzymanych hydrożeli 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  $\epsilon$ , mm.

### 2.4 Badanie chłonności wody

W celu zbadania zdolności do wchłaniania wody przez otrzymane hydrożele, z każdego arkusza wycięto krążki o średnicy 13 mm. Próbki pozostawiono do wyschnięcia a następnie zważono masę każdego wyciętego krążka. Następnie badane układy zanurzono w wodzie destylowanej. Po upływie 24h i 48h krążki hydrożeli osuszano z nadmiaru wody destylowanej za pomocą bibuły filtracyjnej oraz ponownie ważono ich masę. Stopień pęcznienia  $W$  obliczono na podstawie równania (3):

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

gdzie:

$W$  – stopień pęcznienia;

$m_0$  – masa hydrożelu przed wprowadzeniem do wody destylowanej, g;

$m_1$  – masa hydrożelu po 24 h w wodzie destylowanej, g.

## 3. Wyniki i dyskusja

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano przewodzące hydrożele o różnej zawartości polimeru przewodzącego. Zastosowanie różnej ilości reagentów (PEDOT:PSS oraz PEGDA), wpłynęło na właściwości zarówno mechaniczne jak i przewodzące otrzymanych hydrożeli.

### 3.1 Przewodnictwo

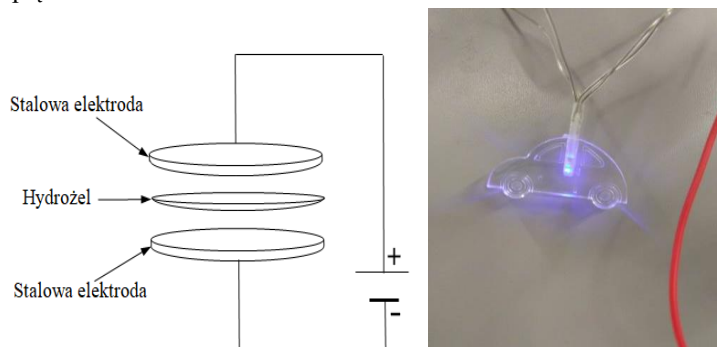
Wartości przewodnictwa  $\sigma$  przedstawione zostały w (Tab. 2). Jak można zauważyć wraz ze wzrostem zawartości procentowej PEDOT:PSS, rośnie przewodnictwo hydrożeli zarówno zbadane za pomocą metody EIS jak i metody CA. Wynika to z zwiększającej się frakcji polimeru przewodzącego w układzie, co bezpośrednio przekłada się na zwiększenie w całej objętości próbki ilości sprzężonych wiązań podwójnych, które odpowiadają za przewodnictwo elektryczne.

**Tab. 2.** Wartości przewodnictwa  $\sigma$  dla badanych próbek, wyznaczone metodą EIS i CA.

| Zawartość suchej masy<br>PEDOT:PSS, % wag | Metoda EIS                     | Metoda CA                      |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
|   | $\sigma$ , mS cm <sup>-1</sup> | $\sigma$ , mS cm <sup>-1</sup> |
| 0,91                                      | 0,49                           | 0,17                           |
| 0,85                                      | 0,31                           | 0,13                           |
| 0,78                                      | 0,30                           | 0,15                           |
| 0,72                                      | 0,28                           | 0,10                           |
| 0,65                                      | 0,33                           | 0,11                           |
| 0,59                                      | 0,25                           | 0,10                           |
| 0,52                                      | 0,11                           | 0,05                           |
| 0,39                                      | 0,10                           | 0,05                           |

Największą wartością przewodnictwa mierzoną zarówno metodą EIS (0,49 mS/cm) jak i metodą CA (0,17 mS/cm), charakteryzuje się hydrożel zawierający 0,91% wag. polimeru przewodzącego. Wartości przewodnictwa uzyskane za pomocą metody CA są niższe niż za pomocą metody EIS. Wynika to z faktu, iż w chronoamperometrii na zmierzoną wartość przewodności składa się tylko składowa pochodząca od przewodnictwa elektronowego. Z kolei w elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, mierzona jest suma przewodności, pochodząca od obu rodzajów przewodzenia, zarówno jonowego jak i elektronowego.

W celu zobrazowania zdolności do przewodzenia prądu przez otrzymane hydrożele, wykorzystano konstrukcję przedstawioną na (Rys. 2), w której udane oświetlenie diody LED uzyskano za pomocą standardowego przewodu elektrycznego. Z hydrożelu zawierającego 0,85% wag. PEDOT:PSS wycięto krążek o średnicy 12 mm, umieszczono w układzie pomiarowym i przyłożono napięcie o wartości 5 V.



**Rys.8.** Układ pomiarowy do zbadania przewodnictwa elektrycznego hydrożeli.

Zaobserwowano zapalenie się diody, co świadczy o tym, że otrzymane hydrożele są zdolne do przewodzenia prądu elektrycznego, mimo, że zawierają one bardzo małą ilość polimeru przewodzącego, poniżej 1% wag. kompozycji.

### 3.2 Chłonność wody

Uzyskane wyniki pomiaru stopnia chłonności otrzymanych hydrożeli, przedstawiono w (Tab. 3). Po 48h nie zauważono znaczących zmian w masie badanych układów, prawdopodobnie na skutek całkowitego spęcznienia, już po czasie 24h.

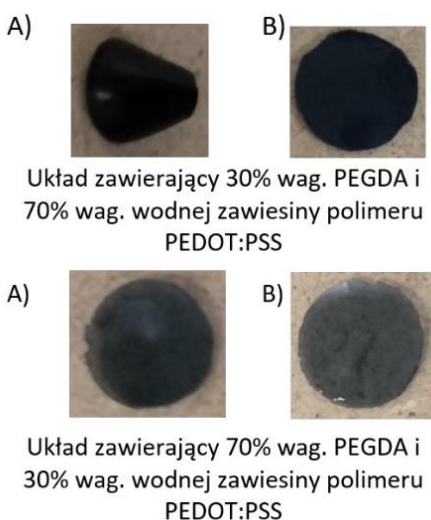
*Tab. 3. Wartości stopnia pęcznienia dla badanych układów hydrożelowych po 24h.*

| Zawartość suchej masy PEDOT:PSS, % wag | Stopień pęcznienia, % |
|--|-----------------------|
| 0,91                                   | 65                    |
| 0,85                                   | 59                    |
| 0,78                                   | 49                    |
| 0,72                                   | 54                    |
| 0,65                                   | 49                    |
| 0,59                                   | 48                    |
| 0,52                                   | 42                    |
| 0,39                                   | 40                    |



Na podstawie otrzymanych danych można zaobserwować, że hydrożel o składzie 30% wag. PEGDA i 70% wag. wodnej zawiesiny PEDOT:PSS, czyli zawierający 0,91% wag. czystego polimeru przewodzącego (PEDOT:PSS) posiada największy stopień pęcznienia. Niewiele mniejszy stopień pęcznienia posiada hydrożel zawierający 35% wag. PEGDA. Otrzymane wyniki stopnia pęcznienia dla badanych hydrożeli są porównywalne, ze względu na niewielką różnicę w zawartości PEGDA w próbkach.

Roztwór PEDOT:PSS wykorzystywany w badaniach jest wodną zawiesiną polimeru. W swoim składzie zawiera jedynie 1,3 % wag. polimeru, co wiąże się z tym, że resztę układu stanowi woda. Zatem układ zawierający 70% wag. PEGDA i 30% wag. zawiesiny polimeru, w rzeczywistości zawiera tylko 0,39% wag. czystego (suchego) polimeru przewodzącego i aż 49,61 % wag. wody. W związku z powyższym już wyjściowa zawartość wody w układzie jest stosunkowo wysoka. Dlatego też wraz ze spadkiem zawartości PEGDA w układzie wzrasta zdolność do wchłaniania wody przez suche hydrożele. Wynika to z obecności większej ilości grup hydrofilowych, które są odpowiedzialne za zdolność próbek do pęcznienia. Znaczenie mają również oczka sieci, powstające w trakcie polimeryzacji. W trakcie syntezy układów z dużą ilością wody, powstają większe oczka sieci, mogące zaabsorbować większą ilość wody, niż w przypadku takich kompozycji, w których wyjściowo jest mniej wody, a więc oczka sieci będą mniejsze, a tym samym, będą w stanie związać mniej wody. Na (Rys. 3) przedstawiono, hydrożele w stanie suchym i po 24h w wodzie dla układów zawierających 30% wag. PEGDA i 70% wag. wodnej zawiesiny PEDOT:PSS oraz 70% wag. PEGDA i 30% wag. wodnej zawiesiny PEDOT:PSS. Dla układu o wysokiej zawartości PEGDA, nie obserwuje się znaczących zmian w kształcie przed i po pęcznieniu. Układu zawierający mniejszą ilość PEGDA, w stanie suchym ulega lekkiej deformacji (zwinięciu), co również świadczy o dużej zawartości frakcji wodnej w układzie.



**Rys. 3.** Na zdjęciach przedstawiono A) hydrożele w stanie suchym oraz B) hydrożele po 24h w wodzie, dla poszczególnych układów.

### 3.3 Badanie wytrzymałości na przebicie

W Tab.4 przedstawiono wartości maksymalnego obciążenia  $F$ ,  $N$  oraz wydłużenia przy przebicciu  $\epsilon$ , mm dla otrzymanych hydrożeli.

Można zaobserwować znaczący wpływ zawartości monomeru PEGDA na wytrzymałość na przebicie badanych hydrożeli. Największą wartość odporności na przebicie posiadają hydrożele o składzie procentowym 70% wag. PEGDA i 30% wag. PEDOT:PSS, czyli o zawartości 0,39% wag. PEDOT:PSS. Wartość jego wytrzymałości na przebicie wynosi 7,3 N. Najmniejszą wytrzymałość posiadają hydrożele o składzie 70% wag. zawiesiny wodnej PEDOT:PSS oraz 30% wag. PEGDA. Wytrzymałość mechaniczna wzrasta ze wzrostem gęstości usieciowania, czyli w hydrożelach gdzie znajduje się większy udział PEGDA, który nadaje hydrożelom wytrzymałość mechaniczną.

**Tab. 4.** Wartości maksymalnego obciążenia F, N oraz wydłużenia przy przebiciu  $\epsilon$ , mm badanych hydrożeli.

| Zawartość suchej masy PEDOT:PSS, % wag | F, N | $\epsilon$ , mm |
|--|------|-----------------|
| 0,91                                   | 0,9  | 2,3             |
| 0,85                                   | 1,5  | 2,5             |
| 0,78                                   | 3,5  | 3,0             |
| 0,72                                   | 4,4  | 3,3             |
| 0,65                                   | 5,0  | 2,6             |
| 0,59                                   | 5,5  | 2,5             |
| 0,52                                   | 6,7  | 3,0             |
| 0,39                                   | 7,3  | 3,2             |

#### 4. Wnioski

Badania przedstawione w niniejszej pracy dotyczyły syntezy i formowania hydrożeli polimerowych oraz określenia ich właściwości fizykochemicznych. Otrzymane hydrożele charakteryzowały się dobrą zdolnością do wchłaniania wody – pęcznienia. Wraz ze wzrostem zawartości procentowej zawiesiny wodnej PEDOT:PSS badane hydrożele adsorbowały większą ilość wody. Wynika to z większej ilości, zarówno grup hydrofilowych, jak i oczek sieci w strukturze hydrożelu, które wpływają na zdolność zatrzymywania wody. Badanie przewodnictwa elektrycznego dwiema metodami wykazało, że otrzymane hydrożele charakteryzują się zdolnością do przewodzenia prądu elektrycznego, mimo niewielkiego dodatku polimeru przewodzącego. Im większa zawartość procentowa polimeru PEDOT:PSS, tym hydrożel wykazuje wyższe przewodnictwo. Ponadto na wytrzymałość mechaniczną hydrożeli miała wpływ zawartość monomeru PEGDA w układzie. Im większa jego zawartość, tym większa gęstość usieciowania, w efekcie otrzymano bardziej wytrzymałe hydrożele. Powyższe wnioski sugerują, że opracowane materiały, dzięki przewodzącej strukturze hydrożelowej i swoim właściwościom mechanicznym, mogą być przydatne w inżynierii tkanki nerwowej, pozwalając na regulowane i indukowane zachowania komórek nerwowych. Ponadto badane materiały mogą być przydatne w wielu różnych zastosowaniach bioelektrycznych, takich jak urządzenia rejestrujące sygnał biologiczny, elektrody stymulujące, systemy hodowli komórek nerwowych czy w regeneracji tkanki nerwowej.

#### 5. Literatura

- Abedi A, Hasanzadeh M, Tayebi L (2019) Conductive nanofibrous Chitosan/PEDOT:PSS tissue engineering scaffolds. *Materials Chemistry and Physics* 237: 121882.
- Fan X, Nie W, Tsai H et al. (2019) PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications. *Advanced science* 6: 1900813.
- Gibas E (2016) Polimery i dodatki przewodzące. *Przetwórstwo Tworzyw* 22(6): 174
- Groenendaal L, Jonas F, Freitag D et al. (2000) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials* 12(7): 481-494.
- Guex AG, Puetze JL, Armgarth A et al. (2017) Highly porous scaffolds of PEDOT:PSS for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia* 62: 91-101.
- Li H, Ma T, Zhang M et al. (2018) Fabrication of sulphonated poly(ethylene glycol)-diacrylate hydrogel as a bone grafting scaffold, *Journal of materials science. Materials in medicine* 29: 187.

- Nikolou M, Malliaras GG (2008) Applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(styrene sulfonic acid) transistors in chemical and biological sensors. *Chemical record New York* 8: 13–22.
- Olvera D, Monaghan MG (2020) Electroactive material-based biosensors for detection and drug delivery. *Advanced drug delivery reviews* 170: 396-424.
- Palza H, Zapata PA, Angulo-Pineda C (2019) Electroactive Smart Polymers for Biomedical Applications, *Materials* 12(2): 277.
- Wu Q, Wei J, Xu B et al. (2017) A robust, highly stretchable supramolecular polymer conductive hydrogel with self-healability and thermo-processability. *Scientific Reports* 7: 41566.

Praca ta została wsparta przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

## **8. Cor-ten – Badania nad strukturą i właściwościami**

Cor-ten – Research on structure and properties

Rumiński Radosław, Wieczorkowski Dawid

Katedra Architektury i Urbanistyki, Wydział Budownictwa Architektury i Inżynierii Środowiska,  
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. J. Śniadeckich w Bydgoszczy

Rumiński Radosław: rad-rum@wp.pl

Słowa kluczowe: stal, rdza, korozja

### **Streszczenie**

Cor-Ten jest klasyfikowany jako rodzaj stali niskostopowej, która zawiera niewielkie ilości miedzi, fosforu, chromu i niklu. Charakterystyczną cechą tego materiału jest wytwarzająca się na jego powierzchni warstwa rdzy, która zapewnia ochronę przed czynnikami środowiskowymi (stąd nazwa - stal odporna na warunki atmosferyczne) Materiał został wynaleziony w latach 30 ubiegłego wieku na potrzeby wagonów do przewozu węgla, lecz szybko zauważono jego potencjał w innych gałęziach przemysłu, a także w architekturze, co poskutkowało popularyzacją stali kortenowej na całym świecie. Jego nietypowa struktura i właściwości skłaniają naukowców do poszukiwania optymalnych rodzajów tej stali jak i jej łączeń, które zapewnią minimalne ryzyko niepożądanego korozji.

### **1. Wstęp**

Cor-Ten zwany również stalą kortenowską to stal o podwyższonej odporności na warunki atmosferyczne, która jest klasyfikowana jako rodzaj stali niskostopowej zawierającej głównie niewielkie ilości miedzi (0,25-0,40%), fosforu (<0,15%), chromu (0,40-1,00%) i niklu (0,02-0,65%). W porównaniu ze zwykłymi stalami węglowymi stal ta posiada doskonałą odporność na korozję i jest szeroko stosowana jako materiał konstrukcyjny w miejskich, przemysłowych oraz wiejskich środowiskach atmosferycznych zanieczyszczonych przez SO<sub>2</sub> (Diaz i in. 2013) Doskonała odporność na korozję stali wynika z przylegającej i ochronnej warstwy rdzy utworzonej na jej powierzchni w czasie ekspozycji.

Stal ta została wynaleziona w latach 30' ubiegłego wieku przez firmę U.S. STEEL, która stworzyła materiał na potrzeby wagonów kolejowych do przewozu węgla. Ze względu na nietypowy kolor i dużą odporność, stal kortenową zaczęto używać do różnych form sztuki w warunkach ekspozycji na czynniki zewnętrzne środowiska. Dopiero w latach 60. architekci odkryli Cor-Ten, który w roku 1964 roku zastosowali po raz pierwszy w architekturze, co przyczyniło się do popularyzacji tego rozwiązania na całym świecie. Pionierem zastosowania stali kortenowej był genialny fiński architekt Eero Saarinen, który zaprojektował Gateway Arch w St. Louis i kultowe TWA Flight Center na lotnisku Johna F. Kennedy'ego w Nowym Jorku. Na zlecenie Williama Hewitta, prezesa John Deere, producenta ciężkiego sprzętu rolniczego, zaprojektował nową siedzibę. Saarinen doskonale spełnił wymagania, używając stali Cor-Ten; korozja w kolorze ziemistej rdzy, która rozwija się na materiale, odpowiadała rodzajowi zardzewiałego wykończenia widocznego na metalowych pługach i innych narzędziach rolniczych używanych przez klientów John Deere.

Było to pierwsze architektoniczne zastosowanie zardzewiałej stali Cor-Ten i podobnie jak wcześniejsze wagony, nigdy nie wymagało malowania. (<https://www.doublestonesteel.com/>)

W celu wyjaśnienia mechanizmu korozji stali i poprawy jej odporności na korozję, wielu autorów próbowało zbadać rodzaj faz powstających podczas procesu korozji i ich rozmieszczenie w warstwie rdzewienia stali za pomocą różnych technik analitycznych. Odporność stali na korozję związana jest ze strukturą warstwy rdzy, która zależy głównie od rodzaju i zawartości pierwiastków stopowych oraz środowiska atmosferycznego.



**Rys. 1.** Siedziba John Deere autorstwa Eero Saarinen'a (<https://www.doublestonesteel.com/>).

## **2. Opis zagadnienia**

Cor-Ten, tudzież stal kortenowa pozostaje dalej stosunkowo nowym materiałem stosowanym w budownictwie. Projekt pierwszych stali odpornych na warunki atmosferyczne był czysto empiryczny i skupiał się głównie na niewielkiej liczbie konwencjonalnych pierwiastków stopowych, takich jak mangan, krzem, chrom, nikiel, miedź i fosfor. Warunki środowiskowe, które sprzyjają tworzeniu się ochronnych warstw rdzy (Rys. 2): występowanie cykli na mokro / sucho, brak bardzo długich czasów zawilgocenia, brak oddziaływania środowiska morskiego itp. Zostały zidentyfikowane metodą prób i błędów (Morcillo i in. 2014).

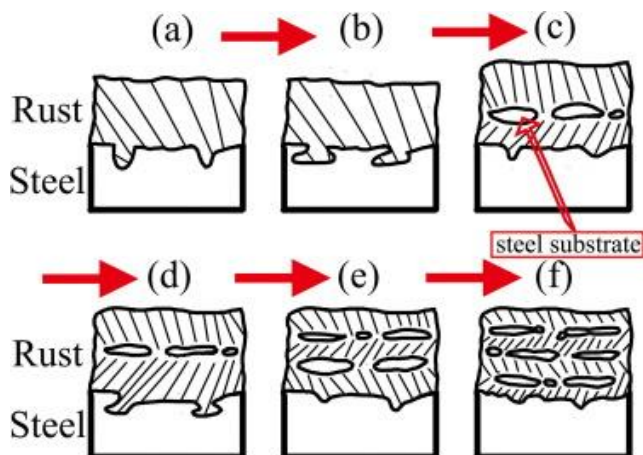
Celem poruszanego zagadnienia jest przybliżenie wyników aktualnych badań nad strukturą i właściwościami stali kortenowej oraz jej stosowaniem. Aktualnie na całym świecie jest wiele budynków, wiaduktów i innych struktur wykorzystujących ten materiał, w związku z czym prowadzone są badania nad różnymi wariantami tej stali pod względem składu pierwiastków stopowych, np. wzbogaconej nikiem. Badaniom również zostały poddane wewnętrzne warstwy rdzy na powierzchni stali, celem zbadania jej odporności na dalszą korozję wewnętrzną, oraz tego jak formowane są ochronne warstwy rdzy



**Rys. 2.** Ochronna warstwa rdzy.

### 3. Przegląd literatury

W artykule Zhou i Yang (2021), autorzy zbadali pojawianie się pęknięć w warstwach rdzy na stali kortenowej. Naprężenie wywołane szokiem termicznym powoduje rozprzestrzenienie pierwotnych pęknięć w warstwach rdzy wzdłuż linii równoległej do granicy między warstwami rdzy i stali pierwotnej, zamiast powstawania nowych pęknięć. Wewnętrzne warstwy rdzy na stali kortenowej wykazują wyższą odporność na szok termiczny niż zewnętrzne warstwy rdzy. Wyniki można przypisać temu, że warstwy rdzy na stali kortenowej składają się z jasnych, naprzemiennych pasm o strukturze równoległej do powierzchni styku, spowodowanych naprzemiennym głębokim rozwojem i poprzecznym rozszerzaniem się korozji (Rys. 3). Zastosowane naprężenie, nawet jeśli miało dużą wartość, zasadniczo nie uszkodziło ochronnych warstw rdzy na stali kortenowej.



**Rys. 3.** Schematyczny diagram przedstawiający tworzenie struktury pasm (Zhang i Yang 2021).

Wang i in. (2020) zbadali strukturę warstwy rdzy oraz kinetykę korozyjną stali kortenowej w środowisku o dużej zawartości chlorków. Używając kombinacji mikroskopów (Transmisyjny mikroskop elektronowy o wysokiej rozdzielczości) HRTEM, (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii w skaningowym transmisyjnym mikroskopie elektronowym) STEM-EDS i (skaningowy mikroskop elektronowy z dodatkowym działem jonowym) FIB-SEM, rdzę scharakteryzowano jako strukturę trójwarstwową: warstwa wewnętrzna zawierająca nanoziarna żelaza ( $\alpha$ -FeOOH), warstwa zewnętrzna zawierająca wrzecionowate i prętopodobne  $\alpha$ -FeOOH oraz pręto- i włókнопodobne  $\beta$ -FeOOH i najbardziej zewnętrzna warstwa zawierająca laminarny  $\gamma$ -FeOOH. Ponadto nikiel został wzbogacony na granicy faz stal-rdza, a chrom znajdował się w warstwie wewnętrznej. Ponadto korozja obejmowała dwa etapy: wczesną fazę szybkiej korozji i późną, powolną fazę korozji wynikającą z tworzenia dużej ilości nanoziarnistości żelaza ( $\alpha$ -FeOOH).

Ewolucja warstw rdzy na stali węglowej i stali odpornej na warunki atmosferyczne w morskim środowisku atmosferycznym o wysokiej wilgotności i wysokiej temperaturze była badana przez Fan i in. (2020) za pomocą cyklicznych testów korozji przyspieszonej na mokro/sucho w ramach niniejszego badania. Proces korozji stali węglowej i stali kortenowej podzielono na dwa etapy, a przyczyny zmian szybkości korozji dwóch stali były różne. Faza składu wewnętrznej warstwy rdzy stali kortenowej to głównie getyt, natomiast w przypadku stali węglowej był to głównie akaganait. Odporność na rdzę ( $R_r$ ) wypadła lepiej niż odporność na przenoszenie ładunku ( $R_i$ ) w ocenie skuteczności ochrony warstwy rdzy. W miarę postępu korozji ewolucja procesu katodowego stali kortenowej nie była oczywista, natomiast w przypadku stali węglowej była nieregularna.

