

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce

Chemia



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2019

Redakcja naukowa

dr inż. Jędrzej Nyckowiak, UPP

dr hab. Jacek Leśny prof. UPP

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-66139-81-7)

ISBN (wydanie online 978-83-66392-49-6)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-66392-50-2)

Ilość znaków w książce: 376 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 9.4

Data wydania: sierpień 2019

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

Spis treści

1. Napięcie powierzchniowe i swobodna energia powierzchniowa jako przykłady zjawisk powierzchniowych	7
<i>Chodkowski Michał</i>	
2. Zwilżanie powierzchni krzemowej <100> przez wodę	15
<i>Chodkowski Michał</i>	
3. Metody otrzymywania oligomerów alginianu sodu	22
<i>Karolina Drewniaczyk, Michał Klann, Ilona Kosińska</i>	
4. Naturalne sorbenty używane do usuwania zanieczyszczeń wód metalami ciężkimi	28
<i>Marta Kalbarczyk</i>	
5. Nanokompozyty polimerowe używane do usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi z wód	36
<i>Marta Kalbarczyk</i>	
6. Selected techniques of manufacturing of epoxy nanocomposites	43
<i>Lubecki Marek</i>	
7. Współczesne metody modyfikacji powierzchni polimerowych	50
<i>Kacper Przykaza</i>	
8. Chitozan i jego zastosowanie w inżynierii tkankowej	59
<i>Kacper Przykaza</i>	
9. Metody usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) z roztworów wodnych	64
<i>Frydel Laura, Rędzia Nina, Rogala Paweł</i>	
10. Spektroskopia Ramana ksantofili wbudowanych do błon lipidowych	69
<i>Sęk Alicja</i>	
11. Potencjał elektrokinetyczny liposomów	75
<i>Sęk Alicja</i>	
12. Rozpoznanie molekularne jonów obojnaczych przez receptory oparte o etery koronowe	82
<i>Walczak Wojciech, Zakrzewski Maciej</i>	
13. Modyfikacja poli(chlorku winylu) napędnymi grafenowymi- przegląd literatury	89
<i>Stawomir Wilczewski</i>	
14. Porównanie właściwości materiałów katalitycznych stosowanych w procesie redukcji tlenu w ogniach paliwowych	97
<i>Zakrzewska Barbara , Walczak Wojciech</i>	
15. Ekstrakcja soli przy użyciu receptorów molekularnych	105
<i>Maciej Zakrzewski, Barbara Zakrzewska</i>	

Przedmowa

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

W prezentowanych monografiach poruszany jest 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 zaczną publikować prace naukowe w prestiżowych czasopismach. Przyczyni się to zarówno do rozwoju nauki, jak i każdego autora, budując jego potencjał naukowy i osobisty.

Redakcja

1. Napięcie powierzchniowe i swobodna energia powierzchniowa jako przykłady zjawisk powierzchniowych

Surface tension and surface free energy as examples of surface phenomena

Chodkowski Michał

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Konrad Terpiłowski

Chodkowski Michał: michal.chodkowski@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa Kluczowe: metoda odrywania płytki, metoda odrywania pierścienia, metoda kapilarna

Streszczenie

Celem niniejszej pracy jest przegląd zagadnień dotyczących zjawisk powierzchniowych takich jak napięcie powierzchniowe oraz swobodna energia powierzchniowa. W pracy przedstawiono podstawy fizykochemiczne dotyczące napięcia powierzchniowego oraz swobodnej energii powierzchniowej; opisano także metody pomiaru napięcia powierzchniowego.

1. Wstęp

Na podstawie obserwacji oraz doświadczeń powszechnie wiadomo, że kropla cieczy umieszczona na powierzchni ciała stałego lub na powierzchni cieczy niemieszającej się z cieczą badaną może zachowywać się dwojako. W pierwszym przypadku zaobserwować można pozostanie kropli na powierzchni w postaci mniej lub bardziej kulistej; występuje wtedy brak zwilżania lub częściowe zwilżanie. W drugim, skrajnym przypadku, następuje rozlanie się badanej cieczy po powierzchni dające się zaobserwować pod postacią utworzonego cienkiego filmu; jest to przypadek całkowitego zwilżania.



Rys. 1. Możliwe stany zwilżania powierzchni ciała stałego przez wodę.

Zjawisko zwilżalności danej powierzchni jest ściśle powiązane z jej swobodną energią powierzchniową oraz z napięciem powierzchniowym cieczy zwilżającej, a także z temperaturą układu.

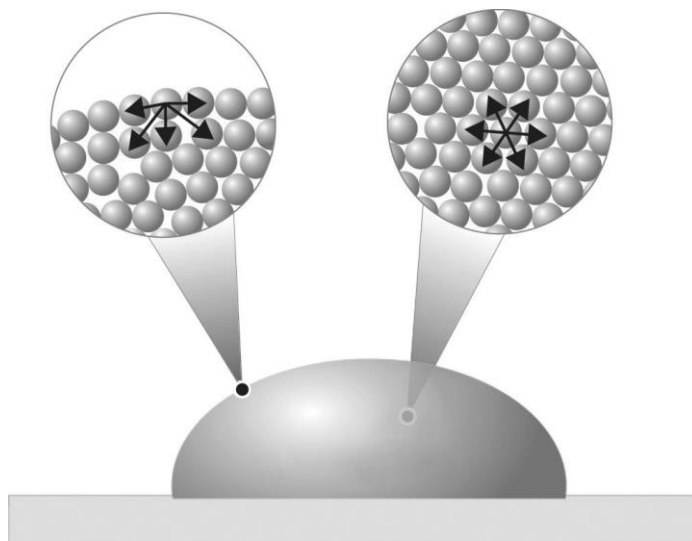
2. Opis zagadnienia i przegląd literatury

2.1 Napięcie powierzchniowe i swobodna energia powierzchniowa

W przypadku ciała stałego, cieczy lub gazu na atomy, które znajdują się w obszarze międzyfazowym lub na granicy faz działa nieco inny układ sił niż na te, które ułożone są w głębi fazy. Z tego powodu znajdują się one w asymetrycznym, nie zrównoważonym polu sił.

W przypadku cieczy, cząsteczki oddziałują między sobą siłami międzycząsteczkowymi różnej natury. Są to oddziaływania zwane siłami spójności lub kohezji, powodujące utrzymanie się materii w określonym stanie. Samo zjawisko ich występowania nazywa się kohezją. Zasięg takich sił wynosi około 10 Å. Jednostkowo siły te są bardzo małe, jednak w układzie zawierającym dużą ilość

cząsteczek ich suma może być bardzo wysoką wartością. Z powodu występowania tych oddziaływań uprzywilejowanym stanem uporządkowania jest taki, w którym każda cząsteczka sąsiaduje z możliwie największą ilością innych cząsteczek. Konfiguracja ta możliwa jest do zrealizowania tylko w głębi objętości fazy; cząsteczki ulokowane na granicy faz mogą oddziaływać jedynie z sąsiednimi cząsteczkami ze swojej fazy, natomiast od strony sąsiedniej fazy siły spójności nie występują. W przypadku braku dodatkowych, zewnętrznych oddziaływań powoduje to dążenie przez ciecz do przybrania takiego kształtu, który zapewni możliwie najmniejszą ilość cząsteczek niesymetrycznie oddziaływujących – tworzących powierzchnię, czyli jak najmniejszą powierzchnię graniczną dla fazy o określonej objętości. Bryłą geometryczną, spełniającą powyższe założenia jest kula, ponieważ posiada najmniejszy stosunek wielkości powierzchni do objętości, co daje minimum energii powierzchniowej dla danej konfiguracji. To dlatego swobodnie spadające krople cieczy – np. deszczu – przyjmują kształt zbliżony do kulistego.



Rys. 2. Ilustracja sił kohezji działających w kropli cieczy.

Samorzutne dążenie do minimalizacji powierzchni cieczy przejawia się istnieniem sił powierzchniowych. Siły te działają stycznie do powierzchni cieczy i powodują, że powierzchnia ta zachowuje się jak sprężysta błonka; określa się je mianem sił napięcia powierzchniowego. Utworzony w taki sposób stan równowagi atomów na granicy faz można opisać używając pojęcia napięcia powierzchniowego (σ) oraz swobodnej energii powierzchniowej (γ , SEP).