Wpływ naprężenia sprężystego na warstwę rdzy stali odpornej na warunki atmosferyczne (S450EW) powstałej w komorze solnej był badany przez Zhao i in. (2021) metodami elektrochemicznymi i charakteryzacjami warstwy rdzy. Wyniki pokazują, że rozwarstwienie warstwy rdzy jest łagodzone wraz ze wzrostem poziomu naprężeń w stali. Rozwarstwienie obejmuje magnetyczną fazę (s)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , która ma tendencję do segregacji w wewnętrznej podwarstwie. Segregacja została zmniejszona przez stres poprzez mechanizm związany z efektem magnetomechanicznym. Magnetyzację warstwy stali pierwotnej można całkowicie cofnąć pod wpływem naprężenia do 200 MPa. W ten sposób można znacznie zmniejszyć przyciąganie magnetyczne między  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a pierwotną warstwą stali.

Właściwości warstw rdzy stworzonych w stali odpornej na warunki atmosferyczne wzbogaconej niklem w tropikalnym środowisku morskim zbadali Jia i in. (2020) za pomocą różnych analiz powierzchniowych i technik elektrochemicznych. Wyniki pokazują, że stopień korozji stali odpornych na warunki atmosferyczne wzbogaconej niklem o różnej zawartości miedzi wystawionej na okres dwóch lat na wyspie Male jest znacznie wyższy niż w środowisku morskim o niższym poziomie chlorków. Miedź nie ma wpływu na skład fazowy warstw rdzy generowanych na różnych stalach odpornych na warunki atmosferyczne wzbogaconych niklem, ale prowadzi do rozbieżności w odporności na korozję. Ponadto, stale odporne na warunki atmosferyczne zawierające nikiel o różnej zawartości miedzi wykazują połączenie korozji jednorodnej i nierównomiernej, natomiast wyższa zawartość miedzi może zahamować stopień nierównomiernej korozji.

Zachowanie korozji stali odpornych na warunki atmosferyczne o różnej zawartości chromu badali Zhang i in. (2021) za pomocą testów korozji cyklicznej na sucho/mokro w połączeniu z pomiarami elektrochemicznymi i charakterystyką morfologii i składu rdzy. Wyniki wykazały, że szybkości korozji stali spadały wraz ze wzrostem zawartości chromu w stali, co objawiało się wzrostem impedancji warstw rdzy po różnych okresach korozji. Wzbogacony obszar chromu w wewnętrznej warstwie rdzy był bardziej widoczny w blokowaniu inwazji chlorków, co jest związane z dodatnią selektywnością jonów rdzy. Wysoka zawartość chromu w stali sprzyja tworzeniu się  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , które działały jako miejsca zarodkowania dla tworzenia  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\alpha\text{-FeOOH}$ , prezentując wysoką wartość  $\alpha^*/\gamma$  (suma  $\alpha\text{-FeOOH}$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  do  $\gamma\text{-FeOOH}$ ).  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

W badaniach Wang i in. (2021) analizowano wpływ inkluzji i mikrostruktury na indukcję korozji w środowisku morskim i ewolucję produktów korozji w stalach odpornych na warunki atmosferyczne, stosując modelowanie pierwszej zasady i różne wysoce czułe techniki analityczne, w tym technikę skaningowej elektrody wibracyjnej in-situ (SVET), skaningowy mikroskop elektronowy / spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (SEM/EDS), dyfrakcja rentgenowska (XRD) i elektrochemiczna stacja robocza. Wyniki wykazały, że CaS w inkluzji (Al, Mg)  $\text{O}_x\text{-CaS}$  utworzonych zarówno w stalach Q500qE, jak i Q370qE preferencyjnie rozpuszczał się i wyzwalał początkową korozję. Kwaśne środowisko utworzone między wtrąceniami a osnową (ang. matrix) żelaza dodatkowo sprzyjało rozpuszczaniu inkluzji. Ponadto, ze względu na rozbieżność w tendencji do korozji, pary galwaniczne generowane między ferrytem bainitycznym (BF) fazą i wyspą martenzytu / austenitu szczytkowego (MA) w stali Q500qE oraz fazą ferrytową i fazą perlitu w stali Q370qE przyspieszają. Ponadto perlit ułatwia szybsze rozprzestrzenianie się korozji lokalnej w porównaniu z bainitem. Ponadto przy dłuższej ekspozycji stal Q500qE wykazywała bardziej jednolitą i gęstszą strukturę warstwy produktów korozji, wykazując wyższą odporność na korozję niż stal Q370qE. Stworzono model mechanistyczny, aby zilustrować wpływ wtrąceń i mikrostruktury na inicjację korozji i jej rozprzestrzenianie w stali odpornej na warunki atmosferyczne.

Wpływ jonów chlorkowych na odporność na korozję stali odpornej na warunki atmosferyczne wzbogaconej o nikiel w symulowanej tropikalnej atmosferze morskiej zbadali także Fan i in. (2021) za pomocą analizy powierzchni i metod elektrochemicznych. Wyniki wykazały, że wpływ jonów chlorkowych na odporność korozyjną stali był przede wszystkim związany ze stężeniem jonów chlorkowych. Wraz ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych stopniowo zwiększano hamowanie tworzenia się  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  jonów chlorkowych i zmniejszała się odporność stali na korozję. W międzyczasie główna faza składu wewnętrznej warstwy produktu zmieniła się z  $\alpha\text{-FeOOH}$  na  $\gamma\text{-FeOOH}$  podczas gdy warstwa zewnętrzna zmieniła się z  $\gamma\text{-FeOOH}$  na  $\beta\text{-FeOOH}$ .

Ponadto nikiel był głównie skoncentrowany w warstwie wewnętrznej, zamiast być rozprowadzany w całej warstwie produktu.

Mimo wysokiej odporności na czynniki zewnętrzne środowiska, ważnym aspektem przy stosowaniu stali kortenowej jest sposób jej łączenia, przez co może dochodzić do niepożądanych korozji i osłabienia struktury w miejscach łączeń, stąd analiza dotycząca spawania tej stali przeprowadzona przez Deepak i in. (2019) kładzie nacisk na znalezienie odpowiedniego zastępczego pręta wypełniającego do spawania stali odpornej na warunki atmosferyczne, tak aby wyeliminować ryzyko korozji. Powszechnie stosowanym prętem do spawania stali odpornych na warunki atmosferyczne jest ER70S-6, który nie jest odporny na korozję atmosferyczną w wilgotniejszych warunkach i w obecności stojącej wody. W wilgotniejszych warunkach ER70S-6 tworzy więcej rdzy poprzez tworzenie nieochronnych warstw rdzy. W celu poprawy właściwości mechanicznych, metalurgicznych i korozyjnych spoiny, jako materiał wypełniający do spawania stali odpornej na warunki atmosferyczne stosuje się metal macierzysty. Druty wypełniające są wycinane z materiału rodzimego w postaci pasków drutu o średnicy 1,2 mm. Połączenia spawane są wykonywane między dwoma płytami stali kortenowej o wymiarach 150 x 150 mm z odstępem 3 mm między płytami. Gaz osłonowy używany do spawania GTAW stali kortenowej to 100% argon. Spoiny są następnie odpowiednio cięte do próby rozciągania i udarności przy użyciu procesu cięcia strumieniem wody. Test wykazał najlepszy odpowiedni zamiennik pręta do powszechnie stosowanego ER70S-6. Wyniki są zgodne z właściwościami mechanicznymi spoin.

#### **4. Podsumowanie**

Cor-Ten zaliczany do stali niskostopowych to materiał o nietypowej strukturze oraz interesujących właściwościach. Zastosowanie znalazł w różnych gałęziach przemysłu co uczyniło go materiałem rozpoznawalnym i cenionym na całym świecie. Nieustannie prowadzone są nad nim badania analizujące zachowanie jego struktury i odporności na czynniki zewnętrznego środowiska. Tworzone są również nowe odmiany tej stali o różnych proporcjach pierwiastków stopowych, w celu osiągnięcia optymalnych właściwości w danym zastosowaniu.

#### **5. Literatura**

- Deepak J R, Bupesh Raja V K, Jeswin Arputhabalan J i in. (2019) Experimental Investigation of Corten A588 Filler Rod for Welding Weathering Steel: *Materials Today: Proceedings* 16: 1233-1238.
- Diaz I, Cano H, de la Fuente D i in. (2013) Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity: *Corrosion Science* 77: 348-360.
- Fan Y, Liu W, Li S i in. (2020) Evolution of rust layers on carbon steel and weathering steel in high humidity and heat marine atmospheric corrosion: *Journal of Materials Science & Technology* 39: 190-199.
- Fan Y, Liu W, Sun Z i in. (2021) Effect on Chloride ion on corrosion resistance of Ni-advanced weathering steel in simulated tropical marine atmosphere: *Construction and Building Materials* 266: 120937.
- Jia J, Wu W, Cheng X i in. (2020) Ni-advanced weathering steels in Maldives for two years: Corrosion results of tropical marine field test: *Construction and Building Materials* 245: 118463.
- Morcillo M, Díaz I, Chico B i in. (2014) Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review: *Corrosion Science* 83: 6-31.
- Wang Y, Li J, Zhang L i in. (2020) Structure of the rust layer of weathering steel in A high chloride environment: A detailed characterization via HRTEM, STEM-EDS, and FIB-SEM: *Corrosion Science* 177: 108997.
- Wang Z, Zhang X, Cheng L i in. (2021) Role of inclusion and microstructure on corrosion initiation and propagation of weathering steels in marine environment: *Journal of Materials Research and Technology* 10: 306-321.



Zhang T, Xu X, Li Y i in. (2021) The Function of Cr on the rust formed on weathering steel performer in a simulated tropical marine atmosphere environment: *Construction and Building Materials* 277: 122298.

Zhao T, Liu K, Li Q i in. (2021) Elastic stress impacting on the rust layer of S450EW weathering steel through magnetomechanical effect: *Corrosion Science* 181: 109242.

Zhou L, Yang S (2021) Investigation on crack propagation in band-like rust layers on weathering steel: *Construction and Building Materials* 281: 122564.

**Źródła internetowe:**

<https://www.doublestonesteel.com/>

## 9. Zastosowanie modyfikowanych nanocząstek magnetycznych w nowoczesnej diagnostyce medycznej

Application of modified magnetic nanoparticles in modern medical diagnostics

Anna Szymczyk<sup>(1)</sup>, Robert Ziółkowski<sup>(1)</sup>, Marcin Drozd<sup>(1,2)</sup>, Elżbieta Malinowska<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup>The Chair of Medical Biotechnology, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology,

<sup>(2)</sup>CEZAMAT PW, Warsaw,

Research tutor: EngD. Robert Ziółkowski

Szymczyk Anna: anna.szymczyk.dokt@pw.edu.pl

Keywords: nucleic acids, proteins, detection

### Abstract

Nowadays, molecular diagnostics experience rapid development. Fast, reliable, and cost-efficient molecular diagnostic tests which could be performed outside laboratories are mostly still only in the research phase. Early detection of diseases allows for therapeutic intervention in the early stages, which is the key to successful treatment. Sensitive and quantitative measurements of clinically relevant biomarkers, pathogens, and cells in biological samples would be invaluable for disease diagnosis and evaluating therapy efficacy. Magnetic nanoparticles (MNPs) in biosensing have recently received considerable attention since they offer unique advantages over traditional detection methods. As biological samples have a negligible magnetic background, MNPs can obtain highly sensitive measurements in minimally processed samples. Since biological samples exhibit negligible magnetic susceptibility, it is possible to get a very high signal-to-noise ratio even in a minimally processed biofluidic sample. In this review, we have provided an overview of the applications of magnetic nanoparticles in medical diagnostics, like cancer biomarkers or pathogens detection.

### 1. Introduction and description of the issue

The modern definition of medical diagnostics is the study of determining the nature of a disease or disorder and distinguishing it from other possible conditions. The diagnosis is made based on personal examination (the conclusion from the physician's critical assessment of subjective symptoms), physical examination (the part of a medical or nursing examination consisting of viewing, palpation, tapping, and auscultation), tests of tissue fragments (including blood), secretions and excreta and laboratory and imaging tests (formerly called additional examinations), including the appropriate name for these symptoms (Bolechowski 1982). The diagnostic process consists of collecting information and the phase of its evaluation and analysis of reliability and usefulness. Traditionally, diagnosis has been defined as the art of identifying a disease from its signs and symptoms. Formerly, few diagnostic tests were available to assist the physician, who depended on medical history, observation, and examination. In the 20th century, technological advances in medicine were made, which resulted in the development of a wide variety of diagnostic tests and new techniques to image tissues. These developments significantly improved the ability of physicians to make accurate diagnoses. The tests based on physiological samples can be divided into two categories (i) nucleic acids- and (ii) protein-based detection.

Recently, attention has been focused on nanoparticle methods as promising techniques for improving the working parameters of biotests and other specialized functions (Farzin *et al.* 2020). The particular importance of nanoparticles is their ability to be modified predictably to fit the desired applications. Nanoparticles are nano-objects having at least 1nm dimension and not more than 100nm. Magnetic nanoparticles are an important class of nanoparticles typically generated from pure metals (Fe, Co, Ni), metal oxides (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), or a mixture of polymers and metals (Kim *et al.* 2020). These particles are superparamagnetic and can be manipulated magnetically by an external field (Farzin *et al.* 2020). Generally, the physical and chemical properties of magnetic nanoparticles impact their application. These attributes influence their biocompatibility, superparamagnetic behavior, and low

toxicity (Kim *et al.* 2020). As such, the wide range of the unique properties of nanoparticles is extensively exploited to enhance biosensor's design and performance, resulting in improved technologies that provide solutions to the limitations presented by standard methods (Castillo-Henríquez *et al.* 2020). To date, magnetic nanoparticles-based technologies are being exploited for diagnosis and treatment of diseases such as cancer (Hosu, Tertis and Cristea 2019), human immunodeficiency virus (Barrios-Gumiel *et al.* 2019), influenza virus (Oh *et al.* 2018), acute respiratory syndrome, coronavirus 2 (SARS-CoV-2) (Zhong *et al.* 2021), and different strains of pathogenic bacteria (Castillo-Henríquez *et al.* 2020). This work aims to describe some selected examples of magnetic nanoparticle-based techniques to illustrate novel concepts and their promising applications in biosensing. Special consideration was given to the systems based on nucleic acid and protein recognition.

## **2. Review of the literature**

### **2.1 Diagnostics based on protein detection**

#### **SARS-CoV-2 virus detection using magnetic nanoparticles**

After the first case of the SARS-CoV-2 virus in December 2019, the number of infections and deaths increase to a pandemic level. Along with an increased infection rate, demand for early and vast diagnostics of the SARS-CoV-2 virus has become a challenging medical issue despite the rapidity and accuracy of RT-PCR (Real-time polymerase chain reaction) technique (Tahamtan and Ardebili 2020) it is still limited by the high cost of required instruments, sophisticated experimental procedures, and the possibility of false-positive/negative results (Zhong *et al.* 2021). Compared to PCR-based techniques, biosensors based on magnetic nanoparticles are more convenient. Different types of modifications and designs are being explored to synthesize magnetic nanoparticles for SARS-CoV-2 virus detection. Zhong *et al.* 2021, showed that functionalized magnetic nanoparticles could be applied for the rapid and selective detection of the SARS-Cov-2 virus with a low detection limit of 0.084 nM (5.9 fmoles). This method targets the surface spike protein, which can bind with the antibody functionalized magnetic nanoparticles. To detect the SARS-CoV-2 virus, they produce a mimic SARS-COV-2 virus model. The model consists of streptavidin-coated polystyrene beads and biotinylated SARS-CoV-2 spike protein. Meanwhile, the ionized nanoferrite-80 (BNF-80) nanoparticles were coated with protein A, and the surface was modified using the SARS-CoV-2 spike antibody (anti-SARS-CoV-2 spike protein) to produce functionalized nanoparticles. Two principles did detection of SARS-CoV-2 virus spike protein. The first one was the ACS (ac susceptibility) spectra measured by applying a rotating magnetic field, and the second one was MPS (magnetic particle spectroscopy) signal. The ACS spectra and subsequent MPS signals give different results depending on the SARS-mimic CoV-2 spike protein availability. In the absence of the SARS-mimic CoV-2 spike protein, the functionalized magnetic nanoparticles rotate freely in response to a magnetic field that creates a higher MPS signal. On the other hand, in the SARS-mimic CoV-2 spike protein presence, the antibody binds with SARS-mimic CoV-2 spike protein. This prevents the free rotation of the functionalized nanoparticle and produces a lower MPS signal. Thus, the mimic SARS-CoV-2 spike protein's presence and quantity can be detected by measuring the MPS signal (Fig.1) (Zhong *et al.* 2021).

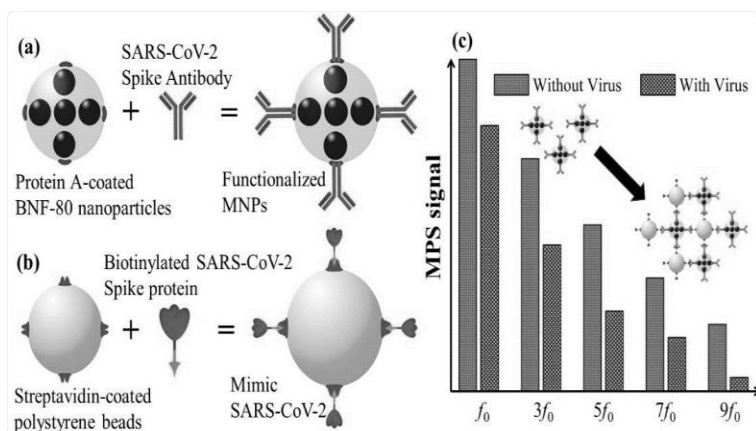
#### **HIV capsid antigen detection**

This viral infection of the human immunodeficiency virus (HIV) in the human body is almost undetectable at the early stage of the disease. Complete suppression of HIV replication by introducing an appropriate, individualized drug combination reduces the generation of resistant HIV mutants. The p24 protein is undetectable in the human blood one week after infection, until the virus has multiplied to an appropriate level. Then, as the body produces the appropriate antibodies to HIV, the p24 protein becomes undetectable again as the bounded antibodies are removed from the bloodstream. Currently, some popular diagnostic methods are available for HIV detection. For instance, molecular testing of HIV using microfluidic technology to detect viral infection in newborn babies from HIV-positive mothers. Nevertheless, there are some significant limitations like the possibility of false-positive/negative results, skilled laboratory personnel, high cost, repetition of procedure, etc.

Currently, magnetic nanoparticles-based assays are considered the most potential and convenient HIV detection technique (Barrios-Gumiel *et al.* 2019; Kim *et al.* 2020).

According to Li, Mak, and Zhou, 2020 MgO-based magnetic tunnel junction (MTJ) sensor and 20-nm iron oxide magnetic nanoparticles (IONPs) can detect the HIV capsid antigen p24 from blood serum/plasma at pg/ml level (Li, Mak and Zhou 2020). Magnetoresistive (MR) sensor includes the single MTJ sensor and MTJs array sensors. The surface of the IONPs is modified and functionalized by conjugating the carboxyl groups that can immobilize the detecting anti-p24 antibodies (Zhu *et al.* 2018). These antibody-carboxyl groups bind following the 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC) and N-hydroxysuccinimide (NHS) coupling chemistry (Mustafaoglu, Kiziltepe and Bilgicer 2017). Finally, these nanoparticles are incubated with the anti-p24 antibodies in a storage buffer.

Similarly, the magnetoresistive biosensor's (MR) surface is modified by immobilizing the capturing of anti-p24 antibodies. A layer of the 200 nm-gold particle is created as the bioactive area over the MTJ sensor. Immediately after adding the capturing antibodies, a blocking solution is applied to avoid the unwanted binding of non-specific elements. Following the surface functionalization of IONPs and the MTJ sensor, a sandwich immunoassay configuration is used. Initially, the bioactive area of the MTJ sensor is flooded with a solution containing HIV capsid antigen p24. After the target antigen's complete binding to the capturing antibodies in the active area, the sensor surface is washed. Afterward, detecting antibody functionalized IONPs is introduced to the bioactive surface, followed by binding a target antigen to the epitopes of detecting antibodies. Finally, a magnetic field (60 Oe) is applied near the detection system, facilitating polarization and magnetization of IONPs. In response to this magnetic field, these magnetic nanoparticles give signals which are detected by the MTJ sensor (Fig.2). This detection assay can detect p24 antigens in the concentration of 0.001 mg/ml (Liu *et al.* 2020).

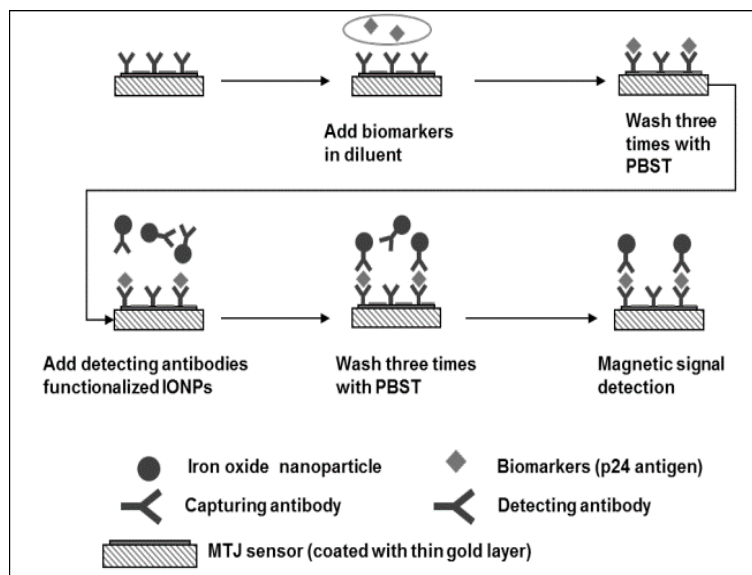


**Fig. 1.** Detection of SARS-CoV-2 virus using bio-functionalized magnetic nanoparticles. (a) Production of functionalized MNPs by coating the surface with Protein A followed by binding with SARS-CoV-2 spike antibody. (b) Production of the mimic model of SARS-CoV-2 virus by adding the biotinylated SARS-CoV-2 spike protein to streptavidin-coated polystyrene beads (c) Measuring magnetic signals in the absence (Violet) and presence (Brown) of mimic virus model (Zhong *et al.* 2021).

### H9N2, H1N1, and H7N9 detection

A digital virus immunoassay was developed for simultaneous detection of H9N2, H1N1, and H7N9 avian influenza virus (AIV) (Wu *et al.*, 2019). The detection was based on a fluorescent magnetic multifunctional nanosphere. The nanosphere was prepared in combination with a copolymer (polystyrene/acrylamide-COOH) surface with multiple layers of magnetic nanoparticles (four layers of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and quantum dots (three layers of CdSe/ZnS) with different emission wavelengths. Combining magnetic nanoparticles and quantum dots gives a fast magnetic response and strong fluorescence that helps separate rare targets from the complex sample and multiplex detection. The antibodies against H9N2, H1N1, and H7N9 avian influenza viruses were coupled with the green

(GMNs), yellow (YMNs), and red (RMNs) colored fluorescent magnetic nanospheres, respectively. In this single virus immune assay, the concentration ratio of nanospheres to target virus antigen was controlled and the virus was conjugated at the nanosphere surface. The immunoreaction of antigen-antibody binding creates fluorescence which was captured by an inverted fluorescence microscope. Finally, the concentrations of H9N2, H1N1, and H7N9 viruses were calculated by digital counting method using '0' (absence of fluorescence) or '1' (presence of fluorescence). This method gives detection limits at the level of 0.02 pg/mL, strong anti-interference ability and universality for multiplexed detection, and great potential for early disease diagnosis.



**Fig. 2.** Magnetic sandwich immunoassay based on MTJ sensor and magnetic iron oxide nanoparticles (IONPs) to exploit the capturing antibody functionalized MTJ sensor to capture biomarkers (antigens). The IONPs were labeled with detecting antibody and the target antigens were conjugated with both the capturing and detecting antibodies at different epitopes (Li, Mak, and Zhou 2020).