Siła działająca na brzegu powierzchni, będąca do niego styczna, proporcjonalna do długości tego brzegu nosi nazwę siły napięcia powierzchniowego:

$$F = \sigma \times l \quad (1)$$

Siła ta nie zależy od wielkości powierzchni, jest jednak proporcjonalna do długości krawędzi powierzchniowej, wzdłuż której działa. Wynika z tego, że stosunek działającej siły do długości powierzchni jest zawsze stały:

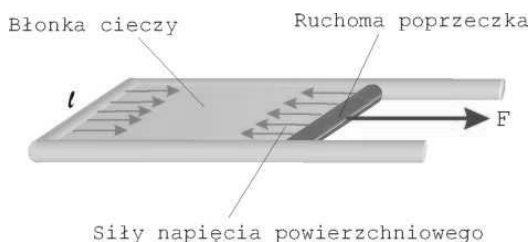
$$\sigma = \frac{F}{l} = \text{const} \quad (2)$$

i nazywany jest współczynnikiem napięcia powierzchniowego, a zwyczajowo również po prostu napięciem powierzchniowym (Barrow 1978), który można zdefiniować jako siłę napięcia powierzchniowego działającą na jednostkę długości krawędzi powierzchni cieczy. Jednostką napięcia powierzchniowego jest $\frac{N}{m}$:

$$\sigma = \frac{F}{l} \left[\frac{N}{m} \right] \quad (3)$$

Ze względu na stosunkowo niewielkie wartości zazwyczaj działających sił, w praktyce stosuje się pochodną jednostki: $\frac{mN}{m}$.

W celu zobrazowania definicji napięcia powierzchniowego, należy wyobrazić sobie układ złożony z powierzchni cieczy (np. bańki mydlanej) rozpiętej na cienkiej, drucianej ramce posiadającej jedną, ruchomą bezwładną krawędź (poprzeczkę), zilustrowany na rysunku poniżej:



Rys. 3. Model ilustrujący działanie sił prowadzących do powstania napięcia powierzchniowego.

Z powodu występowania sił napięcia powierzchniowego błona dąży samoczynnie do kurczenia się, objawiającego się zmniejszaniem powierzchni. Siła równoważąca (F) jaką trzeba przyłożyć do ruchomej poprzeczki, aby zachować niezmienną powierzchnię cieczy w odniesieniu do długości ramki (l), równa jest co do wartości napięciu powierzchniowemu.

Jeżeli zechcemy zwiększyć powierzchnię błonki, konieczne będzie wykonanie dodatkowej pracy; w tym celu należy do ruchomej poprzeczki przyłożyć siłę (F), która spowoduje jej przesunięcie o pewną minimalną odległość (dx):

$$W = F \times dx \quad (4)$$

Spowoduje to zmianę wielkości powierzchni cieczy o:

$$dS = dx \times l \quad (5)$$

Utworzenie nowej powierzchni wymaga wydobycia dodatkowych cząsteczek z głębi fazy na jej powierzchnię graniczną. Cząsteczki takie, otoczone dotychczas sąsiadami, z którymi mogły oddziaływać symetrycznie znajdują się nagle w niezrównoważonym polu sił, wynikającym z braku oddziaływań kohezji od strony granicy fazy. Powoduje to wzrost ich stanu energetycznego, ponieważ praca jaka została wykonana podczas zwiększania powierzchni, zgromadzona zostaje w formie energii potencjalnej oddziaływań pomiędzy cząsteczkami tworzącymi nowopowstałą powierzchnię cieczy.

Stosunek pracy (W) potrzebnej do utworzenia nowej powierzchni do jej wielkości jest zawsze wartością stałą:

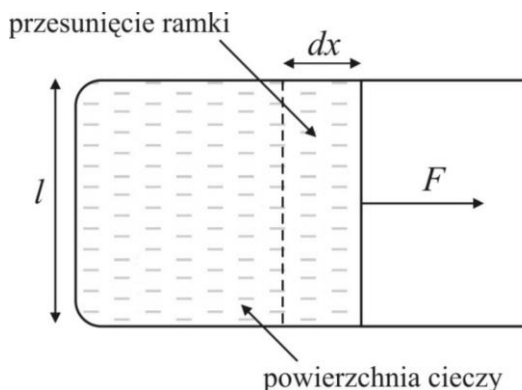
$$\frac{W}{S} = \gamma = const \quad (6)$$

Zatem pracę taką można przedstawić jako:

$$W = \gamma \times dS \quad (7)$$

Natomiast uwzględniając zależność (5), otrzymujemy finalnie:

$$W = \gamma \times l \times dx \quad (8)$$



Rys. 4. Schemat ilustrujący sposób zwiększania powierzchni cieczy.