## 2.2 Diagnostics based on nucleic acid detection

### *Staphylococcus aureus and Acinetobacter baumannii detection*

Compared to viral infections, the pathogenic bacterial species are not less important in terms of human health. Twelve pathogenic bacterial species have been recognized as the most dangerous bacterial species that cause numerous human diseases, including growing antibiotic resistance. *Staphylococcus aureus* and *Acinetobacter baumannii* have great importance among these bacterial species due to their availability in milk, vegetables, and others ( Amorim and Nascimento 2017). *Staphylococcus aureus* is dangerous pathogenic bacteria that cause several types of human infectious diseases. It infects the skin and soft tissue that spreads to lung tissue resulting in hemorrhagic necrotizing pneumonia (Karmakar *et al.*, 2018). It is important to find out a rapid and convenient detection and identification method for *Staphylococcus aureus*. The traditional bacteria culture and colony counting are reliable, but this is a lengthy process (several days). Similarly, the single PCR-based method is time-consuming when it needs to detect bacteria in a low concentration due to the time-consuming bacteria culture step (Chávez-Almanza *et al.*, 2017). Immunological methods are limited with tedious preparation steps and purification of antibodies (Zhao *et al.* 2016).

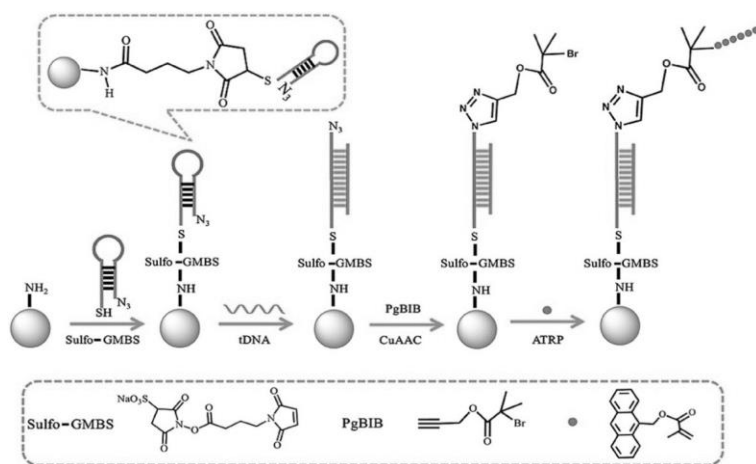
Recently, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles-based detection of *Staphylococcus aureus* has gained a lot of attention from scientists. Along with their high sensitivity and reliability, they have some extra advantages over the previous methods, including magnetic responses, large surface-to-volume ratio, and availability of different surface functionalization techniques (Liu *et al.* 2020). Gao *et al.* 2018 reported that *Staphylococcus aureus* could be detected and identified by polydopamine

modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles based on solid-phase extraction combined with PCR and capillary electrophoresis (CE). The MNPs were used to capture bacteria efficiently and extract bacterial DNA. They found that these MNPs captured *Staphylococcus aureus* efficiently (95% within 5 minutes). Besides the cell capture, these modified nanoparticles are also efficient in DNA extraction. The whole process for bacteria capture and DNA extraction takes only 25 minutes, previously impossible using the traditional bacteria culture method. Finally, the extracted DNA was detected using PCR and CE method (Gao *et al.* 2018).

A similar study was conducted by Farouk *et al.* 2020 to detect *Acinetobacter baumannii*. In this study,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles modified with oleic acid were involved to efficiently capture the bacterial cell and DNA extraction, followed by the PCR method to detect the DNA. The thermal co-precipitation method was applied to synthesize magnetic nanoparticles. The magnetic nanoparticles were functionalized by coating the surface with oleic acid. This study reported that using these biofunctionalized magnetic nanoparticles can reduce the bacteria capture and DNA extraction time before the PCR identification of *Acinetobacter baumannii* (Farouk *et al.* 2020).

#### Detection of Human T-lymphotropic virus type II DNA

Human T-lymphotropic virus type II (HTLV-II) is an important retrovirus associated with numerous human diseases. Zheng *et al.* 2019 developed a new ultrasensitive detection method for HTLV-II DNA by magnetic nanoparticles (MNPs) and atom transfer radical polymerization (ATRP) amplification with a detection limit of 0.22 fM. In this method, the magnetic nanoparticles are functionalized by amino group and probe DNA. The DNA probes (pDNA) are labeled with 5' thiol and 3' azide group and immobilized on magnetic nanoparticle surface by sulfo-N-succinimidyl-4-maleimidobutyrate sodium salt (sulfo-GMBS) cross-linkers. The azide group is replaced by the target DNA (tDNA), which binds with DNA probes. Following hybridization between tDNA and pDNA, 9-anthracenylmethyl methacrylate polymer (pAMMA) is introduced into pDNA to initiate the ATRP amplification reaction. A large number of pAMMA polymers can amplify the fluorescence signals produced from tDNA-pDNA hybridization. Then finally, the tDNAs are detected and measured from the fluorescence signals, proportional to the logarithmic concentration of tDNA (Fig.3).

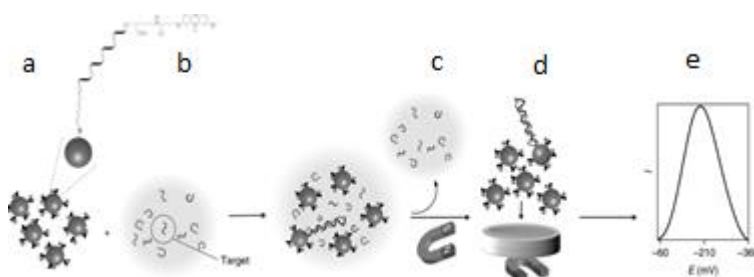


**Fig. 3.** Detection of HTLV-II DNA by ultrasensitive magnetic nanoparticles and atom transfer radical polymerization (ATRP) amplification (Zheng *et al.* 2020).

#### Detection of microRNA as a cancer biomarker

MicroRNA is an important blood-borne biomarker that helps in the early detection of cancer progression. The existing standard method for microRNA detection is a real-time polymerase chain reaction that is reliable in sensitivity and selectivity. Nevertheless, this method is lengthy and labor-intensive. Magnetic nanoparticle-based detection can address these problems. Tavallaie *et al.* 2018 reported a microRNA detection system by gold-coated magnetic nanoparticles-based sensor modified

with a probe DNA sequence, complementary to aberrant miRNAs in solid tumours- miR-21 (as target), with a thiol modification at one end and methylene blue redox label at the other (Fig.4). Formation of duplex induces an increase in the distance between the DNA–Au@MNPs and caused electron tunnelling through the network of DNA–Au@MNPs, There the number of hybridized nanosensors is enough to suppress the electrochemical response from the network of DNA–Au@MNPs. A level of electronic communication in DNA–Au@MNPs network decreased due to an increase in the distance between the DNA–Au@ MNPs. This sensor can detect microRNA from the whole blood sample and distinguish the change of microRNA concentration in the blood sample of mice with tumor progression.



**Fig. 4.** Gold-coated MNPs modified by methylene blue labeled probe DNA complementary to target microRNA): (a) are mixed with the sample containing microRNA (b) after 30 minutes of incubation, gold-coated MNPs are separated from the solution and collected to a gold microelectrode (d) by inducing a magnetic field (hybridized and unhybridized). Unwanted sequences (c) are washed out. The electrical configuration of gold-coated MNPs (hybridized and unhybridized) is obtained by applying ten cycles of square-wave voltammetry (200-500mV). The amount of target analyte is calculated from the stable peak currents (Tavallaie et al. 2018).

### 3. Summary

In this review, we have discussed the application of magnetic nanoparticles in molecular medical diagnostics. The study specifically focused on the methods employing biorecognition of protein and nucleic acids. The magnetic nanoparticles have been shown to have great potential in several levels of analysis, ranging from sample preparation to detection. We have demonstrated that magnetic nanoparticles can be designed and desirably modified with unique properties to improve the working parameters of the existing methods of detection of antigens. The development of magnetic nanoparticles-based rapid and robust detection systems has promising applications in improving the diagnosis and therapy of critical life-threatening diseases such as the recent SARS-COV-2 virus, influenza virus, cancer biomarkers, HIV, and bacterial infections.

### 4. Acknowledgments

The Warsaw University of Technology financially supported this work and the IDUB project "Against COVID-19".

### 5. References

- Amorim AMB de, Nascimento, J dos S (2017) Acinetobacter: An underrated foodborne pathogen? *Journal of Infection in Developing Countries* 11 (2): 111-114.
- Barrios-Gumiel A, Sepúlveda-Crespo D, Jiménez JL, et al. (2019) Dendronized magnetic nanoparticles for HIV-1 capture and rapid diagnostic. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 181: 360-368.
- Bolechowski F (1982) *Podstawy ogólnej diagnostyki klinicznej*. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich 3.

- Castillo-Henríquez L, Brenes-Acuña M, Castro- Rojas A, et al. (2020) Biosensors for the detection of bacterial and viral clinical pathogens. *Sensors* 20(23): 6926.
- Chávez-Almanza AF, López-Cervantes J, Cantú-Soto EU, et al. (2017) PCR Assay for Detection of *Staphylococcus aureus* in Fresh Lettuce (*Lactuca sativa*). *Frontiers in Staphylococcus aureus*, Chapter 7: 1436.
- Farouk F, Shimy RE, Abdel- Motaleb A, et al. (2020) Detection of *Acinetobacter baumannii* in fresh produce using modified magnetic nanoparticles and PCR. *Analytical Biochemistry* 609: 113890.
- Farzin A, Etesami SA, Quint J, et al. (2020) Magnetic Nanoparticles in Cancer Therapy and Diagnosis. *Advanced Healthcare Materials* 9(9): 1901058.
- Gao X, Yao X, Zhong Z, et al. (2018) Rapid and sensitive detection of *Staphylococcus aureus* assisted by polydopamine modified magnetic nanoparticles. *Talanta* 186: 147-153.
- Hosu O, Tertis M, Cristea C (2019) Implication of Magnetic Nanoparticles in Cancer Detection, Screening, and Treatment. *Magnetochemistry* 5(4): 55.
- Karmakar A, Jana D, Dutta K, et al. (2018) Prevalence of Pantone-Valentine Leukocidin Gene among Community-Acquired *Staphylococcus aureus* : A Real-Time PCR Study. *Journal of Pathogens* 10: 1-8.
- Li L, Mak KY, Zhou Y (2020) Detection of HIV-1 antigen based on magnetic tunnel junction sensors. *Chinese Physics B* 29(8): 088701.
- Liu S, Wang S, Shen Y, et al. (2020) Preparation, surface functionalization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science* 281:102165.
- Mustafaoglu N, Kiziltepe T, Bilgicir B (2017) Site-specific conjugation of an antibody on a gold nanoparticle surface for one-step diagnosis of prostate-specific antigen with dynamic light scattering. *Nanoscale* 9(25): 8684-8694.
- Tahamtan A, Ardebili A (2020) Real-time RT-PCR in COVID-19 detection: issues affecting the results. *Expert Review of Molecular Diagnostics* 20(5): 453-454.
- Tavallaie R, McCarroll J, Le Grand M, et al. (2018) Nucleic acid hybridization on an electrically reconfigurable network of gold-coated magnetic nanoparticles enables microRNA detection in blood. *Nature Nanotechnology* 13(11): 1066-1071.
- Wu Z, Zeng T, Guo WJ, et al. (2019) Digital Single Virus Immunoassay for Ultrasensitive Multiplex Avian Influenza Virus Detection Based on Fluorescent Magnetic Multifunctional Nanospheres. *ACS Applied Materials and Interfaces* 11(6): 5762–5770.
- Zhao X, Wei C, Zhong J, et al. (2016) Research advance in rapid detection of foodborne *Staphylococcus aureus*. *Biotechnology and Biotechnological Equipment* 30(5): 827-833.
- Zheng X, Zhao L, Wen D, et al. (2019) Ultrasensitive fluorescent detection of HTLV-II DNA based on magnetic nanoparticles and atom transfer radical polymerization signal amplification. *Talanta* 207:120290.
- Zhong J, Rösch EL, Viereck T, et al. (2021) Toward rapid and sensitive detection of SARS-CoV-2 with functionalized magnetic nanoparticles. *ACS Sensors* 6(3): 976-984.
- Zhu N, Ji H, Yu P, et al. (2018) Surface modification of magnetic iron oxide nanoparticles. *Nanomaterials* 8(10): 810.



## **10. Wpływ jedno- i dwuwartościowych kationów na adsorpcję DNA na modyfikowanych nanocząstkach magnetycznych**

The influence of monovalent and divalent cations on the adsorption of DNA on modified magnetic nanoparticles

Anna Szymczyk<sup>(1)</sup>, Robert Ziółkowski<sup>(1)</sup>, Marcin Drozd<sup>(1,2)</sup>, Elżbieta Malinowska<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup>The Chair of Medical Biotechnology, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology,

<sup>(2)</sup>CEZAMAT PW, Warsaw,

Research tutor: EngD. Robert Ziółkowski

Szymczyk Anna: anna.szymczyk.dokt@pw.edu.pl

Keywords: Iron (II, III) oxide, nucleic acids, ionic strength

### **Abstract**

Assays based on nucleic acid detection became a practical approach for preventing human infections from spreading in society. The portable diagnostic tools for DNA/RNA extraction and minimizing sample preparation time are needed. One of the approaches that can meet these requirements is using magnetic nanoparticles to extract DNA from collected samples. This study aimed to investigate the calf thymus DNA adsorption efficiency from the solutions of various ionic strength (NaCl and MgCl<sub>2</sub> solution in different concentrations) with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles (MNPs) with chosen surface modifications. MNPs coated with PEI, GO, and derivatives, SiO<sub>2</sub> or Au shells were characterized by long-term stability in solution and good magnetism. Surface properties of MNPs have been examined by measuring the zeta potential, size distribution profile, and UV-Vis absorption spectra. Presented investigations should contribute to mono- and divalent cations research on the DNA adsorption on modified magnetic nanoparticles and further optimization of this process.

### **1. Introduction**

Medical diagnostics based on nucleic acids analysis constantly is being developed. As this field of molecular diagnostics is growing, so has the methods of nucleic acid preparation for investigations. In most cases, the first step in molecular diagnostic is the extraction and purification of genetic material, which will be further analyzed. The procedures should be fast, efficient, and minimally introduce contaminants, such as organic chemicals or salts that inhibit nucleic acid amplification with polymerase chain reaction (PCR) or further detection. The use of nanomaterials in this process has a high potential.

An example is applying magnetic nanoparticles with a modified surface, which shows a high affinity for nucleic acids. This approach is fast and low-cost, which is essential for large-scale daily use. The extraction and purification procedure would be based on adsorption of the DNA or RNA at the MNP surface, its magnetic separation, washing, and finally nucleic acids desorption back to the appropriate buffer. In this article, we focus on the absorption part and investigations on its efficiency. As the nucleic acids show a negative charge, some specific MNPs modifications should be compensated for efficient DNA adsorption. One approach is adding mono- or divalent cations to the solution from which the nucleic acid adsorption took place. In the literature, the use of NaCl in the case of silica (Volkova, et al. 2007; Tanaka and Takahashi 2000) or MgCl<sub>2</sub> in the case of graphene oxide and carboxylated graphene oxide, polyethyleneimine (Becheru, et al. 2018; Chowdhury et al. 2013; Helander, et al. 1997) can be found. It is important to mention that the phosphate diesters on the backbone of DNA are strong acids, making duplex DNA a strong polyelectrolyte carrying two univalent negative charges per base pair. This large negative surface-charge density was compensated by the site-specific binding of polyvalent cations in multivalent electrolyte solutions, particularly magnesium. These cations, which are usually associated with water molecules, tend to bridge between adjacent phosphate anions. Monovalent cations may also associate with the backbone, in general, they

do not bind to specific sites but instead neutralize the negatively charged DNA surface through counterion condensation (Matthew and Richards 1984).

## **2. Materials and methods**

### **2.1 Materials**

Deoxyribonucleic acid from calf thymus, tetramethyl orthosilicate, graphite, branched polyethyleneimine, (PEI)  $M_w = 25$  kDa,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$ , chloroacetic acid,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaBH}_4$ , ammonia,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HAuCl}_4$ , sodium citrate, hydroxylamine hydrochloride,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ethanol,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  were purchased from Sigma-Aldrich. Iron(II, III) oxide suspension (3%) (MNPs) and (3-aminopropyl)trimethoxysilane were from Alfa Aesar. The water used throughout this work was reagent-grade water produced by Purix. For separation of nanoparticles, cylindrical neodymium magnet ( $d = 70$  mm,  $H = 50$  mm) N42 was used.

### **2.2 Synthesis of modified magnetic nanoparticles**

Synthesis of iron oxide nanoparticles was carried out using the controlled oxidation method. This approach was based on the initial precipitation of iron(II) hydroxide followed by its partial oxidation to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mediated by  $\text{KNO}_3$  (Chuah et al. 2012) using PEI as a capping ligand (MNPs+PEI).

According to the Hummers method, graphene oxide (GO) was prepared by oxidation of natural graphite (Hummers and Offeman 1958). Initially, 10 mg/ml GO solution in water was prepared and sonicated for 15 minutes. Then, 5 ml of iron oxide nanoparticles was added to 5 ml of GO, and the whole mixture was vigorously stirred magnetically for 30 minutes. Then the nanoparticles (MNPs+GO) were washed three times and separated with a neodymium magnet.

GOCOOH solution was prepared based on the methodology described in the article (Song and Xu 2013). The synthesis and purification of MNPs+GOCOOH were analogous to that for nanoparticles coated with graphene oxide.

MNPs+TMOS nanoparticles were prepared by the method carried out according to the modified procedure described by Z. Zhao (Zhao, et al. 2020). 0.3 g of PEI-coated MNPs, 6 ml of ammonium hydroxide, and 7.5 ml of deionized water were added into 75 ml of ethanol, followed by a continuous sonication for 30 min at room temperature. 600  $\mu\text{l}$  of TMOS was then added into the solution mixture after sonication (in portions of 100  $\mu\text{l}$ , with 10 min intervals) and vigorously stirred for another 4 h at room temperature to form silica layers on the surface of MNPs. The obtained nanoparticles were washed several times using repeated magnetic separation and resuspension in water.

MNPs+APTMS nanoparticles have been prepared similarly. Briefly, the mixture containing 450  $\mu\text{l}$  TMOS and 150  $\mu\text{l}$  APTMS was added to MNPs instead of TMOS.

MNPs+Au was prepared in three steps: synthesizing spherical gold seeds, preparing MNPs+PEI decorated with spherical gold nanoparticles, and proper synthesis of MNPs+Au. Synthesis of gold seeds was carried out by reducing Au(III) using  $\text{NaBH}_4$  in the presence of sodium citrate using the method described by Brown et al. (Brown, et al. 2000). Next, 150 ml of obtained Au nanoparticles were placed in a 300 ml beaker. During intensive stirring with a magnetic stirrer, 80 ml of a suspension of MNPs synthesized by the modified co-precipitation method were added dropwise. The mixture was vigorously stirred for 4 hours at room temperature. Purification was performed by magnetic separation using 0.5 mM citrate buffer  $\text{pH} = 5.5$ . Part of the nanoparticles so obtained was suspended in 10 mM  $\text{NaOH}$  for further modification. The solid gold coating was created around the nanoparticles previously decorated with gold seeds using the secondary reduction of  $\text{HAuCl}_4$  with hydroxylamine hydrochloride according to the method proposed by K. R. Brown (Brown, et al. 2000). The obtained nanoparticles were purified three times by magnetic decantation and suspended in 0.5 mM citrate buffer  $\text{pH} 5.5$ .

Finally, all types of nanoparticles after purification were suspended in the buffer to obtain the optical density of  $\text{OD}_{380 \text{ nm}} = 5$ .

### **2.3 Characterization of obtained modified magnetic nanoparticles**

The magnetism of nanoparticles was characterized by the visual method. The nanoparticles were placed on a neodymium magnet, and their rate of magnetic decantation was observed.

To evaluate the MNPs modification, size and zeta potential of functionalized nanoparticles were measured by Malvern Zetasizer Nano ZS. 1 ml of solution was prepared in the PS cuvette (950  $\mu$ l of water and 50  $\mu$ l of nanoparticles).

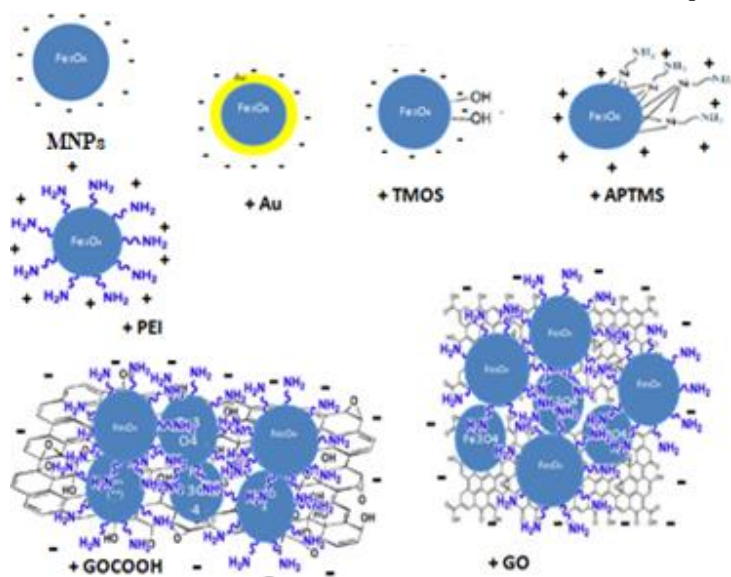
Spectra of all nanoparticles were measured in the wavelength range 210- 325 nm using UV-Vis LAMBDA 25 spectrophotometer (Perkin Elmer) using quartz microcuvette.

#### 2.4 DNA adsorption testing

To evaluate the efficiency of the DNA adsorption by various MNPs, 200  $\mu$ l of 78.6  $\mu$ g/ml DNA solution was prepared and dissolved in NaCl or MgCl<sub>2</sub> in different concentrations (0.5 M, 1 M, 2 M and 3 M). Then 100  $\mu$ l was mixed with 100  $\mu$ l of nanoparticles solution in water. After 5 min, the sample was placed on the magnet, and the approximate time of collecting nanoparticles was examined. The supernatant for measurement was taken when it was considered that most of the nanoparticles had gathered on the magnet after about 5 min of magnetic separation. In the case of MNPs+Au nanoparticles, this time was extended to about 10 minutes. The analysis of the results was performed using the OriginLab software.

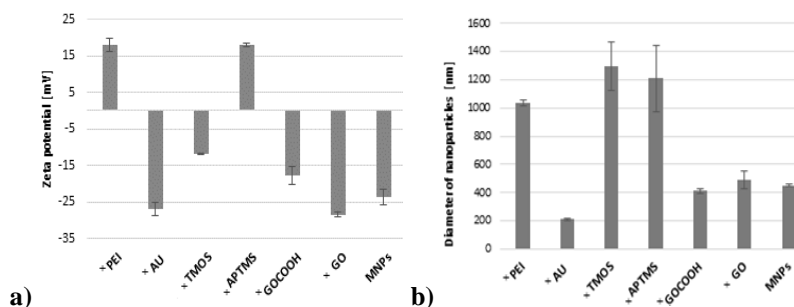
### 3. Results and discussion

The composition and surface properties of prepared magnetic nanoparticles are schematically presented in Fig.1. PEI on MNPs nanoparticles is characterized by a high degree of branching, which increases the hydrodynamic diameter of nanostructures. APTMS and TMOS form a silica shell on the surface of the nanoparticles. Gold covers the nanoparticles in the form of a solid shell of uniform thickness over the entire surface of the nanoparticle. Graphene oxide and carboxylated graphene oxide nanohybrids, due to their large size compared to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, create more complex structures in which nanoflakes are surface decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.



**Fig. 1.** Schematic illustration of investigated modified MNPs.

As shown in Fig. 2.a), all modifications were successful as nanoparticles gained the charge determined by their coatings. From all changes, only MNPs+PEI and MNPs+APTMS are characterized with a positive charge. The positive charge of these nanoparticles is caused by protonated -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> groups on the surface. The negative charge of MNPs+GO and MNPs+GOCOOH confirms that iron nanoparticles are efficiently incorporated into the structure of graphene oxide, which negative charge derives from carboxyl and other oxygen-containing groups on its surface.



**Fig. 2.** Zeta potential (a) and hydrodynamic diameter (b) of prepared MNPs

The results presented in Fig. 2.b) correspond to the relationship between the individual types of nanoparticles, both with their hydrodynamic diameter. It was estimated by Dynamic Light Scattering method which allows for the measurement of particle diameter from 0.5 nm to 10 000 nm. The method provides information about the size of nanoparticles in solution, together with its electric double layer surrounding (hydrodynamic diameter). In this method, the dispersion of nanoparticles is illuminated by a laser beam. The laser light is scattered and collected by the detector. The signal on the detector changes due to the fact that the particles are constantly vibrating with Brownian motion. These are random movements of particles in a liquid caused by the bombardment of solvent particles surrounding the particles. They can be observed when tracking changes in laser light scattering by these particles. When a light beam hits a small particle, the beam is scattered in all directions and the detector is illuminated with scattered light. In this technique, we measure the speed of particle movement due to Brownian motion and then convert it to particle size distribution using the Stokes-Einstein equation. It should be underlined that magnetic phenomena influence the free movement of nanoparticles, so the values of hydrodynamic diameters may differ from the real dimensions of nanoparticles. It is also worth remembering that nanometric particles tend to form agglomerates. When examining the material with the DLS method, the size of the agglomerate is very often obtained, not the size of individual nanoparticles, because the agglomerate is treated by the apparatus as one object. To minimize this effect, it is worth carrying out a full analysis using another method, e.g. TEM (Transmission Electron Microscope), as well as measuring the specific surface. It can be concluded that DLS in combination with TEM gives a complete overview of the structure of colloids. Information on the hydrodynamic particle size is obtained from DLS, while from TEM on the structure, size and morphology of the core (Świdarska- Środa, et al., 2016). The size of the nanoparticles will soon be verified by TEM microscopy. However, as we can see, the smallest diameters were observed for MNPs coated with gold, commercial MNPs, graphene oxide, and carboxylated graphene oxide. On the other side, the highest values were obtained for MNPs where the outer layer is composed only of PEI or silica (TMOS and APTMS), indicating a slight agglomeration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cores at the silanization stage.

The important criterion in the selection of nanoparticles for further investigations is their magnetic properties. The Tab.1. shows results of magnetic separation in time. As it can be seen, after 5 minutes from the initial magnetic field introduction, it can be seen the complete separation of all nanoparticles except MNPs+Au (most likely, the gold layer weakens the magnetic properties).

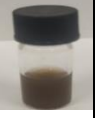
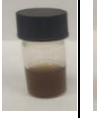
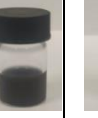
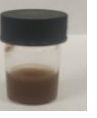
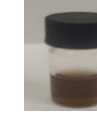

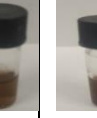







### 3.1 DNA adsorption testing

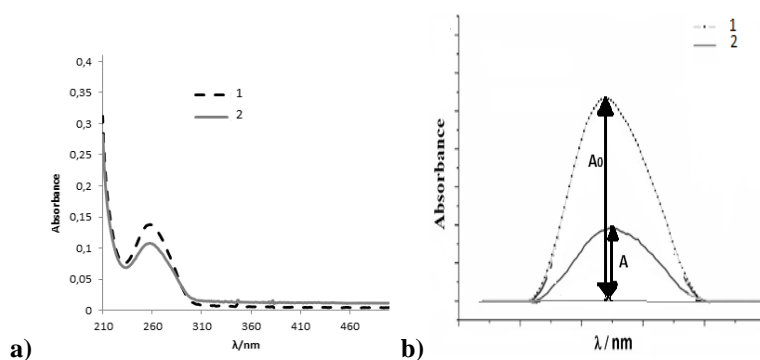
Nanoparticles characterized by different coatings exhibit different capabilities to interact with DNA. The surface chemistry also determines the dominant mechanism of interaction. Thus, the efficiency of magnetic extraction can be adjusted by careful selection of nanosorbent. Measurement of the absorbance spectrum in the wavelength range of 210-325 nm was used to determine the DNA binding efficiency of nanoparticles.

Fig. 3.a below shows an example of the result obtained during the absorbance measurement. The higher peak (1) represents the measurement of the spectrum of DNA with a concentration of 78.6  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , and the lower peak (2) represents the measurement of the spectrum supernatant after the

adsorption process. Then, the results obtained in this way were processed in the OriginLab software to determine the peak maximum that could be related to the study of the adsorption efficiency under the influence of various factors, such as type of nanoparticle surface, salt concentration, etc. ( sample chart - Fig.3.b)

**Tab. 1.** Magnetic characterization of nanoparticles.

|                     | MNPs  | +PEI  | +Au   | +APTMS  | +GOCOOH   | +GO   | +TMOS  |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|--|
| <b>Ready to use</b> |  |  |  |  |  |  |  |
| <b>5 min</b>        |  |  |  |  |  |  |  |



**Fig. 3.** Sample graph obtained by measuring absorbance (a) and OriginLab processed results (with the indication of the values taken for the calculations) (b)

To better show the efficiency in DNA adsorption at modified nanoparticles (expressed as their removal from investigated solutions), relative changes in absorption intensity was calculated according to the formula below:

$$\Delta A = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%$$

where:

$\Delta A$ - relative change of DNA absorbance [%];

$A_0$ -absorbance for pure DNA;

$A$ -absorbance of the tested sample (a graphical representation of these values in Fig. 3b).

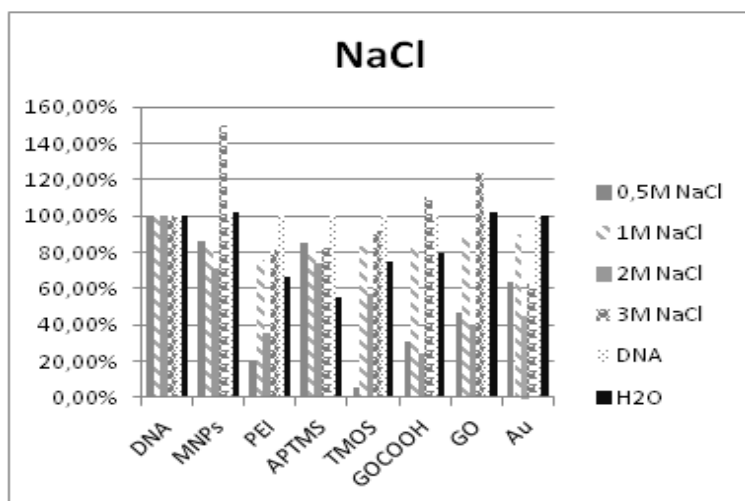
This value can be correlated with the DNA amount decrease in the extracted sample. As could be observed, depending on the environment (the presence of  $\text{Na}^+$  or  $\text{Mg}^{2+}$  ion), different results could be obtained.

Initially, the DNA adsorption on the surface of modified MNPs was studied in deionized water. The results may indicate that DNA adsorbs at the surfaces of the nanoparticles only in a small amount. Ineffective nucleic acid adsorption as prepared MNPs may result from the electrostatic repulsion between the negatively charged nucleic acids and nanoparticles. This made us increase the ionic strength of the DNA adsorption medium (Wu, et al. 2011). It is a crucial factor in the binding and elution of nucleic acids by magnetic nanoparticles. The main driving force for DNA adsorption is the high concentration of ions which decreases the Debye Length in binding solution, which effectively shields the negative charges and intensively weakens the repulsive electrostatic force

between DNA and nanoparticles. Cations present in the solution are important for the stability of two negative strands in the dsDNA molecule. The presence of  $Mg^{2+}$  and  $Na^+$  cations in the solution induces attraction forces between the positive and negative charges. This enables the adsorption of negative DNA on the modified surfaces of nanoparticles, which also show a negative charge.

What is more, a divalent ion provides more excellent DNA stability than a monovalent one. Divalent cations can neutralize the large negative surface charge density of DNA through counterion condensation and can bridge adjacent phosphate anions (Melzak, et al. 1996; Nguyen and Elimelech 2007). Wu M. et al. 2011 proved that DNA adsorption time strictly depends on buffer composition and is significantly higher for divalent ions like  $Mg^{2+}$  than for  $Na^+$ . The influence of the type of salt and its concentration is presented in Fig. 4 (NaCl) and Fig. 5 ( $MgCl_2$ ).

The influence of monovalent ions on the long, double-stranded DNA (Calf Thymus DNA) adsorption is presented in Fig. 4. The efficiency of the process varies depending on the modification of the nanoparticle as well as the concentration of  $Na^+$  ions. Looking at the obtained results, we can see that the most optimal salt concentration for most nanoparticles is 2 M and, in some cases, 0.5 M (e.g., MNPs+TMOS). A concentration above 2M is not suitable for the process of DNA adsorption on nanoparticles. The best adsorption in the presence of monovalent ions is characteristic of silica-coated nanoparticles (MNPs+TMOS and MNPs+APTMS), which is confirmed by the literature data (Volkova, et al. 2007; Tanaka et al. 2000).



**Fig. 4.** DNA adsorption efficiency on MNPs at various NaCl concentrations.

The influence of divalent ions on the long, double-stranded DNA adsorption is presented in Fig. 5. This time, the maximum absorbance of supernatant collected after calf thymus DNA adsorption on modified MNPs in most cases significantly diminish when compared to ctDNA alone. This indicates its adsorption at the surfaces of the nanoparticles. The most optimal salt concentration for most nanoparticles is 0.5 M. A concentration above 1M is not suitable for the process of DNA adsorption on nanoparticles. The best adsorption in the presence of divalent ions is characteristic of polyethyleneimine, graphene oxide, carboxylated graphene oxide, and gold-coated nanoparticles (MNPs+PEI, MNPs+GO, MNPs+GOCOOH, and MNPs+Au), which is confirmed by the literature data (Helander, et al. 1997; Becheru, et al. 2018; Chowdhury et al. 2013).

The efficiency of DNA adsorption was influenced by many factors, such as the surface of nanoparticles (solid shell, branched polymer), their charge (positive or negative), and different concentrations of nanoparticles. Currently, the concentration is expressed by optical density, and thus the observed effect may be influenced by other surface areas of nanoparticles available for DNA adsorption. The influence of MNPs specific surface areas on the efficiency of DNA-binding will be further investigated.

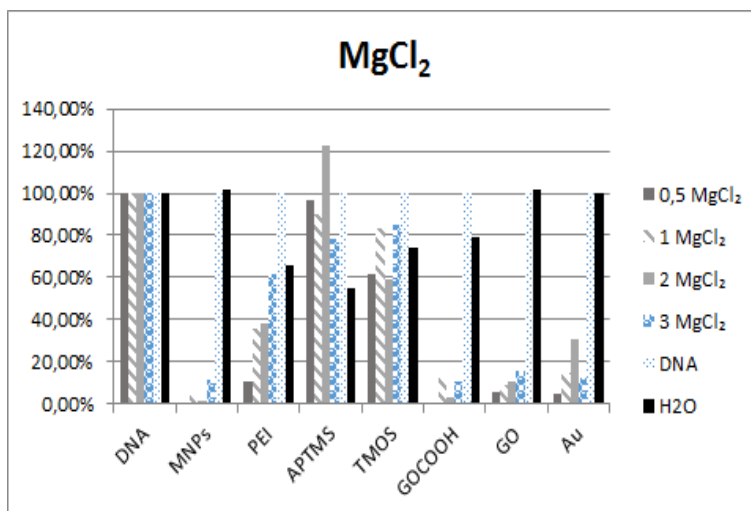


Fig. 5. DNA adsorption efficiency on MNPs at various MgCl<sub>2</sub> concentrations.

#### 4. Conclusions

In the presented study, various surface modifications were used to investigate the ability of the prepared magnetic nanoparticles to bind DNA. Different MNPs surface coatings and shells, including polymers, metal and silica shells, and GO and GOCOOH decoration, allowed for the comparative examination of efficiencies of DNA binding on the surface of nanoparticles characterized by various surface chemistries. As could be seen, we successfully obtain nanoparticles that are stable in solution and show satisfactory magnetism, which enabled their use as DNA sorbents. The results demonstrated that processes of DNA adsorption by nanoparticles were significantly affected by the ionic strength, where effective binding requires a high salt concentration. Some modified magnetic nanoparticles prefer solutions containing divalent cation such as graphene oxide, carboxylated graphene oxide, polyethyleneimine, and gold-coated nanoparticles. Others, such as silica shell magnetic nanoparticles, prefer solutions containing monovalent cation. Divalent metal ions are much more effective in screening charges and acting as a bridge to connect two negatively charged molecules than monovalent ones. From the point of view of further sample processing in medical diagnostics, it would be more advantageous to use a solution containing Mg<sup>2+</sup> ions because they are used in the polymerase chain reaction (PCR). However, for specific applications also Na<sup>+</sup> ions could be applicable in separation medium.

The research shows the potential applicability of prepared surface-modified magnetic nanoparticles to isolate DNA/RNA from biological samples. Further work will be focused on investigating the best conditions for DNA desorption from the surface of nanoparticles.

#### 5. Acknowledgments

The Warsaw University of Technology financially supported this work and the IDUB project "Against COVID-19".

#### 6. References

- Becheru DF, Vlăsceanu GM, Banciu A, et al. (2018) Optical Graphene-Based Biosensor for Nucleic Acid Detection; Influence of Graphene Functionalization and Ionic Strength. *International Journal of Molecular Sciences* 19(10): 3230.
- Brown K.R, Walter DG, Natan MJ (2000) Seeding of colloidal Au nanoparticles solutions. Improved control of particle size and shape. *Chemistry of Materials* 12(2): 306-313.

- Chowdhury I, Duch MC, Mansukhani ND, et al. (2013) Colloidal properties and stability of graphene oxide nanomaterials in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 47(12): 6288-6296.
- Chuah K, Lai MLH, Goon IY, et al. (2012) Ultrasensitive electrochemical detection of prostate-specific antigen (PSA) using gold-coated magnetic nanoparticles as dispersable electrodes. *Chemical Communications* 48: 3503-3505.
- Helander IM, Alakomi HL, Latva-Kala K, et al. (1997) Polyethyleneimine is an effective permeabilizer of gram-negative bacteria. *Microbiology* 143(10): 3193-3199.
- Hummers WS, Offeman RE (1958) Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80(6): 1339.
- Matthew JB, Richards FM (1984) Differential electrostatic stabilization of A-, B-, and Z-forms of DNA. *Biopolymers* 23(12): 2743-2759.
- Melzak KA, Sherwood CS, Turner RFB, et al. (1996) Driving forces for DNA adsorption to silica in perchlorate solutions. *Journal of Colloid Interface Science* 181(2): 635-644.
- Nguyen TH, Elimelech M (2007) Plasmid DNA Adsorption on Silica: Kinetics and Conformational Changes in Monovalent and Divalent Salts. *Biomacromolecules* 8(1): 24-32.
- Song M, Xu J (2013) Preparation of Polyethylenimine-Functionalized Graphene Oxide composite and Its Application in Electrochemical Ammonia Sensors. *Electroanalysis* 25(2): 523-530.
- Świdarska-Środa A, Łojkowski W, Lewandowska M, et al. (2016) *Świat nanocząstek*, PWN.
- Tanaka M, Takahashi K (2000) Characterization of silica dissolved in sodium chloride solution using fast atom bombardment mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* 35(7): 853-859
- Volkova NN, Derjabin ON, Yanishpolskii VV, et al. (2007) Isolation of ultrapure plasmid DNA from bacterial cells with silica-magnetite nanoparticles. *Annales Universitatis Marie Curie-Skłodowska Lublin-Polonia* 62(22).
- Wu M, Kempaiah R, Huang PJJ, et al. (2011) Adsorption and desorption of DNA on graphene oxide studied by fluorescently labeled oligonucleotides. *Langmuir* 27(6): 2731-2738.
- Zhao Z, Cui H, Song W, et al. (2020) A Simple magnetic nanoparticles-based Vidal RNA extraction method for efficient detection of SARS-CoV-2. *bioRxiv*.



## **11. Otrzymywanie polimerów na bazie D-limonenu oraz kwasu poli(mlekowego)**

Preparation of polymers based on D-limonene and poly(lactic acid)

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: przemysł spożywczy, folie, opakowania, biodegradowalność, biokompatybilność

### **Streszczenie**

Artykuł jest pracą przeglądową, w której opisano otrzymywanie polimerów na bazie D-limonenu oraz kwasu poli(mlekowego) (PLA). Otrzymane polimery znajdują zastosowanie w przemyśle spożywczym jako folie i są stosowane jako opakowania do żywności. W pierwszej części pracy przedstawiono podział polimerów biodegradowalnych oraz terpenów. Druga część pracy stanowi opis właściwości, otrzymywania i zastosowania kwasu poli(mlekowego). W pracy przedstawiono właściwości i zastosowania limonenu, przy czym duży nacisk został położony na opis zastosowań tego związku w medycynie. Artykuł zakończono krótkim podsumowaniem i wnioskami.

### **1. Wstęp**

W ostatnich latach zainteresowanie polimerami biodegradowalnymi ciągle wzrasta, głównie ze względu na unikatowe właściwości tych materiałów. Związki te należą do nowej grupy materiałów polimerowych, które są szeroko wykorzystywane w różnych dziedzinach nauk technicznych, np. w inżynierii tkankowej, do produkcji opakowań do żywności oraz w medycynie (Patel i in. 2006). Ogromną zaletą polimerów biodegradowalnych jest ich dostępność oraz stosunkowo niska cena. Materiały te można przetwarzać, a tym samym ulepszać ich właściwości za pomocą różnych urządzeń i technologii. Jako przykłady technologii przetwórstwa polimerów biodegradowalnych należy wymienić proces formowania wtryskowego i rozdmuchowego, termoformowania oraz wytłaczania. Procesy przetwarzania wyżej wspomnianych polimerów pozwalają na otrzymanie nowych materiałów, które ulegają biodegradacji (Kaczmarek, Bajer 2006). Skutkuje to obniżeniem cen tych materiałów oraz zmniejszeniem kosztów związanych z ochroną środowiska naturalnego. Istnieje szereg publikacji na temat tworzyw biodegradowalnych, jednak ze względu na wysoki nakład finansowy związany z prowadzeniem badań w tej dziedzinie, a także ograniczony czas życia tych produktów, istnieją ograniczenia w liczbie wdrożeń technologii wytwarzania polimerów biodegradowalnych (Żakowska 2003).

### **2. Opis zagadnienia**

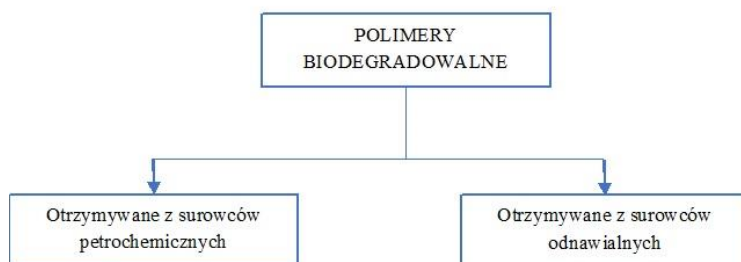
#### **2.1 Podział polimerów biodegradowalnych**

Polimery biodegradowalne możemy podzielić na dwie grupy: materiały otrzymywane z surowców petrochemicznych oraz materiały otrzymywane z surowców odnawialnych (Rys. 1).

Do grupy polimerów biodegradowalnych otrzymywanych z surowców petrochemicznych należą, takie związki jak: polikaprolakton i poli(kwas asparaginowy) (PKA). Do grupy polimerów biodegradowalnych uzyskiwanych z surowców odnawialnych, nazywanych również materiałami „podwójnie zielonymi”, należą następujące związki:

- a) poli(kwas hydroksymasłowy);
- b) poli(kwas mlekowy);
- c) poli(kwas hydroksymasłowy-co-hydroksywalerianowy) – kopolimer kwasu hydroksymasłowego z kwasem hydroksywalerianowym.

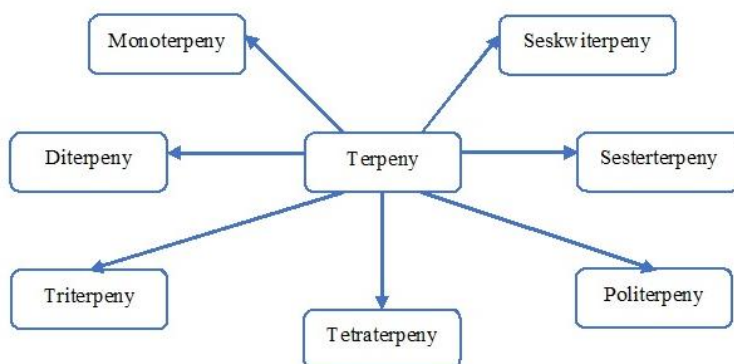
Polimery biodegradowalne stosunkowo łatwo ulegają degradacji, a okres rozkładu tych materiałów może trwać od kilku miesięcy do kilku lat. Natomiast degradacja polimerów petrochemicznych jest dłuższa i trwa od 500 do 1000 lat (Doi, Steinbuchel, Chen 2002).



Rys. 1. Podział polimerów biodegradowalnych (Pieńkowska 2006).

## 2.2 Podział terpenów

Terpeny należą do jednej z najbardziej licznych grup związków pochodzenia roślinnego. Cechą charakterystyczną tych związków są właściwości smakowe i zapachowe oraz zróżnicowana aktywność biologiczna. Klasyfikację terpenów dokonaną na podstawie ilości jednostek izoprenowych w strukturze cząsteczek przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 2.).

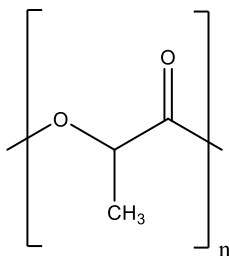


Rys. 2. Podział terpenów (Orłowska 2006).

## 3. Przegląd literatury

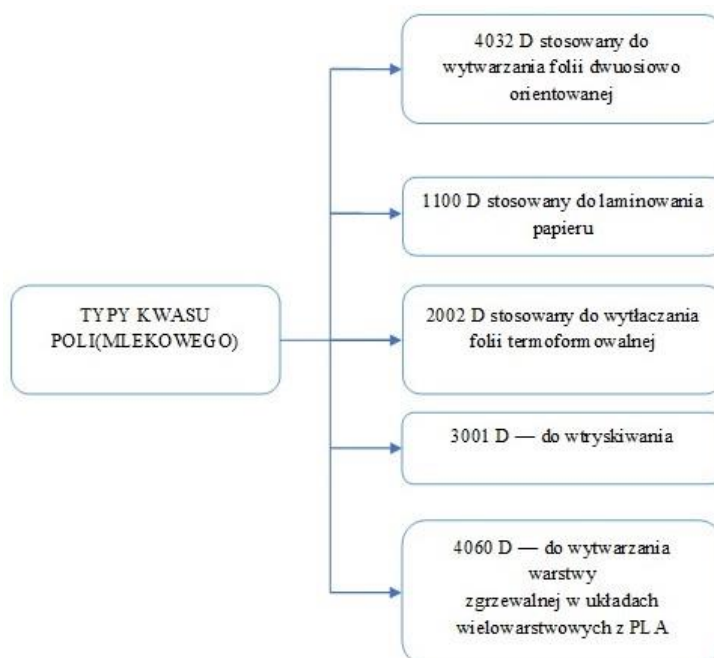
### 3.1 Rodzaje i właściwości kwasu poli(mlekowego) PLA

Jednym z najbardziej popularnych polimerów biodegradowalnych jest kwas poli(mlekowy) PLA, zwany również polilaktydem. Wzór strukturalny tego związku przedstawiono na rysunku 3 (Rys. 3).



Rys. 3. Wzór strukturalny kwasu poli(mlekowego).