Energię, jaką należy dostarczyć do wykonania takiej pracy w odniesieniu do pola powierzchni określa się mianem energii potencjalnej powierzchni lub swobodnej energii powierzchniowej (γ , SEP) wyrażonej w jednostkach:

$$[\gamma] = \left[\frac{J}{m^2} \right] \quad (9)$$

Przy pomocy równań (4) oraz (5) można otrzymać następującą zależność:

$$\frac{W}{S} = \frac{F \times dx}{l \times dx} = \frac{F}{l} \quad (10)$$

a łącząc równania (2) oraz (6) otrzymujemy:

$$\gamma = \sigma \quad (11)$$

Jednak wielkości te nie są sobie tożsame, ponieważ swobodna energia powierzchniowa jest wielkością skalarną, a napięcie powierzchniowe wektorową. Rzeczywistą zależność pomiędzy nimi opisuje równanie:

$$\sigma = \gamma + S \frac{d\gamma}{dS} \quad (12)$$

Zależność ta wynika z tego, że w przypadku cieczy następuje samorzutne rozłożenie atomów w położeniach równowagowych od razu po utworzeniu nowej powierzchni, zatem czynnik

$$\frac{d\gamma}{dS} = 0 \quad (13)$$

W rzeczywistości dla zmiany powierzchni różnej od zera równanie przyjmuje postać (11). Z tego względu w przypadku cieczy najczęściej używa się pojęcia napięcia powierzchniowego, a w przypadku ciał stałych – swobodnej energii powierzchniowej.

Z termodynamicznego punktu widzenia, napięcie powierzchniowe określa się jako entalpię swobodną przypadającą na jednostkę powierzchni:

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,p,n} \quad (14)$$

zaś swobodną energię powierzchniową zdefiniować można jako pracę konieczną do przeniesienia cząsteczki z głębi fazy na jej powierzchnię w warunkach izotermicznych:

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_{T, V, n} \quad (15)$$

Makroskopowo jest to tożsame z pracą potrzebną do utworzenia nowej powierzchni za pomocą wyniesienia z głębi fazy na jej granicę jednostkowej powierzchni.

2.2 Zależność napięcia powierzchniowego od temperatury i gęstości cieczy

Temperatura cieczy w dużym stopniu warunkuje jej napięcie powierzchniowe (Speight 2005). Wraz ze wzrostem temperatury napięcie powierzchniowe maleje, aby w temperaturze krytycznej spaść do zera. Funkcjonuje kilka wzorów empirycznych pozwalających na znalezienie zależności napięcia powierzchniowego czystych cieczy od temperatury. Już w 1886 r. L. Eötvös podał zależność, która zakłada w przybliżeniu liniowy spadek napięcia powierzchniowego w funkcji temperatury aż do osiągnięcia zerowej wartości w temperaturze krytycznej:

$$\gamma V_m^{2/3} = k_E (T_{ch} - T) \quad (16)$$

gdzie: V_m – objętość molowa substancji, k_E – stała Eötvösa, T_{ch} – temperatura charakterystyczna, równa temperaturze krytycznej.

Okazało się, że w praktyce lepiej spełnione jest równanie:

$$\gamma V_m^{2/3} = k_E (T_{ch} - T - 6) \quad (17)$$

z powodu zaniku napięcia powierzchniowego w temperaturze o 6°C niższej od temperatury krytycznej (Shereshfeskyy 1931). W rzeczywistości zależność napięcia powierzchniowego od temperatury skaluje się w następujący sposób (Binney i in. 1998):

$$\gamma \sim \left(\frac{T - T_{ch}}{T_{ch}} \right)^{(d-1)v} \quad (18)$$

gdzie: d – wymiarowość przestrzeni fazowej, v – wykładnik krytyczny długości korelacji. Zależność pomiędzy napięciem powierzchniowym a gęstością cieczy zaproponował jako pierwszy Baczyński (Kamiński, 1980):

$$\sigma = c(\rho_c - \rho_p)^4 \quad (19)$$

gdzie: ρ_c oraz ρ_p oznaczają odpowiednio gęstość cieczy i pary nasyconej w danej temperaturze, zaś c jest stałą niezależną od temperatury, powiązaną z właściwościami cieczy.

2.3 Metody wyznaczania napięcia powierzchniowego

Ze względu na wiele zjawisk, które powodowane są przez istnienie napięcia powierzchniowego, istnieje szereg metod pozwalających na jego wyznaczenie doświadczalne. Dobór optymalnej metody zależy od właściwości badanej cieczy, stabilności jej powierzchni, oraz warunków prowadzenia pomiaru. Do najbardziej powszechnych należą:

- metody oparte na analizie kształtu kropli cieczy
- metody kapilarne
- metoda stalagmometryczna (pęcherzykowa)
- metoda odrywania płytki lub pierścienia
- metody maksymalnego ciśnienia baniek

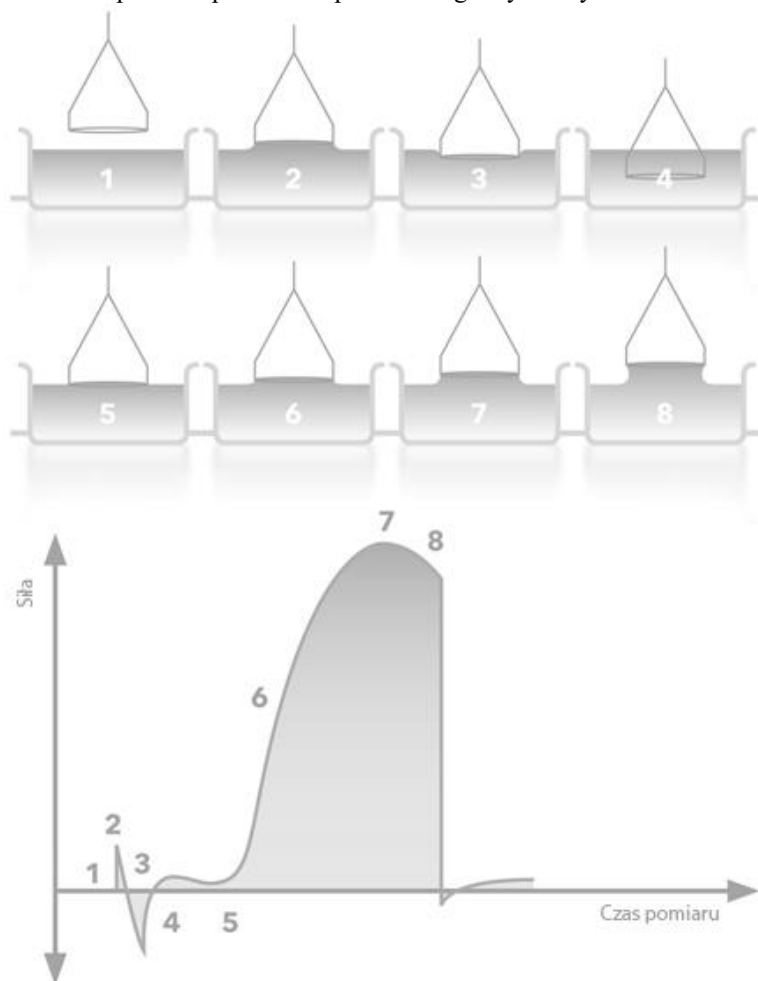
Szerzej zostaną opisane tylko dwie metody – o najszerszym zastosowaniu praktycznym oraz o znaczeniu historycznym (najstarsza).

2.4 Metoda odrywania pierścienia

W praktyce laboratoryjnej najczęściej stosuje się metodę odrywania pierścienia z powodu powszechnej dostępności zautomatyzowanych tensjometrów, przystosowanych do badania napięcia powierzchniowego tym sposobem. Pomiar polega na wyznaczeniu siły potrzebnej do oderwania pierścienia (zazwyczaj wykonanego z platyny) od powierzchni badanej cieczy. W początkowej fazie, dzięki siłom napięcia powierzchniowego, następuje podniesienie się cieczy razem z pierścieniem; w momencie zrównoważenia siły unoszącej pierścień z siłą napięcia powierzchniowego ma miejsce oderwanie pierścienia. Siła potrzebna do oderwania wynosi:

$$F = \sigma 4\pi r \quad (20)$$

gdzie r oznacza promień pierścienia pomiarowego wyrażony w metrach.