Na rynku istnieje kilka rodzajów kwasu poli(mlekowego) o handlowej nazwie Nature Works PLA. Najważniejsze z nich przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 4).



**Rys. 4.** Typy kwasu poli(mlekowego) PLA (Żakowska 2006)

Jedną z unikatowych właściwości PLA jest duża polarność, która powoduje mniejszą adhezję kwasu poli(mlekowego) do poliolefin. Temperatura krystalizacji polilaktidu wynosi około 110°C (Garlotta 2001). Kwas poli(mlekowy) rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: benzen, acetonitryl, chlorek metylu, tetrahydrofuran, toluen, dimetylosulfotlenek, dioksan oraz chlorek metylenu (Hartmann, Kaplan 1998).

### 3.2 Otrzymywanie kwasu poli(mlekowego) PLA

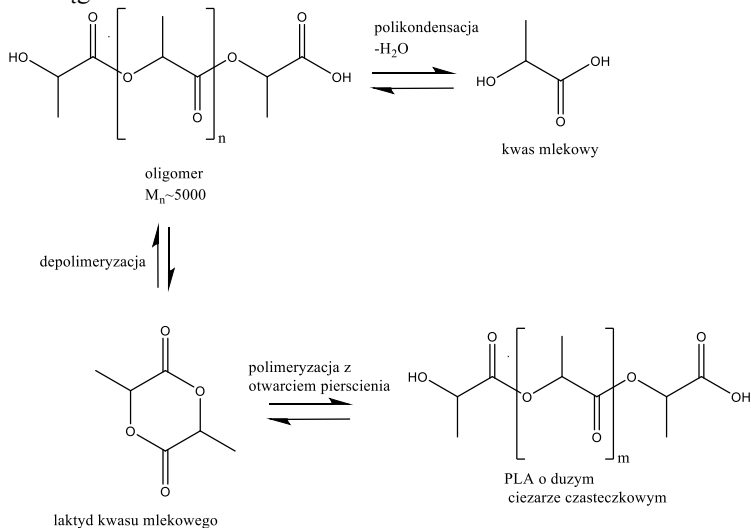
Kwas poli(mlekowy) został po raz pierwszy otrzymany w 1932 r. przez firmę DuPont (m.in. Carothers) poprzez ogrzewanie kwasu mlekowego. Autorzy otrzymując polilaktyd stosowali bardzo niskie ciśnienie (Holten 1971).

Wyróżnia się dwie metody otrzymywania kwasu poli(mlekowego). Pierwszy sposób otrzymywania polilaktidu jest procesem jednoetapowym i polega na polikondensacji kwasu mlekowego. Natomiast druga metoda syntezy PLA jest procesem złożonym. Składa się z dwóch etapów. W pierwszym etapie otrzymuje się laktyd z kwasu mlekowego (Duda i Penczek 2003), a drugi etap tej metody polega na polimeryzacji otrzymanego laktidu. Otrzymany tymi dwiema metodami kwas poli(mlekowy) różni się właściwościami oraz budową. PLA otrzymany pierwszą metodą (jednoetapową) charakteryzuje się stosunkowo niedużym ciężarem cząsteczkowym wynoszącym od 10 000 do 20 000. Materiał ten posiada gorsze właściwości mechaniczne w porównaniu z PLA otrzymywanym metodą dwuetapową. Na rysunku poniżej (Rys. 5) przedstawiono schemat otrzymywania kwasu poli(mlekowego).

Kwas mlekowy wykorzystywany do syntezy PLA można otrzymać poprzez fermentację cukrów. W procesie tym stosuje się głównie sacharozę występującą w buraku cukrowym lub w trzcinie cukrowej, glukozę, dekstrozę, której głównym źródłem jest skrobia ziemniaczana lub kukurydziana, maltozę oraz laktozę pozyskiwaną z serwetki. Jest to proces złożony i składa się z trzech etapów. W pierwszym etapie, w wyniku asymilacji wody oraz CO<sub>2</sub> zachodzi proces fotosyntezy. W drugim etapie zachodzi hydroliza pod wpływem enzymów, a trzeci etap to fermentacja (Vink i in. 2003).

Ze względu na obecność asymetrycznego atomu węgla w cząsteczce kwasu mlekowego możliwe jest otrzymanie enancjomerów poli(kwasu mlekowego) o różnych właściwościach.

Produktami polikondensacji kwasu mlekowego mogą być: L-polikwas, D-polikwas, D,L-polikwas lub mieszanina L- oraz D-polikwasów (Duda i Penczek 2003). Związki te mogą różnić się stopniem krystaliczności, temperaturą wtrzyfikacji, temperaturą topnienia, skręcalnością właściwą oraz wytrzymałością na rozciąganie.

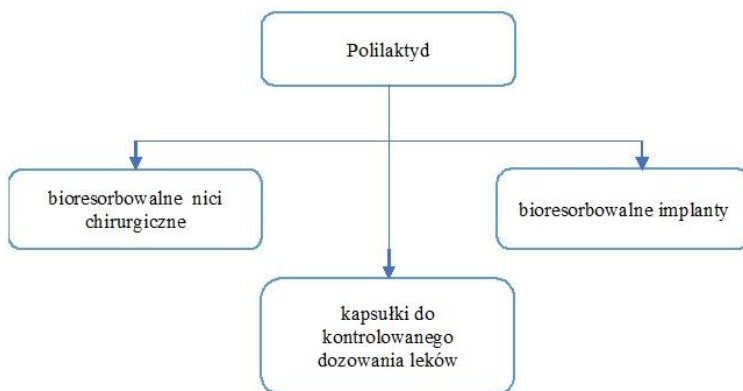


**Rys. 5.** Schemat otrzymywania kwasu poli(mlekowego) (Duda i Penczek 2003).

### 3.3 Zastosowania kwasu poli(mlekowego) PLA

Kwas poli(mlekowy) jest szeroko wykorzystywany w przemyśle tworzyw sztucznych do wyrobu różnych materiałów opakowaniowych do żywności, folii do termoformowania, folii orientowanych (jako przykład należy podać folię BOPLA firmy Treofan), toreb odpadowych, folii stosowanych w ogrodnictwie, produktów jednorazowego użytku, w tym kubków, talerzy, sztućców, tacek oraz butelek. Głównymi wytwórcami folii z kwasu poli(mlekowego) są następujące firmy: Neste Oy (folia PLA/PLLA), Mitsubishi (Ecoloj) oraz Treofan (Biophan) (Jakuciewicz 2006).

PLA znajduje zastosowanie w medycynie do wyrobu różnych materiałów medycznych, np. masek chirurgicznych, odzieży, opatrunków, chusteczek higienicznych, kompresów, pieluch oraz wacików kosmetycznych. Kwas poli(mlekowy) wykorzystuje się w roli nośnika leków, jest on także chętnie wykorzystywany w inżynierii tkankowej. Główne zastosowania kwasu poli(mlekowego) w medycynie przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 6).

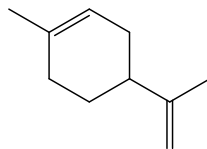


**Rys. 6.** Przykłady zastosowań PLA w medycynie (Słomkowski i in. 2002).

Innym przykładem materiałów, które otrzymuje się z kwasu poli(mlekowego), są opony wyprodukowane przez firmę Goodyear. Z PLA otrzymuje się rolki, które wykorzystuje się w fotografii oraz podpórki stosowane do piłek golfowych (Vink i in. 2003; Słomkowski i in. 2002).

### 3.4 Właściwości i zastosowania limonenu

Jednym z najczęściej występujących w przyrodzie monoterpenu jednopierścieniowych jest limonen (4-izopropenylo-1-metylocykloheksen). Wzór strukturalny tego związku przedstawiono na rysunku poniżej (Rys.7).



(1-metylo-4-(1-metyloetylo)cykloheksan)

**Rys. 7.** Wzór strukturalny limonenu (Sun 2007).

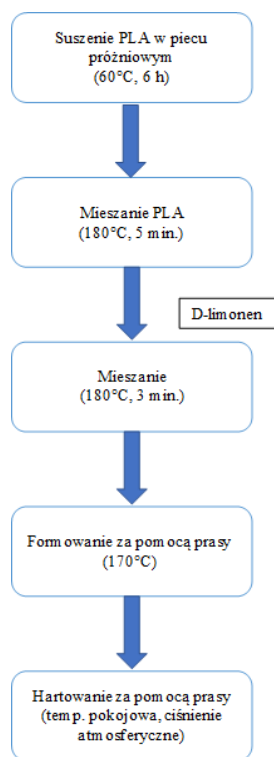
Jest to bezbarwna ciecz o charakterystycznym, przyjemnym cytrusowym zapachu. D-limonen jest głównym składnikiem wielu olejków cytrusowych, takich jak: pomarańczowy, cytrynowy, mandarynkowy, limonkowy i grejpfrutowy. Ze względu na przyjemny, cytrusowy zapach, D-limonen jest szeroko stosowany jako dodatek smakowy i zapachowy w perfumach, mydłach, produktach spożywczych, takich jak: soki owocowe, napoje bezalkoholowe, ciasta, lody, puddingi oraz guma do żucia. Typowe stężenie D-limonenu w soku pomarańczowym, lodach, słodyczach i gumie do żucia wynosi odpowiednio 100 ppm, 68 ppm, 49 ppm i 2,300 ppm (Sun 2007).

Olbrzymi potencjał limonenu tkwi w jego właściwościach przeciwbakteryjnych (Espina i in. 2013; Aggarwal i in. 2002) oraz przeciwgrzybiczych (Aggarwal i in. 2002). Limonen jest aktywny wobec takich bakterii jak: *Escherichia coli* oraz *Streptococcus mutans*, które są związane z pojawieniem się próchnicy zębów u ludzi (Espina i in. 2013; Aggarwal i in. 2002). Limonen efektywnie zastosowano przeciwko *Microsporium gypseum*, który wywołuje grzybicę u ludzi. Monoterpen ten hamuje namnażanie się kropidlaka czarnego (*Aspergillus Niger*) (Aggarwal i in. 2002). Limonen posiada właściwości przeciwnowotworowe, które wykazano w badaniach na zwierzętach. Związek ten hamował rozwój raka sutka gryzoni. Inne badania na zwierzętach wykazały, że limonen hamuje rozwój raka wątroby, żołądka oraz gruczolaka płuc (Sun 2007). Dobrze znane są właściwości lecznicze limonenu umożliwiające wykorzystanie go w medycynie. Związek ten jest pośrednio stosowany w leczeniu chorób reumatoidalnych, ponieważ wspomaga wchłanianie indometacyny (Okabe i in. 1989; Turek, Łodyga-Chruścińska 2008). Limonen jest chętnie wykorzystywany w leczeniu zgagi oraz refluksu żołądkowo-przełykowego (Wilkins 2002).

### 3.5 Otrzymywanie polimerów na bazie D-limonenu oraz kwasu poli(mlekowego)

Arietta i współpracownicy opisali proces otrzymywania polimerów na bazie D-limonenu oraz kwasu poli(mlekowego). Otrzymane polimery znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym jako folie do opakowania żywności. Do otrzymania polimerów wykorzystano granulaty kwasu poli(mlekowego) firmy NatureWorks LLC (USA). Zastosowano PLA 4032D o masie cząsteczkowej wynoszącej  $M_n = 217,000$  Da w ilości 2% mas. Do badań zastosowano D-limonen o masie molowej równej 136,24 g/mol firmy Acros Organic (USA) (Arietta i in. 2013).

Kluczowym etapem otrzymywania folii było dodanie cennego monomeru D-limonenu do matrycy PLA. Ze względu na higroskopijność kwasu poli(mlekowego) pierwszym etapem tej metody było wysuszenie granulki PLA w piecu próżniowym w temperaturze 60°C przez 6 h. Następnie PLA mieszano w temperaturze 180°C przez 5 minut za pomocą mieszalnika Haake Poly-lab firmy Thermo Fischer Scientific Walham (USA) z intensywnością mieszania 50 obr/min. Następnie do PLA dodano D-limonen w ilościach 15% mas. lub 20% mas. Po dodaniu D-limonenu mieszaninę mieszano jeszcze przez 3 minuty. Próbkę oznaczono jako PLA, PLA-Lim15 i PLA-Lim20. Otrzymane materiały były następnie formowane za pomocą prasy (Mini C 3850, Caver, Inc. USA) w temperaturze 170°C. Materiał utrzymywano między płytami pod ciśnieniem atmosferycznym przez 5 min do momentu stopienia, a następnie poddawano następującym cyklom ciśnieniowym: 3 MPa przez 1 min, 5 MPa przez 1 min i 10 MPa przez 3 min, w celu eliminacji pęcherzyków powietrza. Próbkę folii były następnie hartowane w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem atmosferycznym (Arietta i in. 2013). Uproszczony schemat blokowy otrzymywania folii z wykorzystaniem D-limonenu oraz kwasu poli(mlekowego) przedstawiono poniżej (Rys. 8).



**Rys. 8.** Uproszczony schemat blokowy otrzymywania folii z D-limonenu i kwasu (poli mlekowego) (Arietta i in. 2013).

Fortunati i współpracownicy opisali proces otrzymywania folii z wykorzystaniem limonenu, kwasu poli(mlekowego) oraz celulozy. Do badań zastosowano PLA 3051 D o ciężarze właściwym wynoszącym  $1,25 \text{ g/cm}^3$  firmy Nature Works (USA). D-limonen firmy Acros Organic (USA) został dodany do matrycy polimerowej jako plastyfikator. Jako źródło celulozy wykorzystano *Phormium tenax* (tęgosz mocny, roślina pochodząca z Nowej Zelandii). Głównym składnikiem tej rośliny jest celuloza, a jej zawartość wynosi 55-65% mas. W *Phormium tenax* zwarte są również inne składniki, które występują w mniejszych ilościach, takie jak: hemiceluloza oraz lignina. Pozostałe składniki to woski i oleje. Inne źródła podają, że zawartość celulozy w *Phormium tenax* jest większa i wynosi od 45% do 72%, w zależności od odmiany (Fortunati i in. 2014).

Granulki PLA, stosowane do otrzymania folii, początkowo suszono w piecu próżniowym w temperaturze  $98^\circ\text{C}$  przez 3 h. Następnie do PLA dodano D-limonen i wcześniej otrzymane nanokryształy celulozy o odpowiednich ilościach (Tab. 1) (Fortunati i in. 2014).

**Tab. 1.** Zestawienie ilości surowców wykorzystanych do otrzymania folii (Fortunati i in. 2014).

| Nazwa próbki            | Ilość PLA<br>(% mas.) | Ilość NC <sup>x</sup><br>(% mas.) | Ilość limonenu<br>(% mas.) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| PLA                     | 100                   | -                                 | -                          |
| PLA_15 Lim*             | 85                    | -                                 | 15                         |
| PLA_20 Lim*             | 80                    | -                                 | 20                         |
| PLA_25 Lim*             | 75                    | -                                 | 25                         |
| PLA_1CNCph**            | 99                    | 1                                 | -                          |
| PLA_3CNCph**            | 97                    | 3                                 | -                          |
| PLA_20Lim_1CNC<br>ph*** | 79                    | 1                                 | 20                         |
| PLA_20Lim_3CNC<br>ph*** | 77                    | 3                                 | 20                         |

<sup>x</sup>NC- nanokryształy celulozy, \*limonen dodano po 3 min. mieszania PLA, \*\* NC dodano po 4 min. mieszania PLA, \*\*\*limonen dodano po 3 min. mieszania PLA, NC dodano po 1 min. mieszania limonenu z PLA.

Następnie mieszaninę mieszano w temperaturze od 180°C do 210°C przez 6 min. Biokompozyty wytworzono za pomocą ekstrudera dwuślimakowego z prędkością obrotową ślimaka 150 obr/min. Uzyskano folie o grubości 0,05 mm (Fortunati i in. 2014).

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

Folie otrzymane z kwasu (poli mlekowego) oraz D-limonenu cieszą się coraz większym zainteresowaniem wśród badaczy ze względu na ich biodegradowalność i biokompatybilność w kontaktach z żywnością. Folie te posiadają dobre właściwości mechaniczne oraz doskonałą przejrzystość. Ogromną zaletą jest fakt, że folie te otrzymywane są na bazie stosunkowo taniego i łatwo dostępnego limonenu oraz kwasu poli(mlekowego), który wytwarza się z zasobów odnawialnych (np. skrobi kukurydzianej, czy trzciny cukrowej).

#### **5. Literatura**

- Aggarwal KK, Khanuja SPS, Ahmad A, Kumar TRS, Gupta VK (2002) Antimicrobial activity profiles of the two enantiomers of limonene and carvone isolated from the oils of *Mentha spicata* and *Anethum sowa*. *Flavour Frag. J* 17: 59-63.
- Arrieta MP, López J, Ferrándiz S, Peltzer MA (2013) Characterization of PLA-limonene blends for food packaging applications. *Polymer Testing* 32 (4): 760-768.
- Doi Y, Steinbuechel A, Chen GQ (2002) *Biopolymers, Polyesters III - Applications and Commercial Products* (Vol. 4). Weinheim:: Wiley-Vch.
- Duda A, Penczek S (2003) Polilaktyd [poli (kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania. *Polimery* 48(1): 16-27.
- Espina L, Gelaw TK, de Lamo-Castellví S, Pagán R, García-Gonzalo D (2013) Mechanism of bacterial inactivation by (+)-limonene and its potential use in food preservation combined processes. *PloS one* 8(2): e56769.
- Fortunati E, Luzi F, Puglia D, Dominici F, Santulli C, Kenny JM, Torre L (2014) Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Phormium tenax* leaves. *European Polymer Journal* 56:77-91.
- Garlotta D (2001) A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment* 9(2): 63-84.
- Hartmann MH, Kaplan D (1998) *Biopolymers from renewable resources*. Kaplan, DL, Ed, 367: 629-638.
- Holten CH (1971) *Lactic acid. Properties and chemistry of lactic acid and derivatives*. Weinheim/Bergstr., W. Germany, Verlag Chemie GmbH.
- Kaczmarek H, Bajer K (2006) *Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych*. *Polimery*, 51(10).
- Jakućewicz S (2006) Folie degradowalne i biodegradowalne. *Opakowanie* 51(02): 36-39.
- Okabe H, Takayama K, Ogura A, Nagai T (1989) Effect of limonene and related compounds on the percutaneous absorption of indomethacin. *Drug design and delivery*, 4(4): 313-321.
- Orłowska M (2016) *Badanie składu jakościowego i ilościowego wybranych gatunków tymianku oraz ich właściwości biologicznych*.
- Patel M, Crank M, Dornberg V, Hermann B, Roes L, Huesing B, Recchia E (2006) *Medium and long-term opportunities and risk of the biotechnological production of bulk chemicals from renewable resources-The potential of white biotechnology*. Utrecht University, Department of Science, Technology and Society (STS)/Copernicus Institute.
- Pieńkowska E (2006) *Polimery* 51: 836.
- Słomkowski S, Sosnowski S, Gadzinowski M (2002) Dispersion polymerization of dilactide and epsilon-caprolactone. *Polimery* 47(7-8): 485-490.
- Turek M, Łodyga-Chruścińska E (2008) *Zastosowanie w medycynie pochodnych indolu i jego kompleksów z biometalami*.

- Vink ET, Rabago KR, Glassner DA, Gruber PR (2003) Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and stability* 80(3): 403-419.
- Wilkins J (2002) Method for treating gastrointestinal disorder. US patent 642045.
- Żakowska H (2003) Materiały opakowaniowe nowej generacji przydatne do kompostowania, XXXVIII Rynek Tworzyw: 2.
- Żakowska H (2006) Polilaktyd-universalny biodegradowalny polimer do produkcji opakowań. *Chemical Review* (7): 54.



## **12. Otrzymywanie mikroksułek na bazie chitozanu oraz olejku pomarańczowego**

Preparation of microcapsules based on chitosan and limonene oil

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: celuloza, olejek eteryczny, limonen, mikroksułkowanie

### **Streszczenie**

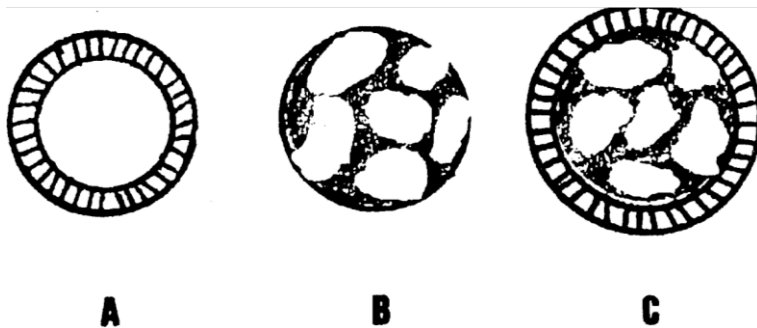
Artykuł jest pracą przeglądową, w której opisano otrzymywanie mikroksułek na bazie chitozanu oraz olejku pomarańczowego z wykorzystaniem Lutensolu jako środka powierzchniowo czynnego. Mikroksułki otrzymano metodą koacerwacji z zastosowaniem NaOH w różnych ilościach: 0,50% mas.; 1% mas. oraz 1,45% mas. Otrzymane mikroksułki znajdują zastosowanie w przemyśle włókienniczym jako środki odstraszające owady. W pierwszej części pracy przedstawiono metody mikroksułkowania, przy czym szerzej opisano metodę koacerwacji. Druga część pracy stanowi opis właściwości, otrzymywania i zastosowania chitozanu. W pracy przedstawiono właściwości, skład i zastosowania olejku pomarańczowego. Duży nacisk został położony na opis działania leczniczego tego związku. Artykuł zakończono krótkim podsumowaniem i wnioskami.

### **1. Wstęp**

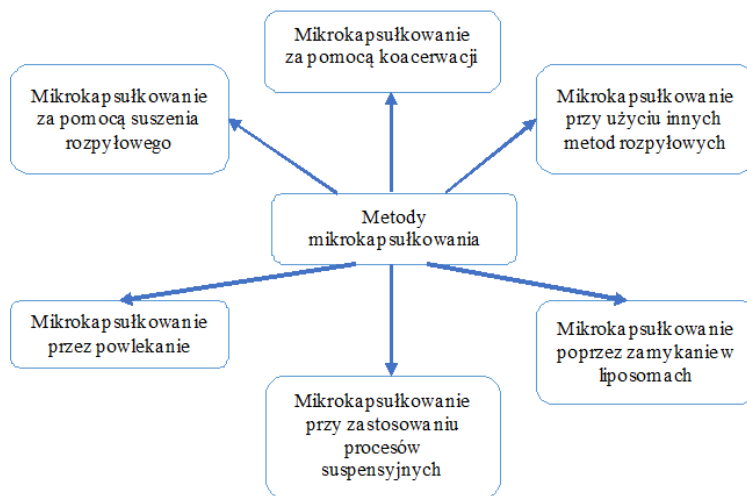
Proces ksułkowania polega na tworzeniu ścianki wokół rdzenia lub jądra materiału ksułkowanego. W ten sposób substancja ksułkowana zostaje ulokowana w powstałej strukturze. Jednym z najczęstszych i najbardziej popularnych sposobów w jaki odbywa się ksułkowanie jest proces pokrycia cienkim filmem tworzywa sztucznego i dotyczy pojedynczej ksułki lub zamknięcia substancji w matrycy tworzywa sztucznego poprzez okluzję lub adsorpcję, wówczas mowa o skupiskach ksułek. Na rysunku poniżej (Rys. 1) przedstawiono przykłady mikroksułek. Rysunek 1 A (Rys. 1 A) przedstawia pojedynczą mikroksułkę, na rysunku 1 B (Rys. 1 B) przedstawiono rdzeń zamknięty w matrycy polimeru, a na rysunku 1 C (Rys. 1 C) przedstawiono matrycę z rdzeniem ksułkowaną w innym tworzywie sztucznym. Proces mikroksułkowania dotyczy ksułek, których rozmiar jest mniejszy, w porównaniu do ksułek stosowanych w procesie ksułkowania i wynosi od 500  $\mu\text{r}$ . Mikroksułki te są chętnie wykorzystywane w przemyśle spożywczym, włókienniczym, papierniczym, perfumeryjnym, w fotografii oraz w rolnictwie. W przemyśle spożywczym proces ksułkowania jest wykorzystywany do utrzymania dłużej trwałości składników spożywczych. Zapobiega to rozkładowi nietrwałych składników żywności pod wpływem światła, wilgoci lub tlenu. Mikroksułkowanie pozwala na ochronę substancji czynnej przed jej ubytkiem spowodowanym odparowaniem oraz przed zakażeniem mikroorganizmami. Proces ten pozwala na pozbywanie się nieprzyjemnych zapachów oraz smaków (Korus i in. 1997).