Rys. 5. Etapy pomiaru napięcia powierzchniowego metodą odrywania pierścienia z ilustracją rozkładu siły działającej na pierścień w czasie.

Zależność (20) jest nieściśła i może powodować błąd pomiarowy rzędu nawet 25%, wymaga zatem zastosowania poprawki uwzględniającej dodatkowe czynniki takie jak: promień drutu tworzącego pierścień, objętość wzniesionej cieczy oraz wysokość wzniesienia pierścienia ponad poziom cieczy. Dlatego Harkins i Jordan zaproponowali empiryczny współczynnik korekcyjny (Harkins i Jordan 1930):

$$z = f\left(\frac{r_p}{V}, \frac{r_p}{r_d}, \frac{h^3}{V}\right) \quad (21)$$

gdzie r_d i r_p oznaczają odpowiednio promień drutu i promień pierścienia, h – wysokość uniesienia pierścienia ponad powierzchnię cieczy, V – objętość uniesionej cieczy.

Po zastosowaniu powyższych poprawek równanie (20) przyjmuje następującą postać:

$$\sigma = \frac{Fz}{4\pi r} \quad (22)$$

Wartości współczynnika korekcyjnego są stabilizowane (Norma ASTM D 1590), a zastosowanie wzoru z poprawką daje możliwość wyznaczania napięcia powierzchniowego przy użyciu tej metody z dużą dokładnością, rzędu 0,1 mN/m. Wadą sposobu jest konieczny do spełnienia warunek, aby badana ciecz nie zwilżała pierścienia pomiarowego (zerowy kąt zwilżania).

2.5 Metoda wzniesienia kapilarnego

Jest to historycznie najstarsza metoda, a zarazem najdokładniejsza z dostępnych dzięki udoskonaleniu od strony eksperymentalnej w latach 70. XX wieku oraz dobrze poznanej teorii. Opiera się na zjawisku włoskowatości, czyli samorzutnej zmianie poziomu cieczy w kapilarach. Pomiary polegają na zanurzeniu w badanej cieczy kapilary o niezbyt dużym promieniu, której przekrój musi być okrągły – warunkuje to powstanie półkolistego menisku cieczy. Dla cieczy zwilżającej powierzchnię ścianki kapilary zaobserwować można powstanie menisku wklęsłego i podniesienie się jej poziomu w kapilarze, spowodowane przez siłę powierzchniową działającą na obwodzie kapilary o promieniu r_k :

$$F_1 = 2\pi r_k \sigma \quad (23)$$

Jednocześnie siła ta równoważona jest ciężarem słupa cieczy w kapilarze:

$$F_2 = \pi r_k^2 h_1 \rho g \quad (24)$$

gdzie: h_1 – wysokość słupa cieczy, ρ – gęstość cieczy, g – przyspieszenie ziemskie.

Łącząc równania (22) i (23) otrzymać można wyrażenie na napięcie powierzchniowe cieczy w układzie pomiarowym:

$$\sigma = \frac{r_k h_1 \rho g}{2} \quad (25)$$

W przypadku, kiedy ciecz nie zwilża ścianek kapilary, równanie (22) przybiera postać:

$$F_1 = 2\pi r_k \sigma \cos(\theta) \quad (26)$$

gdzie: $\cos(\theta)$ to cosinus kąta zwilżania ścianek kapilary.

Wtedy równanie (24) zapisać można następująco:

$$\sigma = \frac{r_k h_1 \rho g}{2 \cos(\theta)} \quad (27)$$

Jeżeli układ doświadczalny zbudowany jest w taki sposób, że odległość kapilary od ścianek naczynia jest niewielka, dodatkowo należy uwzględnić także wzniesienie cieczy pomiędzy kapilarą a brzegiem naczynia.

2.6 Metody wyznaczania swobodnej energii powierzchniowej

Istnieje wiele metod doświadczalnych pozwalających na wyznaczenie wartości swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego. Są to metody pośrednie, oparte między innymi na:

- pomiarze ciepła rozpuszczania na badanej powierzchni,

- pomiarze ciepła adsorpcji na badanej powierzchni,
- pomiarze adsorpcji gazów i cieczy na badanej powierzchni,
- pomiarze ciepła zwilżania badanej powierzchni,
- pomiarze kąta zwilżania badanej powierzchni przez kroplę cieczy.