Jako przykłady najczęściej stosowanych materiałów wykorzystywanych do utworzenia mikroksułek należy wymienić: skrobię, skrobię modyfikowaną, żelatynę, gumę arabską, pektyny, alginiany, cyklodekstryny, kazeinę, karagen oraz białko sojowe. Istnieje kilka metod mikroksułkowania substancji aktywnych, a najważniejsze z nich przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 2) (Korus i in. 1997).

Do jednych z najbardziej znanych metod mikroksułkowania należą takie metody jak: mikroksułkowanie w cyklodekstrynach oraz mikroksułkowanie poprzez współksułkację (Korus i in. 1997).



Rys. 1. Przykłady mikrokapsulek (Korus i in. 1997).



Rys. 2. Metody mikrokapsułkowania (Korus i in. 1997).

## 2. Opis zagadnienia

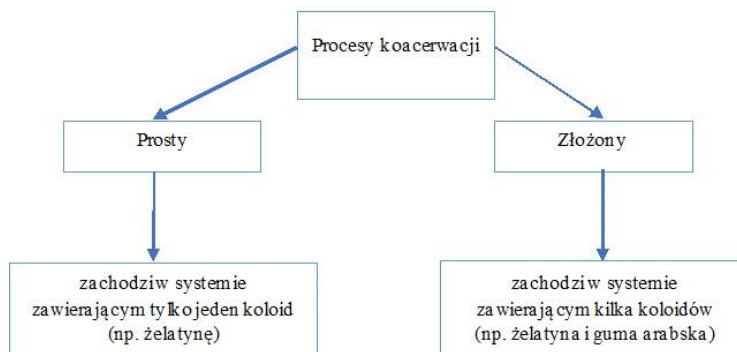
### 2.1 Proces koacerwacji

Mikrokapsułkowanie za pomocą koacerwacji (inaczej rozdział fazowy) polega na rozdzieleniu ciekłej fazy substancji powlekającej z roztworu i ulokowaniu w niej cząsteczki substancji rdzenia. Wyróżnia się dwa procesy koacerwacji, które przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 3) (Korus i in. 1997).

Jednym z przykładów koacerwacji jest proces kapsułkowania olejków eterycznych, takich jak: olejek miętowy, cytrynowy, mandarynkowy, czy pomarańczowy. Pierwszym etapem procesu kapsułkowania olejków eterycznych jest jego zemulgowanie 10% wodnym roztworem żelatyny (temperatura 40°C). Kolejnym etapem jest dodanie 20% roztworu siarczanu sodu. Otrzymaną dyspersję miesza się i ochładza do temperatury poniżej temperatury żelowania (36-38°C). Po ochłodzeniu można zaobserwować zwiększenie grubości otoczki. Następnie otoczkę poddaje się całkowitemu żelowaniu. W tym celu obniża się temperaturę otrzymanej otoczki do 3-7°C na 40-60 minut oraz dodaje się 20% roztworu taniny, następuje wówczas twerdnienie otoczki. Końcowym etapem tej metody jest przemywanie kapsulek wodą, odsączenie i suszenie. Wykazano, że kapsułki te nie tracą swoich właściwości przez dwa lata i należy przechowywać je w pojemnikach wykonanych ze szkła (Korus i in. 1997).

Mikrokapsułkowanie za pomocą koacerwacji pozwala na otrzymanie mikrokapsulek o zawartości około 80% olejków eterycznych. Materiały te charakteryzują się stosunkowo małą porowatością i słabą rozpuszczalnością w zimnej wodzie. Jako przykłady materiałów okrywających,

które wykorzystuje się w tym procesie należy wymienić również karboksymetylocelulozę, wosk, aminoplasty, szelak, alkohol poliwinylowy, etylcelulozę, hydroksypropylcelulozę oraz nitrocelulozę (Korus i in. 1997).

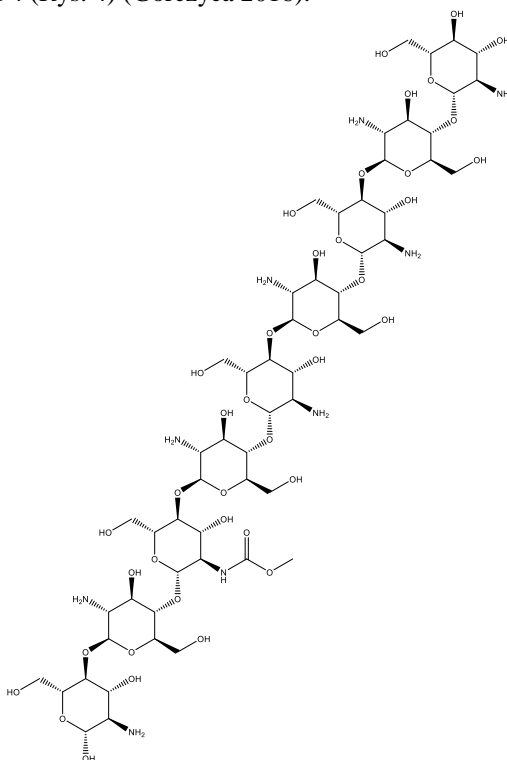


**Rys. 3.** Procesy koacerwacji (Korus i in. 1997).

### 3. Przegląd literatury

#### 3.1 Chitozan – otrzymanie, zastosowania

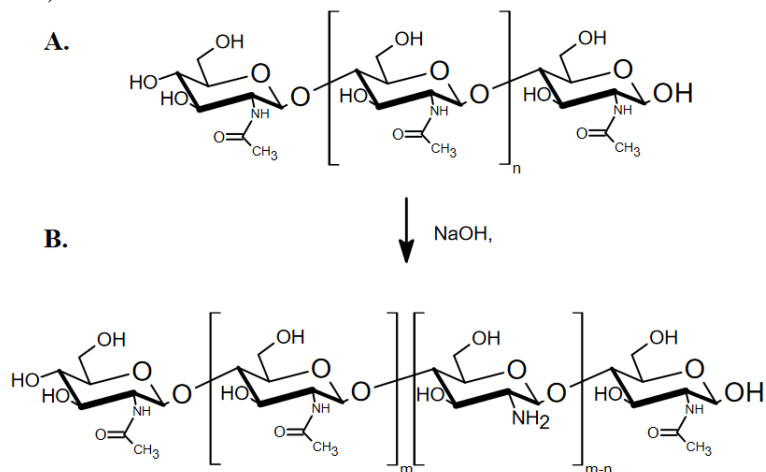
Jednym z polimerów naturalnych jest chitozan. Nomenklatura systematyczna chitozanu zgodna z IUPAC jest następująca: poli(2-deoksy-2-aminoglukozą), a wzór strukturalny tego związku przedstawiono na rysunku 4 (Rys. 4) (Gorczyca 2016).



**Rys. 4.** Wzór strukturalny chitozanu.

Związek ten otrzymywany jest z chityny, z której zbudowany jest szkielet skorupiaków oraz owadów. Chityna stanowi również budulec ściany komórkowej grzybów. Chitozan otrzymywany jest

w wyniku procesu N-deacetylacji chityny. Jednym z etapów tego procesu jest rozszczepienie grupy amidowej umieszczonej na węglu 2 N-acetylo-D-glukozaminy. Proces ten pozwala na wytworzenie wolnej grupy aminowej. Na rysunku poniżej przedstawiono schemat otrzymywania chitozanu (Rys. 5) (Gorczyca 2016).



Rys. 5. Schemat otrzymywania chitozanu (Gorczyca 2016).

Chitozan jest materiałem polimerowym, który charakteryzuje się zróżnicowaną masą cząsteczkową oraz niejednorodnym stopniem deacetylacji. Jego masa cząsteczkowa mieści się w zakresie od 10 do 1000 kDa, a stopień deacetylacji wynosi od 70 do 95% (Gorczyca G 2016).

Chitozan jest chętnie wykorzystywany w wielu dziedzinach nauk technicznych, na przykład w inżynierii tkankowej. Związek ten może być na przykład stosowany jako nośnik leków. Chitozan znalazł zastosowanie w otrzymywaniu suplementów diety oraz kosmetyków. Jest on stosowany w produkcji płukanek, które posiadają właściwości przeciwdrobnoustrojowe i są przeznaczone do ustnego stosowania. Chitozan jest chętnie wykorzystywany w ochronie środowiska, na przykład do procesów związanych z oczyszczaniem ścieków. Polymer ten jest biodegradowalny oraz biokompatybilny. Chitozan nie posiada właściwości antygenowych i nie jest toksyczny. Związek ten posiada dwie grupy funkcyjne, takie jak: hydroksylowa oraz aminowa, które pozwalają na jego modyfikację, zarówno chemiczną, jak i enzymatyczną. Różnorodne modyfikacje chitozanu prowadzą do tworzenia systemów zahamowania i uwalniania związków terapeutycznych. W wyniku modyfikacji chitozanu powstają jego pochodne, które rozpuszczają się w wodzie (Gorczyca 2016).

Chitozan charakteryzuje trwała struktura krystaliczna, która powoduje, że związek ten nie rozpuszcza się w wodzie, w roztworach, których pH ma wartość powyżej 7 oraz w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Związek ten jest rozpuszczalny w wodnych roztworach kwasów. Jako przykłady takich kwasów należy wymienić: kwas octowy, mlekowy, cytrynowy, solny oraz mrówkowy. Przy czym najczęściej stosowane są roztwory kwasu octowego. Jednak ważne jest obniżenie pH tego roztworu poniżej 6,2. Zastosowanie wyżej wymienionych roztworów kwasów pozwala na otrzymanie biomateriałów na bazie chitozanu (Rys. 6) (Gorczyca 2016).



Rys. 6. Przykłady biomateriałów na bazie chitozanu (Gorczyca 2016).

Ze względu na obniżoną biokompatybilność i drażniące działanie kwasów, materiały te nie mogą być wykorzystane w medycynie oraz w przemyśle kosmetycznym. Doprowadziło to do rozwoju

badań mających na celu usunięcie wyżej wymienionych kwasów. Jednym ze sposobów jest wypłukiwanie kwasów wodnymi lub etanowymi roztworami, a następnie suszenie. Proponowane są różne sposoby na pominięcie tego etapu, a jednym z nich jest otrzymanie cząsteczek chitozanu, które rozpuszczają się w wodzie, na przykład cząsteczki otrzymane w wyniku modyfikacji enzymatycznej, chemicznej lub poprzez fragmentowanie łańcucha. Innym sposobem zaproponowanym przez Struszczyka jest otrzymywanie chitozanu mikrokrystalicznego [Struszczyka 1987]. Jednym z etapów tej metody jest agregacja makrocząsteczek z wodnych roztworów kwasów organicznych z wykorzystaniem różnych procesów chemicznych. Do procesów tych należą: wytrącenie, zobojętnianie oraz koagulacja. Prace te, wykonywane między innymi w Instytucie Biopolimerów i Włókien Chemicznych, pozwoliły na szerokie wykorzystanie tego polimeru do produkcji materiałów, z których wykonuje się opatrunki, do produkcji nawozów płynnych oraz do impregnacji różnych tkanin, w tym włókien wykonanych z wiskozy (Gorczyca 2016).

### 3.2 Olejek pomarańczowy – właściwości, skład, zastosowania

Owoce pomarańczy składają się z egzokarpu, mezokarpu oraz endokarpu. Zewnętrzna część owocu pomarańczy nazywana jest egzokarpem. Zawiera ona olejek pomarańczowy, który można pozyskać poprzez wyłaczanie lub metodą destylacji z parą wodną. Olejek z pomarańczy charakteryzuje się przyjemnym, słodkim zapachem. Ma on barwę żółtą lub lekko brunatną i posiada szereg właściwości, które, podobnie jak skład różnią się w zależności od metody pozyskiwania oraz miejsca, z którego pochodzi owoc. Głównym składnikiem olejku pomarańczowego jest limonen. W olejku związek ten występuje w ilości od 70 do 90%. Poza limonenem w skład tego olejku wchodzi inne związki, takie jak: linalol,  $\beta$ -tujon, terpineol,  $\alpha$ -pinen, cytronellal,  $\beta$ -myrcen, flawonoidy,  $\beta$ -cymen, kumaryny, saponiny, aldehyd n-dodecyłowy oraz taniny. Olejek pomarańczowy jest chętnie wykorzystywany w przemyśle spożywczym jako dodatek do ciast, likierów, napojów, deserów, soków oraz słodczy. Olejek z pomarańczy znalazł zastosowanie w przemyśle kosmetyczno-perfumeryjnym jako dodatek do szamponów, płynów do kąpieli, kremów, mydeł, odżywek oraz balsamów. Jest on także stosowany do otrzymywania środków czystości. Olejek ten ze względu na przyjemny smak i zapach jest dodawany do leków, szczególnie dla dzieci. Dobrze znane są właściwości lecznicze tego olejku (Rys. 7) (Kędzia i in. 2011).



**Rys. 7.** Przykłady działania leczniczego limonenu (Kędzia i in. 2011).

Olejek ten jest chętnie stosowany w leczeniu depresji, ponieważ działa uspokajająco. Ułatwia on zasypianie. Jest on chętnie stosowany w nawilżaczach powietrza. Ze względu na właściwości antyseptyczne olejek ten jest szeroko stosowany w leczeniu chorób jamy ustnej oraz różnych chorób dróg oddechowych. Jako przykłady zastosowania tego olejku należy wymienić inhalacje oraz łagodzenie nerwobólów. Olejek pomarańczowy posiada właściwości przeciwbakteryjne, jest on aktywny wobec bakterii Gram-ujemnych, w tym *Escherichia coli*, *Campylobacter jejuni*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Arcanobacter butzler*, *Proteus vulgaris*, *Klebsiella pneumoniae* oraz Gram-dodatnich, takich jak: *Bacillus cereus*, *Corynebacterium spp.*, *B. subtilis*, *Listeria monocytogenes* oraz *Staphylococcus aureus* (Kędzia i in. 2011).

### 3.3 Otrzymywanie mikrokapsulek na bazie chitozanu i olejku pomarańczowego

Souza i współpracownicy opisali proces otrzymywania mikrokapsulek na bazie chitozanu oraz olejku pomarańczowego. Otrzymane mikrokapsułki znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle włókienniczym jako środki odstraszające owady. Do otrzymania mikrokapsulek

wykorzystano chitozan (ChitoClear hq95-43000) firmy Primex (Islandia) oraz Lutensol ON 30 (BASF) jako środek powierzchniowo czynny (Souza i in. 2014).

Pierwszym etapem metody otrzymywania mikrokapsulek było dodanie 2 ml olejku pomarańczowego do 20 ml roztworu zawierającego 0,5% mas. chitozanu i 0,5% mas surfaktantu. Roztwór ten mieszano przez 10 minut z intensywnością 700 obr/min. Następnie emulsję zawierającą olejek eteryczny wkraplano do trzech różnych roztworów o objętości 100 ml zawierających 0,5; 1 i 1,45% mas. NaOH (0,12, 0,25, 0,36 M) i mieszano przez 30 minut z intensywnością 100 obr/min. Następnie roztwór przefiltrowano, przemyto trzykrotnie wodą destylowaną i suszono w temperaturze 30°C przez 15 godzin w celu odparowania pozostałej wody z powierzchni (Souza i in. 2014).

### 3.4 Impregnacja powierzchni celulozy mikrokapsułkami

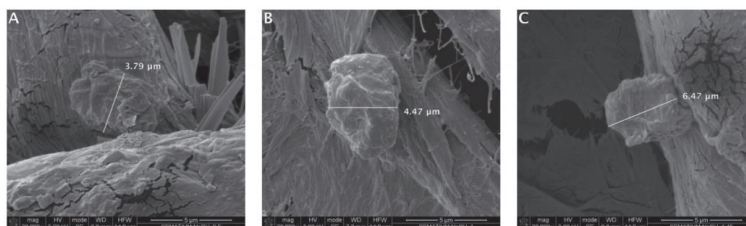
Otrzymane mikrokapsułki nanoszono na celulozę. W tym celu użyto 100% bielonej włókniny celulozowej. Próbkę poddano wstępnemu praniu w roztworze 1% niejonowego detergentu w temperaturze 30°C przez 30 min, a następnie płukano wodą przez kolejne 15 min. Mikrokapsułki nanoszono na włókninę celulozową w skali laboratoryjnej, odtwarzając warunki aplikacji przemysłowej. Tkaninę napawano z prędkością 2,5 m min<sup>-1</sup> pod ciśnieniem 4 barów w celu usunięcia nadmiaru roztworu. Po napawaniu tkaninę suszono na powietrzu, a następnie płukano wodą dejonizowaną i ponownie suszono na powietrzu (Souza i in. 2014).

### 3.5 Badania kinetyki uwalniania olejku

W celu zbadania kinetyki odważono 2 ml olejku eterycznego zawierającego limonen oraz próbki mikrokapsulek wytworzonych z zastosowaniem 0,5; 1 i 1,45% wag. NaOH i umieszczono w piecu. Piec utrzymywał temperaturę 35°C (przybliżona temperatura powierzchni ludzkiego ciała) w celu oszacowania lotności olejku eterycznego. Wyniki związane z utratą masy odczytywano co 60 min przez 8 h. Następnie dane przetworzono w programie Matlab i oszacowano procentową utratę masy (Souza i in. 2014).

### 3.6 Charakterystyka otrzymanych mikrokapsulek

Obrazy SEM posłużyły do obserwacji morfologii oraz średniego rozmiaru mikrokapsulek po osadzeniu ich w tkaninie celulozowej (rys. 8) (Souza i in. 2014).

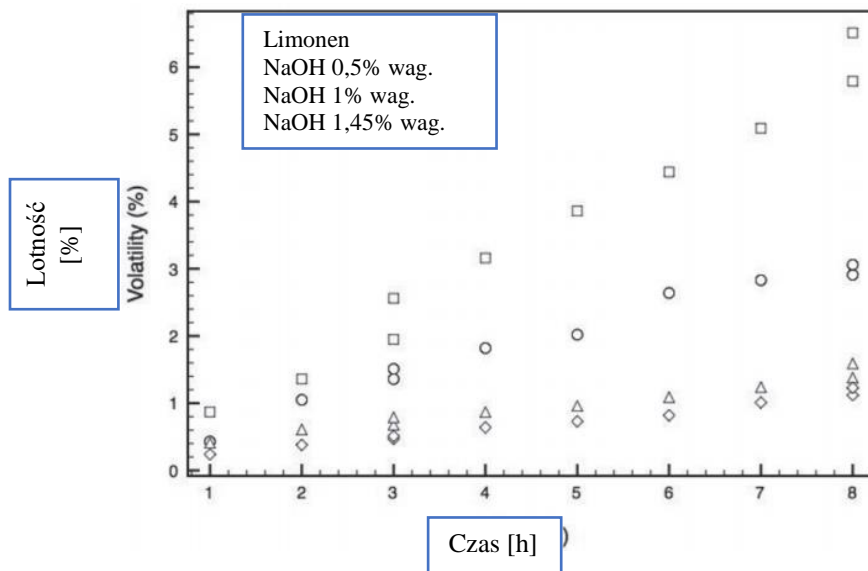


**Rys. 8.** Zdjęcia SEM materiałów z różną zawartością NaOH: A) 0,5% wag.; 1% wag.; 1,45% wag. (Souza i in. 2014).

Średni rozmiar mikrokapsulek na podstawie rozkładu objętości wynosi 10 μm. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem ilości NaOH zwiększa się również średnica mikrokapsulek w zakresie od 2 do 12 μm. Mikrokapsułki wykazywały chropowatą powierzchnię i utratę kulistego kształtu. W przypadku trzech próbek można zauważyć, że skurczyły się one z powodu utraty zamkniętego w nich olejku pomarańczowego zawierającego limonen. Widoczne jest również tworzenie się porów w ściankach chitozanu, co pozwala na kontrolowane uwalnianie zamkniętego olejku pomarańczowego zawierającego limonen. Mikrokapsułki są rozpraszane pojedynczo bez nadmiernej aglomeracji i nie widać żadnych widocznych pozostałości oleju na powierzchni mikrokapsulek (Souza i in. 2014).

Zbadano szybkość uwalniania substancji enkapsulowanej w mikrokapsułkach, na podstawie jej lotności oraz wpływu ilości NaOH. Wpływ na szybkość uwalniania miał również zastosowany chitozan, ponieważ im większe było stężenie chitozanu, tym występowała mniejsza przestrzeń

między porami. Stwierdzono, że dobrą dyspersję mikroksułek można uzyskać, gdy stężenie chitozanu jest większe niż 0,2% mas., przy czym optymalne stężenie tego polimeru wynosi 0,5% mas. Dalsze zwiększanie stężenia chitozanu nie wykazało jednak poprawy efektywności enkapsulacji (Hsieh i in. 2006). Jak widać na rysunku poniżej (Rys. 9), wyższą lotność wykazuje limonen. Można również zaobserwować, że istnieją różne wartości lotności dla mikroksułek wytworzonych przy różnych stężeniach NaOH. Zgodnie z oczekiwaniami, mikroksułki zsyntetyzowane przy użyciu 0,5% mas. NaOH wykazywały wyższą lotność zamkniętej substancji czynnej, podczas gdy mikroksułki zsyntetyzowane przy użyciu 1,45% mas. NaOH charakteryzowały się niższą szybkością uwalniania. Wyniki badań wykazały, że poprzez regulację stężenia NaOH można znacząco kontrolować szybkość uwalniania limonenu z mikroksułek chitozanowych.



Rys. 9. Zależność uwalniania olejku pomarańczowego od stężenia NaOH (Souza i in. 2014).

#### 4. Podsumowanie i wnioski

Technika mikroksułkowania za pomocą koacerwacji jest stosunkowo nową technologią, która szybko się rozwija. Stosowany w tym procesie chitozan jest nietoksyczny, biokompatybilny oraz degradowalny. Jedną z głównych cech charakterystycznych olejku pomarańczowego jest jego wysoka lotność, która pozwala na długotrwałe działanie substancji czynnej w procesie enkapsulacji.

Mikroksułkowanie jest chętnie wykorzystywane w przemyśle włókienniczym podczas produkcji tekstyliów. Mikroksułkowane olejki, które są stosowane jako dodatki do tkanin charakteryzują się przyjemnym, charakterystycznym zapachem. Mikroksułkowanie może znaleźć zastosowanie w produkcji preparatów do nawilżania skóry, urządzeń do uwalniania olejków eterycznych oraz w produkcji środków owadobójczych.

#### 5. Literatura

- Gorczyca G (2016) Otrzymywanie i charakterystyka nowych biomateriałów o aktywności przeciwdrobnoustrojowej na bazie chitozanu, kolagenu i żelatyny.
- Kędzia A, Kochańska B, Kusiak A, Kędzia A W, Wierzbowska M, Kwapisz E (2011) Aktywność olejku pomarańczowego (*Oleum Aurantii*) wobec bakterii beztlenowych. *Postępy Fitoterapii* 2: 89-93.
- Korus J, Achremowicz B, Sikora M (1997) Mikroksułkowanie substancji spożywczych. *Żywność Technologia Jakość*, 4 (1), 30-40.

- Struszczyk H (1987). Microcrystalline chitosan. I. Preparation and properties of microcrystalline chitosan. *Journal of applied polymer science*, 33(1), 177-189.
- Souza J M, Caldas A L, Tohidi S D, Molina J, Souto A P, Fangueiro R, Zille A (2014). Properties and controlled release of chitosan microencapsulated limonene oil. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 24 (6), 691-698.



## 13. Nanomateriały na bazie biowęgla

Biochar-based nanomaterials

Zięzio Magdalena

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

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

Zięzio Magdalena: magdalena.ziezio@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa kluczowe: materiały odpadowe, innowacyjne nanomateriały na bazie biowęgla, ochrona środowiska

### Streszczenie

W obecnych czasach bardzo duży nacisk kładzie się na ochronę środowiska, a co za tym idzie, również na ponowne wykorzystanie wszelkiego rodzaju produktów odpadowych. Nadmierna ilość odpadów wywiera niekorzystny wpływ na środowisko naturalne, a także na zdrowie człowieka. W związku z tym, zaczęto poszukiwać takich sposobów bezpiecznego ich zagospodarowania, aby zmniejszyć ich negatywny wpływ na otoczenie. W ostatnich latach uwaga naukowców skupia się przede wszystkim na wykorzystaniu organicznych materiałów odpadowych do produkcji biowęgla, które były znane już od wieków. Jednakże z uwagi na możliwość wykorzystania nowoczesnych metod badawczych podjęto próby poprawy właściwości fizyko-chemicznych „czystego” biowęgla. Synteza innowacyjnych nanokompozytów na bazie biowęgla pozwala uzyskać nowe materiały kompozytowe, które łączą zalety biowęgla oraz wykorzystanych nanomateriałów. Otrzymane materiały charakteryzują się znacznie lepiej rozwiniętą strukturą porowatą, większą ilością powierzchniowych grup funkcyjnych oraz łatwością separacji od roztworów wodnych. Ponadto kompozyty te cechują się unikatowymi właściwościami adsorpcyjnymi, co pozwala na wykorzystanie ich do adsorpcji zanieczyszczeń z wody i gleby.

### 1. Wstęp

Biowęgiel jest zaliczany do grupy materiałów węglowych. Otrzymuje się go w wyniku pirolizy biomasy lub odpadów organicznych w temperaturze 200-900°C w warunkach ograniczonego dostępu tlenu bądź przy jego całkowitym braku (Lehman i Joseph 2012; Tan i in. 2016). Ze względu na powszechny dostęp prekursorów z których jest wytwarzany, niski koszt produkcji oraz wyjątkowe właściwości fizyko-chemiczne, materiał ten jest wykorzystywany przede wszystkim do adsorpcji zanieczyszczeń z roztworów wodnych (Tan i in. 2015). Jednakże niemodyfikowany biowęgiel wykazuje ograniczoną zdolność do oczyszczania wody zanieczyszczonej związkami występującymi w dużych stężeniach. Ponadto materiał ten jest często otrzymywany w postaci drobnego pyłu, co znacznie utrudnia oddzielenie go od roztworu po procesie oczyszczania (Tan i in. 2016).

Intensywny rozwój tzw. „inżynierii biowęgla” stwarza szereg możliwości opracowania nowoczesnych metod mających na celu poprawę właściwości fizycznych, chemicznych oraz biologicznych biowęgla. Dzięki temu istnieje możliwość otrzymania tanich, a zarazem efektywnych produktów oraz eliminacji wad, które w znacznym stopniu ograniczają możliwości zastosowania tego materiału. Immobilizowanie nanocząstek w porowatym, aktywnym powierzchniowo i stabilnym strukturalnie biowęgla pozwala na stworzenie nowych nanokompozytów, które łączą dobrze znane zalety obu materiałów.

Wprowadzenie funkcjonalnych nanocząstek do biowęgla ma na celu rozwinięcie jego powierzchni, zwiększenie stabilności termicznej i pojemności kationowymiennej oraz poprawę zdolności adsorpcyjnych i katalitycznych (Tan i in. 2016; Wang i in. 2017).

Nanomateriały opracowane na bazie biowęgla klasyfikowane są według trzech głównych kategorii:

- a) nanokompozyty tlenek/wodortlenek metalu - biowęgiel;
- b) magnetyczne nanokompozyty biowęglowe;

c) biowęgiel pokryty funkcjonalnymi nanocząstkami.

Powyższa klasyfikacja jest oparta na rodzaju nanomateriałów użytych do modyfikacji biowęgla. Do nanomateriałów tych należą:

- a) tlenek/wodorotlenek metalu;
- b) tlenki żelaza o właściwościach magnetycznych;
- c) funkcjonalne nanocząstki np. chitozan, grafen, tlenek grafenu, nanorurki węglowe, nanokryształy ZnS, warstwowe podwójne wodorotlenki (ang. *Layered Double Hydroxides* – LDH), zerwartościowe żelazo, grafitowy azotek węgla –  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (Wang i in. 2017).

## 2. Opis zagadnienia

### 2.1 Metody syntezy nanomateriałów na bazie biowęgla

Nanokompozyty tlenek/wodorotlenek metalu – biowęgiel

Obecnie stosuje się trzy główne metody syntezy nanokompozytów tlenek/wodorotlenek metalu – biowęgiel:

- a) wzbogacenie materiału wyjściowego odpowiednimi jonami metali wykorzystując zjawisko bioakumulacji;
- b) impregnacja prekursora solą metalu;
- c) wprowadzenie nanocząstek tlenku metalu do biowęgla (Tan i in. 2016).

Pierwsza z wymienionych metod opiera się na wykorzystaniu zjawiska bioakumulacji czyli zdolności roślin do gromadzenia w swoich tkankach związków lub substancji chemicznych. Wzbogaconą w ten sposób biomasę poddaje się obróbce termicznej, która ma na celu przekształcenie nagromadzonego w niej związku w pożądaną tlenek/wodorotlenek metalu. Jony metali wprowadzane są do gleby zwykle w postaci soli azotowych i chlorkowych. Do modyfikacji biomasy najczęściej wykorzystuje się jony magnezu, żelaza, wapnia i glinu, ponieważ charakteryzują się one wysoką stabilnością oraz niską wymywalnością z gleby (Rodriguez-Narvaez i in. 2019; Usman i in. 2013; Tan i in. 2016).

Yao i współpracownicy (Yao i in. 2013) zastosowali tę metodę do otrzymania nanokompozytów Mg-biowęgiel. Innowacyjny kompozyt został wyprodukowany z tkanki pomidora wzbogaconej jonami magnezu w procesie powolnej pirolizy. Krzew pomidora hodowano na podłożu torfowym, które dwa razy w tygodniu nawadniano roztworem Hoaglanda zawierającym 25 mM magnezu. Zabieg nawadniania miał na celu zwiększenie zawartości Mg w podłożu, skąd pierwiastek ten był pobierany przez roślinę. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że otrzymane nanokompozyty wykazywały doskonałą zdolność sorpcyjną w stosunku do fosforanów z roztworów wodnych. Nanocząstki  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  i  $\text{MgO}$ , wytworzone na powierzchni biowęgla stanowiły dodatkowe miejsca adsorpcyjne dla fosforanów.

Chociaż bioakumulacja to zjawisko naturalnie występujące w środowisku, to nie jest powszechnie stosowana do syntezy nanokompozytów tlenek/wodorotlenek metalu–biowęgiel, ponieważ może spowodować zanieczyszczenie gruntów rolnych. Konsekwencją tego jest nadmierna akumulacja metali w roślinach uprawnych, w wyniku czego nie będą one mogły być przeznaczone do spożycia (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

Kolejna metoda polega na wstępnej obróbce biomasy przed procesem pirolizy odpowiednim odczynnikiem chemicznym. Do impregnacji materiału wyjściowego wykorzystywane są sole metali. Po zanurzeniu biomasy w roztworze soli, jony metali mogą przyłączać się do powierzchni prekursora lub przeniknąć do wnętrza jego struktury. Podczas pirolizy jony metali przekształcają się w tlenek lub wodorotlenek metalu natomiast zaimpregnowana biomasa staje się nanokompozytem na bazie biowęgla (Tan i in. 2016).

Do wstępnej impregnacji biomasy najczęściej wykorzystuje się  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnCl}_2$  i  $\text{ZnCl}_2$ . Podczas pirolizy na powierzchni biowęgla powstają pożądaną nanocząstki:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_x$  lub  $\text{ZnO}$  (Tan i in. 2016).

Technika ta została wykorzystana przez Zhang i Gao (Zhang i Gao 2013), którzy otrzymali nanokompozyt  $\text{AlO}(\text{OH})$  – biowęgiel w wyniku wstępnej impregnacji biomasy stosując  $\text{AlCl}_3$ .

Powstałe na powierzchni biowęgla polikrystaliczne nanostruktury  $\text{AlO}(\text{OH})$  spowodowały wzrost reaktywności oraz liczby miejsc aktywnych biokompozytu. Dzięki temu adsorpcja metali ciężkich oraz organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń z wody mogła zachodzić znacznie efektywniej. Z kolei Gan i współpracownicy (Gan i in. 2015) wykorzystali  $\text{ZnCl}_2$  do otrzymania kompozytów  $\text{ZnO}$  – biowęgiel. Zaobserwowali, że nanokompozyty cynkowo-biowęglowe spreparowane z wytlóków z trzciny cukrowej impregnowanej chlorkiem cynku charakteryzowały się znacznie lepiej rozwiniętą powierzchnią i objętością porów ( $S_{\text{BET}} = 21,28 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 0,0325 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) niż „czysty” biowęgiel ( $S_{\text{BET}} = 1,98 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 0,0037 \text{ cm}^3/\text{g}$ ).

Kompozyty na bazie biowęgla zawierające nanocząstki tlenku metalu przyłączone do matrycy biowęglowej można również otrzymać w procesie pirolizy biomasy. Do najczęściej wykorzystywanych metod syntezy tych materiałów zalicza się: metodę ewaporacji (odparowania), obróbki cieplnej, impregnację na mokro i bezpośrednią hydrolizę. W celu impregnacji materiałów stosuje się nieorganiczne sole metali. W przypadku nanokompozytów zawierających jony żelaza i magnezu, najwyższą wydajność syntezy uzyskuje się wykorzystując do modyfikacji biowęgla azotany (Tan i in. 2016).

Wstępna obróbka biomasy solą metalu i wprowadzenie nanocząstek tlenku metalu do biowęgla są stosowane znacznie częściej niż bioakumulacja, ponieważ zmniejszają one ryzyko powstania zanieczyszczeń środowiska i generują nanocząstki o bardziej jednolitym rozmiarze i strukturze krystalicznej (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

#### Magnetyczne nanokompozyty biowęglowe

Magnetyczne nanokompozyty biowęglowe są bardzo interesujące ze względu na ich właściwości aplikacyjne. Chociaż powinny zostać zakwalifikowane do kategorii „nanokompozyty tlenek/wodorotlenek metalu – biowęgiel”, to stworzono dla nich odrębną kategorię. Domieszkowanie biowęgla magnetycznymi nanocząstkami tlenku żelaza (np.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) sprawia, że otrzymany nanokompozyt zyskuje właściwości magnetyczne. Ponadto, wbudowane w strukturę lub znajdujące się na powierzchni biowęgla nanocząstki tlenku żelaza stanowią dodatkowe centra adsorpcyjne, dzięki czemu proces adsorpcji może zachodzić bardziej efektywnie. Co więcej magnetyczne nanokompozyty biowęglowe można bardzo łatwo oddzielić od roztworu wodnego poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego, co jest istotną zaletą tych materiałów (Tan i in. 2016).

Do nadania właściwości magnetycznych materiałom wykorzystywane są między innymi:

- czyste metale: Fe, Co i Ni;
- tlenki metali:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;
- ferryty:  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (gdzie M: Cu, Ni, Mn, Mg itp.);
- stopy metali: FePt, CoPt (Faraji i in. 2010).

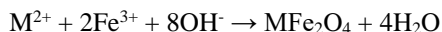
Aby wprowadzić nanocząstki o właściwościach magnetycznych do biowęgla wykorzystuje się dwie główne metody:

- wstępną obróbkę biomasy przy użyciu jonów żelaza;
- chemiczne współstrącanie tlenków żelaza na biowęglu (Reddy i Lee 2014).

Proces wstępnej obróbki biomasy jonami żelaza obejmuje impregnację biomasy jonami  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , a następnie obróbkę termiczną w różnych warunkach. Zwykle stosuje się powolną pirolizę. Oprócz pirolizy wykorzystywane są również inne alternatywne metody obróbki termicznej, np. promieniowanie mikrofalowe lub kalcynacja. Wśród wymienionych technik, bardzo obiecującą opcję stanowi zastosowanie promieniowania mikrofalowego, ze względu na bardzo krótki czas obróbki materiału (np. 10–20 minut). Z kolei kalcynacja umożliwia wprowadzenie do biowęgla np. ferrytów kobaltowych –  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  oraz nie musi być prowadzona w środowisku obojętnym, co jest dużą zaletą (Rodriguez-Narvaez i in. 2019; Tan i in. 2016).

Metoda chemicznego współstrącania jest jedną z najczęściej stosowanych technik otrzymywania nanocząstek magnetycznych (tlenków metali oraz ferrytów) z wodnych roztworów soli. Reakcja syntezy nanocząstek tlenku żelaza ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lub  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) oraz ferrytów jest prowadzona

w środowisku wodnym. Możliwy mechanizm zachodzącej reakcji przedstawia poniższe równanie (Lu i in. 2007):



gdzie M może oznaczać:  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  i  $Ni^{2+}$ .

Reakcję prowadzi się przy pH zasadowym, którego wartość wynosi pomiędzy 8 a 14 (wtedy synteza przebiega najefektywniej) oraz stosunku stechiometrycznym jonów 2:1 ( $Fe^{3+}/M^{2+}$ ) w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu lub argonu). Nanocząstki magnetytu ( $Fe_3O_4$ ) są niestabilne w warunkach otoczenia i bardzo łatwo ulegają utlenieniu w wyniku czego powstaje maghemit –  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ .

Metoda chemicznego współstrącania charakteryzuje się łatwością i prostotą. W porównaniu do innych metod (np. hydrotermalnej czy rozkładu termicznego) nie wymaga wysokiej temperatury. Czas potrzebny do syntezy nanocząstek jest również krótszy. Wykorzystywany w tej metodzie rozpuszczalnik, czyli woda, jest przyjazny dla środowiska. Reakcja zachodzi z wysoką wydajnością, jednak bardzo trudno jest kontrolować wymiar i kształt otrzymanych nanocząstek (Faraji i in. 2010; Tan i in. 2016).

Biowęgiel pokryty funkcjonalnymi nanocząstkami

Wprawdzie nie ma jednoznacznego wyjaśnienia czym jest funkcjonalna nanocząstka, jednakże można ją zdefiniować jako cząstkę mającą co najmniej jeden wymiar w skali nanometrycznej, która została przetworzona chemicznie lub fizycznie w celu nadania określonych właściwości produktowi, a których wcześniej nie wykazywał materiał wyjściowy. Zgodnie z tym założeniem każdy tlenek/wodorotlenek metalu lub nanocząstka magnetyczna, poprzez odpowiednią modyfikację, może stać się funkcjonalną nanocząstką, która zapewni określone właściwości (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

Powlekanie biowęgla funkcjonalnymi nanocząstkami stwarza możliwość otrzymania tanich kompozytów, zdolnych do usuwania szerokiej gamy zanieczyszczeń. Wprowadzenie tych nanocząstek do materiału węglowego poprawia jego właściwości fizykochemiczne (zwiększa powierzchnię, stabilność termiczną, pojemność sorpcyjną). Szczególnie kompozyty zawierające nanocząstki (np. zerowartościowe żelazo, grafitowy  $C_3N_4$ ) o właściwościach katalitycznych i utleniająco-redukujących, mogą wykazywać jednoczesną zdolność do adsorpcji i degradacji zanieczyszczeń organicznych (Rodriguez-Narvaez i in. 2019; Tan i in. 2016).

Syntezę tego typu kompozytów przeprowadza się stosując poniższe metody:

- wstępne powlekanie biomasy nanocząstkami funkcjonalnymi;
- impregnację biowęgla nanocząstkami funkcjonalnymi.

Biomasę można przekształcić w funkcjonalne nanokompozyty na bazie biowęgla stosując metodę *dip-coating* czyli metodę powlekania przez zanurzenie. W celu przygotowania roztworu funkcjonalne nanocząstki są dodawane do wody dejonizowanej. Powstałą zawiesinę homogenizuje się poprzez sonikację. Biomasa jest powlekana funkcjonalnymi nanocząstkami poprzez zanurzenie jej w przygotowanym roztworze. Następnie zmodyfikowany materiał poddaje się suszeniu oraz pirolizie (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

Obecnie prowadzone są intensywne badania mające na celu wykazanie wpływu funkcjonalnych nanocząstek na właściwości fizykochemiczne otrzymanych nanomateriałów. Na przykład wykazano, że kompozyt grafen – biowęgiel wykazuje doskonałą zdolność do adsorpcji błękitu metylenowego. Ponadto, obecność „skóry” grafenowej na powierzchni kompozytu powoduje zwiększenie jego powierzchni, stabilności termicznej oraz ilości powierzchniowych grup funkcyjnych w porównaniu do „czystego” biowęgla (Zhang i in. 2012).

Kolejna metoda polega na impregnacji biowęgla funkcjonalnymi nanocząstkami. Do syntezy innowacyjnych kompozytów najczęściej wykorzystuje się hydrożel,  $Mg/Al$  – LDH (ang. *Mg/Al based layered double hydroxide*; warstwowy podwójny wodorotlenek magnezowo-glinowy), chitozan, zerowartościowe żelazo (ZVI) oraz nanokryształy ZnS. Nanocząstki mogą zostać wbudowane w strukturę biowęgla lub pozostać na jego powierzchni. Powstałe nanokompozyty charakteryzują się

lepszymi właściwościami fizykochemicznymi niż niemodyfikowany biowęgiel, ponieważ łączą one cechy obydwu materiałów z których zostały wykonane. Jednakże wprowadzenie funkcjonalnych nanocząstek w strukturę materiału biowęglowego może również powodować problemy, ponieważ nanocząstki mogą częściowo blokować pory biowęgla (Rodriguez-Narvaez i in. 2019; Tan i in. 2016).

### 2.2 Zastosowanie nanokompozytów na bazie biowęgla Rekultywacja gleby

Innowacyjne nanokompozyty otrzymane na bazie biowęgla są powszechnie wykorzystywane do regeneracji gleby oraz poprawy jej żyzności. W porównaniu z „czystym” biowęglem materiały te wykazują lepsze właściwości fizykochemiczne, tj. posiadają większą powierzchnię i lepiej rozwiniętą strukturę porowatą. Ponadto, nanocząstki znajdujące się na powierzchni lub wbudowane w strukturę kompozytu, mogą stanowić dodatkowe centra adsorpcyjne. Dzięki temu proces adsorpcji zanieczyszczeń przebiega w sposób bardziej efektywny. Nanokompozyty wpływają na proces odbudowy gleby, ponieważ umożliwiają dyspersję, czyli rozdrobnienie agregatów (grudek) glebowych. Dodatkowo wraz ze wzrostem dyspersji polepszają się właściwości chemiczne gleby, a co za tym idzie wzrasta ilość składników pokarmowych dostępnych dla roślin (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

Interesującym zastosowaniem tych materiałów jest usuwanie zanieczyszczeń, które później można wykorzystać jako nawóz. Na przykład, fosforany ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) są usuwane z zanieczyszczonych zbiorników wodnych, a następnie razem z materiałem adsorpcyjnym rozprowadzane są na polu jako nawóz. Taki zabieg jest możliwy do przeprowadzenia, ponieważ nanokompozyty adsorbujące zanieczyszczenia produkowane są z biowęgla dodatkowo modyfikowanego nanocząstkami np. alginianu lub chitozanu, które są bezpieczne dla środowiska i nie powodują wtórnych zanieczyszczeń (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

Prowadzono również intensywne badania nad adsorpcją zanieczyszczeń organicznych z gleby. W zależności od zastosowanej metody syntezy oraz od rodzaju wprowadzonych nanocząstek w składzie chemicznym nanokompozytu zachodzą zmiany powodujące równoczesne zmiany ilości i charakteru powierzchniowych grup funkcyjnych. Zaobserwowano, że nanocząstki mogą „przyciągać” jony oraz polarne i/lub niepolarne struktury organiczne.

Nanokompozyty biowęglowe są często także często wykorzystywane jako katalizatory w zaawansowanych procesach utleniania (ang. *Advanced Oxidation Processes* – AOPs). Procesy te mają na celu wytworzenie wolnych rodników, które są przejściowymi formami chemicznymi odpowiedzialnymi za rozrywanie wiązań i degradację strukturalną zanieczyszczeń. Niektóre nanocząstki wprowadzone do biowęgla reagują z wodą, cząsteczkami tlenu lub utleniaczami (np. nadtlakiem wodoru, nadsiarczanem, peroksymonosiarczanem) powodując ich katalityczny rozkład. Podczas rozkładu katalitycznego powstają wolne rodniki, które są silnymi utleniaczami powodującymi utlenianie wielu związków organicznych niezależnie od fazy (tj. ciało stałe lub ciecz) (Rodriguez-Narvaez i in. 2019).

Wu i współpracownicy (Wu i in. 2016) zsyntetyzowali bimetaliczny nanokompozyt zawierający nanocząstki Ni/Fe w celu degradacji polibromowanych difenylesterów pochodzących z odpadów elektronicznych (e-odpadów). Śledząc proces degradacji i powstawania jonów bromkowych stwierdzili, że nanocząstki Ni/Fe są zdolne do usuwania bromowanych difenylesterów z gleby. Z kolei Dong i współpracownicy (Dong i in. 2018) zastosowali magnetyczne kompozyty biowęglowe –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – biowęgiel do rekultywacji rzecznych osadów ujściowych zanieczyszczonych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA). Główną rolę wprowadzonych nanocząstek żelaza była kataliza rozkładu nadsiarczanu sodu w wyniku czego powstały wolne rodniki siarczanowe ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), które powodowały proces utleniania i były zdolne do usuwania zanieczyszczeń organicznych. Do katalizy nadsiarczanu częściej wykorzystuje się tlenki żelaza, ponieważ są one bardziej skutecznymi i stabilnymi katalizatorami w porównaniu do rozpuszczalnych jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Na podstawie przeprowadzonych badań naukowcy stwierdzili, że magnetyczny kompozyt biowęglowy skuteczniej usuwa WWA o większej masie cząsteczkowej (związki zawierające cztery lub więcej pierścieni w strukturze) niż WWA o mniejszej masie cząsteczkowej (z dwoma lub trzema pierścieniami). Zasugerowali, że WWA o większej masie cząsteczkowej wykazują większe

powinowactwo do powierzchni biowęgla, dlatego tego typu struktury usuwane są bardziej efektywnie.

#### Rekultywacja ścieków

Nanokompozyty na bazie biowęgla wykorzystywane są powszechnie w procesach uzdatniania wody, ponieważ wykazują bardzo dobrą zdolność sorpcyjną (Rodriguez-Narvaez i in. 2019). Obecnie materiały te są głównie wykorzystywane do usuwania metali ciężkich, przede wszystkim Cr(VI), Cd(II) i Pb(II) z roztworów wodnych. W zależności od zastosowanej metody syntezy kompozytu oraz rodzaju wprowadzonych nanocząstek do struktury biowęgla zaobserwowano, że proces adsorpcji zachodzi z różną wydajnością.

#### Sekwestracja dwutlenku węgla

Nanokompozyty opracowane na bazie biowęgla charakteryzują się zdolnością do sekwestracji (wychwytywania) dwutlenku węgla. Spośród nanokompozytów zawierających jony glinu, żelaza i magnezu, najwyższą zdolność do wychwytywania CO<sub>2</sub> wykazują nanokompozyty Al-biowęgiel (71 mg CO<sub>2</sub>/g biowęgla) (Rodriguez-Narvaez i in. 2019). Badania prowadzone przez Creamer i współpracowników (Creamer i in. 2016) wykazały, że kompozyt MgO-biowęgiel jest zdolny wychwycić 235 mg CO<sub>2</sub> w ciągu trzech godzin. Naukowcy stwierdzili, że bardzo istotny jest stosunek użytej biomasy do liczby wprowadzonych nanocząstek, ponieważ ma on znaczący wpływ na zdolność nanokompozytu do wychwytywania dwutlenku węgla.

### 3. Podsumowanie

Ciągły, intensywny rozwój tzw. „inżynierii biowęgla” umożliwia opracowanie nowoczesnych metod, dzięki którym jest możliwe otrzymanie innowacyjnych nanokompozytów biowęglowych. Wprowadzenie do biowęgla funkcjonalnych nanocząstek pozwala uzyskać materiały, które charakteryzują się znacznie lepiej rozwiniętą powierzchnią, większą stabilnością termiczną oraz pojemnością jonowymienną niż niemodyfikowany biowęgiel. Ponadto takie materiały cechują się unikatowymi właściwościami adsorpcyjnymi i katalitycznymi, co pozwala na wykorzystanie ich do adsorpcji szeregu zanieczyszczeń z wody i gleby.

### 4. Literatura

- Creamer AE, Gao B, Wang S (2016) Carbon dioxide capture using various metal oxyhydroxide–biochar composites. *Chemical Engineering Journal* 283:826-832
- Dong CD, Chen CW, Kao CM i in. (2018) Wood-biochar-supported magnetite nanoparticles for remediation of PAH-contaminated estuary sediment. *Catalysts* 8(2):73-86
- Faraji M, Yamini Y, Rezaee M (2010) Magnetic Nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* 7(1):1-37
- Gan C, Liu YG, Tan XF i in. (2015) Effect of porous zinc–biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution. *RSC Advances* 5:35107-35115
- Lehmann J, Joseph S (2012) Biochar for environmental management: an introduction, w: *Biochar for environmental management*, 33-46
- Lu AH, Salabas EE, Schüth F (2007) Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8):1222-1244
- Reddy DHK, Lee SM (2014) Magnetic biochar composite: facile synthesis, characterization, and application for heavy metal removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 454:96-103
- Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke A i in. (2019) Biochar-supported nanomaterials for environmental applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 78:21–33
- Tan XF, Liu YG, Gu YL i in. (2016) Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. *Bioresource Technology* 212:318-333

- Tan XF, Liu YG, Zeng G i in. (2015) Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere* 125:70-85
- Usman ARA, Sallam AS, Al-Omran A i in. (2013) Chemically modified biochar produced from conocarpus wastes: an efficient sorbent for Fe(II) removal from acidic aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology* 31(7):625-640
- Wang B, Gao B, Fang J (2017) Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 47(22): 2158-2207
- Wu J, Yi Y, Li Y i in. (2016) Excellently reactive Ni/Fe bimetallic catalyst supported by biochar for the remediation of decabromodiphenyl contaminated soil: reactivity, mechanism, pathways and reducing secondary risks. *Journal of hazardous materials* 320:341-349
- Yao Y, Gao B, Chen J i in. (2013) Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology* 138:8-13
- Zhang M, Gao B (2013) Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite. *Chemical Engineering Journal* 226:286-292
- Zhang M, Gao B, Yao Y i in. (2012) Synthesis, characterization, and environmental implications of graphene-coated biochar. *Science of the Total Environment* 435:567-572

## **14. Węgle aktywne o właściwościach magnetycznych – metody syntezy**

Activated carbons with magnetic properties - synthesis methods

Zięzio Magdalena

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

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

Zięzio Magdalena: magdalena.ziezio@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa kluczowe: węgle aktywne, właściwości magnetyczne, nanocząstki magnetyczne, adsorpcja

### **Streszczenie**

W obecnych czasach ludzie borykają się z problemami związanymi z zanieczyszczeniem środowiska. Intensywny rozwój technologii jak również powstawanie coraz większej liczby zakładów produkcyjnych przyczynia się do generowania znacznych ilości odpadów oraz produktów ubocznych. Zanieczyszczenia w formie spalin lub dymów bardzo niekorzystnie wpływają na stan atmosfery pogłębiając efekt cieplarniany. Z kolei ścieki działają destrukcyjnie na stan zbiorników wodnych niszcząc faunę i florę środowiska wodnego oraz ograniczają zasoby wody zdanej do spożycia. Jednym z głównych zanieczyszczeń są barwniki, które mogą wywierać negatywny wpływ na zdrowie człowieka. W ciągu ostatnich lat opracowano wiele metod mających na celu oczyszczanie ścieków. Jednakże najczęściej wykorzystuje się procesy adsorpcyjne, których stosowanie jest niezwykle skuteczne i efektywne. Na ogół jako adsorbenty wykorzystuje się materiały węglowe. Jednak z powodu słabej odporności mechanicznej, bardzo często węgle aktywne przekształcają się w pył, który trudno odseparować od roztworu wodnego. Dlatego doskonałym rozwiązaniem jest nadanie węglom aktywnym właściwości magnetycznych. Efekt ten uzyskuje się wprowadzając do matrycy węglowej nanocząstki magnetyczne, które oddziałują z zewnętrznym polem magnetycznym co umożliwia łatwe oddzielenie adsorbentu od układu adsorpcyjnego.

### **1. Wstęp**

Węgle aktywne modyfikowane magnetycznymi nanocząstkami to innowacyjne nanokompozyty wykorzystywane w wielu dziedzinach nauki i procesach technologicznych. Te unikalne materiały łączą w sobie cechy obydwu surowców, tj. węgla aktywnego oraz wprowadzonej nanocząstki magnetycznej. Takie połączenie sprawia, że otrzymane materiały charakteryzują się dobrze rozwiniętą strukturą porowatą, wyższą stabilnością termiczną jak również właściwościami magnetycznymi. Materiały te są wykorzystywane w wielu procesach między innymi adsorpcji czy katalizie. Wbudowane w strukturę lub znajdujące się na powierzchni węgla aktywnego nanocząstki magnetyczne mogą być dodatkowymi centrami adsorpcyjnymi, dzięki czemu proces adsorpcji może przebiegać znacznie efektywniej. Ponadto bardzo łatwo można je oddzielić od roztworu wodnego w wyniku przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego, co stanowi bardzo dużą zaletę tych materiałów.

Do tej pory opracowano wiele metod syntezy tych innowacyjnych nanokompozytów. Dobór i optymalizacja warunków prowadzonych procesów jest niezwykle istotna, ponieważ mają one niezwykle duży wpływ na właściwości otrzymanych produktów.

### **5. Opis zagadnienia**

#### **5.1 Wybrane metody syntezy nanocząstek magnetycznych**

Ze względu na wyjątkowe właściwości, nanocząstki magnetyczne stały się przedmiotem badań wielu naukowców, którzy cały czas dążą do opracowania skutecznych metod ich syntezy. Dobór odpowiednich warunków umożliwia otrzymanie nanocząstek o pożądanym kształcie i rozmiarze oraz charakteryzujących się wysoką stabilnością (Faraji i in. 2010). Wprowadzone



w strukturę węgla aktywnego nanocząstki magnetyczne, poprawiają właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu.

Wśród szeregu metod wykorzystywanych do syntezy nanocząstek magnetycznych, można wyróżnić:

- a) syntezę w mikroemulsji;
- b) metodę poliolową;
- c) syntezę solwotermalną;
- d) chemiczne współstrącanie (Rocha i in. 2020; Gul i in. 2019).

#### Synteza w mikroemulsji

Metoda polega na utworzeniu mikroemulsji czyli izotropowego i stabilnego termodynamicznie układu, który składa się z dwóch niemieszających się ze sobą cieczy (wody i oleju) oraz surfaktantu. Głównym zadaniem cząsteczki środka powierzchniowo, która ma charakter amfifilowy, jest obniżenie napięcia międzyfazowego pomiędzy wodą a olejem. Mikroemulsje typu woda w oleju są przezroczyste. Ponadto składają się z nanokropel wody zawieszonych w rozpraszającej fazie olejowej oraz stabilizowanych na granicy faz przez cząsteczki surfaktantu (Zhang i in. 2009). Nanokropel wody pełnią rolę nanoreaktora, wewnątrz którego formowane są nanocząstki magnetyczne. Cząsteczki surfaktantu, które otaczają nanokropel, pełnią rolę stabilizatora oraz zapobiegają aglomeracji i nadmiernemu wzrostowi nanocząstek magnetycznych (Zhang i in. 2007).

W porównaniu z innymi metodami, synteza w mikroemulsji nie wymaga specjalistycznego sprzętu, pozwala na stałą kontrolę procesu, dzięki czemu można otrzymać nanocząstki o pożądanym kształcie, rozmiarze oraz strukturze krystalicznej (Zhao i in. 2016).

#### Metoda poliolowa

Metoda poliolowa polega na syntezie magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza w wodnym roztworze alkoholi wielowodorotlenowych (polioli) w warunkach wrzenia (Hufschmid i in. 2015). Glikol etylenowy jest najprostszym przedstawicielem alkoholi polihydroksylowych. Na tej podstawie poliole obejmują szereg glikoli, tj. glikol dietylenowy, glikol trietylenowy, glikol tetraetylenowy aż do glikolu polietylenowego (Deshmukh i Niederberger 2017). Metoda ta jest powszechnie wykorzystywana, ponieważ wszystkie poliole wykazują właściwości zbliżone do wody i ulegają chelatacji. Związki te łączą się z powstałymi rdzeniami nanocząstek magnetycznych, co pozwala kontrolować wielkość powstających nanocząstek i ich rozkład. Jednakże po zakończeniu syntezy konieczny jest etap przemywania lub wygrzewania w wysokiej temperaturze w celu usunięcia nadmiaru lub pozostałego surfaktantu. Do przemywania wykorzystuje się wodę jak również karboksylany lub aminy (Watt i in. 2017).

Technika ta stanowi bardzo obiecujące podejście do syntezy jednorodnych nanocząstek tlenku żelaza, które potencjalnie mogą być wykorzystywane w obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego (Gul i in. 2019).

#### Synteza solwotermalna

Synteza solwotermalna nazywana jest również synteza hydrotermalną. Syntezę przeprowadza się w środowisku wodnym w reaktorach lub autoklawach, w których ciśnienie może wynosić więcej niż 2000 psi, natomiast temperatura osiąga ponad 200°C. Chociaż metoda ta jest wszechstronnie stosowana to jednak synteza nanocząstek przebiega bardzo powoli. Rozwiązaniem tego problemu może być dodatkowe zastosowanie promieniowania mikrofalowego. Takie połączenie nazywa się metodą mikrofalowo - hydrotermalną. Główną zaletą wykorzystania mikrofal w procesie syntezy jest osiągnięcie niezwykle szybkiej kinetyki zachodzących reakcji. Gwałtowny wzrost kinetyki reakcji, do dwóch rzędów wielkości, można osiągnąć przez ogrzewanie mikrofalowe w warunkach hydrotermalnych, ponieważ wtedy dochodzi do bezpośredniego ogrzewania roztworu.

Metoda mikrofalowo-hydrotermalna jest wygodnym, szybkim i jednoetapowym procesem syntezy nanocząstek  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Umożliwia ona syntezę tych nanocząstek już w temperaturze 150°C

w czasie 25 minut. W porównaniu z konwencjonalnymi metodami hydrotermalnymi technika ta nie wymaga wysokich temperatur oraz długiego czasu reakcji (Faraji i in. 2010).

#### Chemiczne współstrącanie

Najczęściej stosowaną techniką otrzymywania kompozytów magnetycznych jest metoda współstrącania jonów żelaza(II) i jonów żelaza(III) (odpowiednio w stosunku 1:2). W wyniku tego powstają nanocząstki magnetytu –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , posiadające właściwości magnetyczne. Synteza przebiega najefektywniej w środowisku zasadowym, przy pH w przedziale 8-14. Reakcję prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego np. azotu lub argonu. Takie warunki zapobiegają procesowi utleniania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  oraz wspomagają wytwarzanie nanocząstek o mniejszych średnicach. Zaobserwowano, że dodanie organicznych środków chelatujących lub środków powierzchniowo czynnych do syntezy magnetytów może modyfikować właściwości fizyczne końcowych kompozytów (Rodríguez-Narvaez i in. 2019). Niezwykle ważne w metodzie współstrącania jest kontrolowanie wartości pH roztworu oraz stosunku jonów  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ponieważ parametry te wpływają na właściwości fizyczne otrzymanych nanocząstek magnetycznych. Do utrzymania pożądanego pH najczęściej stosuje się wodorotlenek sodu, rzadziej wykorzystuje się wodorotlenek potasu lub amoniak (Ouyang i in. 2017; Rodríguez-Narvaez i in. 2019).

Na właściwości fizyczne (tj. rozmiar i kształt) otrzymanych nanocząstek mają wpływ następujące czynniki:

- rodzaj użytych soli np. chlorki, siarczany, azotany;
- temperatura reakcji – w przypadku syntezy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , reakcja prowadzona w temperaturze poniżej  $60^\circ\text{C}$  powoduje powstawanie amorficznego, uwodnionego wodorotlenku, który można łatwo przekształcić w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Z kolei wyższa temperatura reakcji ( $>80^\circ\text{C}$ ) sprzyja tworzeniu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;
- wartość pH – reakcję prowadzi się przy pH zasadowym (8-14)
- szybkość mieszania – wpływa na rozmiar otrzymanych nanocząstek, wzrost szybkości mieszania powoduje zmniejszanie rozmiaru nanocząstek;
- kolejność dodawania poszczególnych składników;
- stężenie żelaza - na ogół optymalne wartości wynoszą pomiędzy 39 a 78 mM (Faraji i in. 2010).

## 5.2 Wybrane metody otrzymywania węgla o właściwościach magnetycznych

### Metoda napełniania

Metoda napełniania jest najprostszą techniką otrzymywania magnetycznych nanokompozytów węglowych. Jak wiadomo materiały węglowe, w tym nanorurki węglowe, grafit lub węgiel aktywny są często materiałami porowatymi, dlatego z łatwością można wprowadzić do ich struktury nanocząstki magnetyczne.

Stosowane są dwie metody wypełniania porów nanomateriałem o właściwościach magnetycznych:

- wypełnianie porów materiału węglowego ferrofluidem czyli cieczą magnetyczną, który pełni rolę nośnika nanocząstek magnetycznych;
- wypełnienie porów materiału węglowego prekursorem magnetycznym a następnie zredukowanie prekursora do formy nanocząstki magnetycznej (Zhu i Diao 2011).

Istotną zaletą tej metody jest prosty sposób syntezy nanokompozytów, niski koszt oraz powszechny dostęp surowców. Jednakże bardzo trudno jest kontrolować jakość produktu końcowego. Nanocząstki magnetyczne mogą wypełniać nie tylko dostępne pory, lecz również znajdować się na powierzchni nanokompozytu. Ponadto nieodpowiedni stosunek materiału węglowego do ilości wprowadzonych nanocząstek magnetycznych może prowadzić do zablokowania porów, czego skutkiem będzie utrata lub znaczne ograniczenie zdolności adsorpcyjnych produktu końcowego (Zhu i Diao 2011).

Metoda napełniania została wykorzystana przez Korneva i współpracowników (Korneva i in. 2005), którzy dążyli do otrzymania magnetycznych nanorurek węglowych. W tym celu na nanorurki węglowe, osadzone w membranie z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , naniesiono komercyjnie dostępną ciecz magnetyczną, która wniknęła do porów materiału węglowego. W tym przypadku produktem syntezy były nanocząstki magnetytu –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Następnie membranę suszono w celu odparowania cieczy.

W wyniku suszenia w porach nanorurek węglowych pozostały jedynie pożądane nanocząstki magnetyczne. Membranę z tlenku glinu rozpuszczono w NaOH otrzymując nanorurki węglowe o właściwościach magnetycznych. Dzięki przeprowadzonym badaniom opracowano stosunkowo prosty i niedrogi a zarazem powtarzalny i szybki sposób tworzenia nanorurek węglowych z funkcjonalnymi nanocząstkami o właściwościach magnetycznych.

#### Reakcja wywołana detonacją

Detonacja, nazywa również „spalaniem stukowym”, jest nierówną tzn. zachodzącą w różnych odstępach czasu formą spalania, która występuje, gdy nadmierne ciepło i ciśnienie w komorze spalania powodują samozapalenie mieszanki paliwowo-powietrznej. Długotrwała detonacja może być bardzo niebezpieczna. Jednakże łagodna lub występująca od czasu do czasu detonacja może wystąpić w prawie każdym silniku i zwykle nie powoduje szkód. Podobnie jest w przypadku pirolizy, reakcje wywołane detonacją utrudniają kontrolę struktury produkowanych magnetycznych nanokompozytów węglowych. Ponadto metoda ta wymaga użycia skomplikowanych urządzeń oraz jest mało bezpieczna. Dlatego nie jest zbyt często stosowana (Zhu i Diao 2011).

#### Metoda z wykorzystaniem matryc

Zastosowanie metody z wykorzystaniem matryc powoduje, że karbonizacja materiału węglowego i/lub powstawanie nanocząstek magnetycznych przebiega w bardzo ograniczonej przestrzeni, tj. w matrycach o zdefiniowanej porowatości. Jako matrycę wykorzystuje się głównie mezoporowatą krzemionkę oraz anodowy tlenek glinu (AAO – *Anodic Aluminium Oxide*; otrzymywany w procesie anodowego utleniania aluminium). Metoda ta umożliwia otrzymanie magnetycznych hybrydowych kompozytów węglowych charakteryzujących się wysokim stopniem nasycenia magnetycznego oraz dobrze rozwiniętą strukturą porowatą. Otrzymane produkty z powodzeniem mogą być wykorzystywane jako potencjalne adsorbenty i katalizatory (Zhu i Diao 2011).

Podstawową zaletą tej metody jest otrzymywanie produktów, które charakteryzują się wysokim stopniem uporządkowania struktury. Jednakże jakość otrzymanych produktów jest w głównej mierze zależna od struktury zastosowanej matrycy, która jest trudna do otrzymania ze względu na złożoność procesu preparatyki. Ponadto problem stanowi również usunięcie matrycy bez zniszczenia otrzymanego produktu (Zhu i Diao 2011).

Metoda z wykorzystaniem matryc została zastosowana przez Parka i współpracowników (Park i in. 2006), którzy zsyntetyzowali mezoporowate węgle zawierające w swojej strukturze nanocząstki kobaltu, niklu i żelaza. Produkt końcowy otrzymali w wyniku karbonizacji żywicy polifurfurylowej w obecności azotanu metalu (tj.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  lub  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) umieszczonego wewnątrz matrycy SBA-15 (krzemionka typu SBA-15). Stwierdzono, że nanocząstki metali można zabezpieczyć przed erozją kwasową poprzez powtórna impregnację i polimeryzację alkoholu furfurylowego przed procesem karbonizacji. Ponadto zaobserwowano, że w tym procesie dzięki zastosowaniu metalu przejściowego, można wyeliminować stosowanie katalizatorów.

#### Metoda hydrotermalna/solwotermalna

Technika hydrotermalna jest jedną z najbardziej niezawodnych metod stosowanych do wytwarzania nanocząstek magnetycznych oraz nanomateriałów, ze względu na swoją prostotę oraz możliwość otrzymania produktów o wysokiej jakości. Jest szeroko stosowana do syntezy nanokompozytów węglowych, które charakteryzują się właściwościami magnetycznymi.

W przypadku tej metody wytwarzanie nanokompozytów węglowych zawierających nanocząstki magnetyczne obejmuje dwa podstawowe etapy:

- a. syntezę węgla sferycznego (w postaci kulek);
- b. wzrastanie powłoki magnetycznej na wcześniej przygotowanym węglu sferycznym stanowiącym matrycę (Zhu i Diao 2011).

Powyższe etapy przeprowadza się w warunkach hydrotermalnych, dzięki którym możliwa jest kontrola rozmiaru wytwarzanych nanostruktur.

### Chemiczne osadzanie par

Chemiczne osadzanie par jest procesem chemicznym, w którym źródłem składników o właściwościach magnetycznych jest gaz reakcyjny zawierający pożądane nanocząstki magnetyczne. W komorze reakcyjnej gaz pokrywając materiał węglowy powoduje, że nanocząstki magnetyczne osadzają się na materiale tworząc pewnego rodzaju powłokę (Holmberg i Matthews 1994). Metoda ta umożliwia otrzymanie materiałów o wysokiej czystości oraz z dużą wydajnością.

Chemiczne osadzanie par jest jedną z najczęściej stosowanych technik wykorzystywanych do produkcji nanomateriałów jednowymiarowych oraz syntezy rozgałęzionych nanorurek węglowych lub kapsułkowania „obcych” nanocząstek w materiałach. Główną zaletą tej metody jest umożliwienie precyzyjnej kontroli syntezy nanostruktur węglowych. Do wad można zaliczyć wysoki koszt, złożoność procesu, duże zużycie sprzętu i energii (Zhu i Diao 2011).

## 6. Podsumowanie

W dobie dzisiejszej technologii ciągle walczymy z zanieczyszczeniami wytworzonymi i wyemitowanymi do otaczającego środowiska przez człowieka. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów oczyszczania wody są procesy adsorpcyjne. Ich wykorzystanie jest niezwykle skuteczne i efektywne, jednak wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Aby proces adsorpcji mógł być stosowany efektywnie, należy spełnić pewne warunki. Jednym z nich jest skuteczne oddzielenie adsorbentu od układu adsorpcyjnego po zakończeniu procesie. Jednakże z powodu słabej odporności mechanicznej węgle kruszą się i często w procesie technologicznym przekształcają się w pył. W związku z tym opracowano wiele procedur umożliwiających zmianę właściwości węgla, dzięki którym mogą one być stosowane pomimo ich znacznego rozdrobnienia. Efekt taki uzyskuje się przez nadanie węglom właściwości magnetycznych. Taka zmiana umożliwia łatwą i szybką separację materiału po procesie adsorpcji i sprawia, że metoda staje się atrakcyjna pod względem ekonomicznym.

## 7. Literatura

- Deshmukh R, Niederberger M (2017) Mechanistic aspects in the formation, growth and surface functionalization of metal oxide nanoparticles in organic solvents. *Chemistry - A European Journal* 23: 8542–8570
- Faraji M, Yamini Y, Rezaee M (2010) Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications. *Journal of the Iranian Chemical Society* 7:1-37
- Gul S, Khan SB, Rehman IU i in. (2019) A comprehensive review of magnetic nanomaterials modern day theranostics, *Frontiers in Materials* 6/179
- Holmberg K, Matthews A (1994) Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering. *Elsevier* 3: 7–29.
- Hufschmid R, Arami H, Ferguson RM i in. (2015) Synthesis of phase-pure and monodisperse iron oxide nanoparticles by thermal decomposition. *Nanoscale* 7: 11142–11154
- Korneva G, Ye H, Gogotsi Y i in. (2005) Carbon nanotubes loaded with magnetic particles. *Nano Letters* 5: 879-884
- Ouyang D, Yan J, Qian L i in. (2017) Degradation of 1,4-dioxane by biochar supported nanomagnetite particles activating persulfate. *Chemosphere* 184: 609-617
- Park IS, Choi M, Kim TW i in. (2006) Carbon nanotubes and their applications. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine* 16: 3409
- Rocha LS, Pereira D, Sousa É i in. (2020) Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters: A review. *Science of the Total Environment* 718:137272
- Rodriguez-Narvaez OM, Peralta-Hernandez JM, Goonetilleke A i in. (2019) Biochar-supported nanomaterials for environmental applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 78: 21–33
- Watt J, Bleier GC, Austin MJ i in. (2017) Non-volatile iron carbonyls as versatile precursors for the synthesis of ironcontaining nanoparticles. *Nanoscale* 9: 6632–6637

- Zhang W, Qiao H, Chen J (2007) Review. Syntehis of silver nanoparticles – effect of concerned parameters in water/oil microemulsion, *Materials Science and Engineering B* 142: 1-15
- Zhang W, Qiao H, Chen J (2009) Syntehis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299: 22-28
- Zhao H, Liu R, Zhang Q i in. (2016) Effect of surfactant amount on the morphology and magnetic properties of monodisperse ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 75: 172–177
- Zhu M, Diao G (2011) Review on the progress in synthesis and application of magnetic carbon Nanocomposites. *Nanoscale* 3: 2748–2767