Powszechnie stosowaną metodą jest ostatnia – polegająca na wyznaczeniu swobodnej energii powierzchniowej przy pomocy pomiarów kątów zwilżania cieczy na badanej powierzchni. Popularność swoją zawdzięcza łatwości przeprowadzenia badań (nie wymaga skomplikowanej aparatury) oraz wielu modyfikacjom (wyznaczanie SEP za pomocą równania Younga, równanie stanu, podział SEP na składowe niezależne). Metody te nie zostaną tu szerzej omówione; niemniej jednak pomiary tej wielkości są bardzo ważną kwestią, gdyż badania właściwości warstwy wierzchniej różnych materiałów stanowią podstawę do oceny właściwości owych materiałów.

3. Podsumowanie

Przyczyn występowania napięcia powierzchniowego należy upatrywać w siłach kohezji cieczy. Wpływa ono na kształt swobodnej powierzchni cieczy, prowadzi do powstawania menisku (zjawiska kapilarne), warunkuje kształt kropli cieczy oraz błon cieczy. Niewielkie przedmioty mogą dzięki napięciu powierzchniowemu utrzymywać się na powierzchni cieczy (por. nartnik). Napięcie powierzchniowe ma duże znaczenie w procesach i czynnościach takich jak np. zwilżanie, pranie, kataliza, flotacja, odlewnictwo.

4. Literatura

- Barrow GM (1978) Chemia fizyczna.
- Speight JG (2005) Lange's handbook of chemistry.
- Shereshfetsky JL (1931) Surface tension of saturated vapors and the equation of Eötvös. The Journal of Chemical Physics 35(6): 1712-1720.
- Binney JJ, Dowrick NJ, Fisher AJ, Newman MEJ (1998) Zjawiska krytyczne. Wstęp do teorii grupy renormalizacji.
- Kamiński B (1980) Chemia fizyczna.
- Harkins WD, Jordan HF (1930) A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring. Journal of the American Chemical Society 52.5: 1751-1772.

2. Zwilżanie powierzchni krzemowej <100> przez wodę

Wetting of silicon <100> surface by water

Chodkowski Michał

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Konrad Terpiłowski

Chodkowski Michał: michal.chodkowski@poczta.umcs.lublin.pl

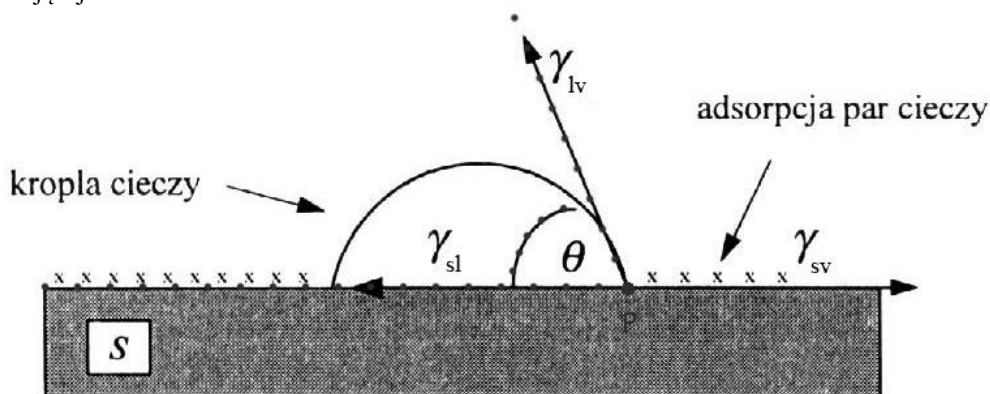
Słowa Kluczowe: zwilżalność, krzem <100>, temperatura zwilżania, kąt zwilżania

Streszczenie

Celem niniejszej pracy jest wykonanie eksperymentalnych pomiarów kąta zwilżania powierzchni krzemowej <100> przez wodę w funkcji temperatury przy pomocy metody osadzonej kropli. Uzyskane wyniki pomiarów wstępującego i cofającego kąta zwilżania posłużą następnie do obliczenia równowagowego kąta zwilżania (kąta Tadmora) na badanej powierzchni.

1. Wstęp

Miarą wizualną procesu zwilżania zachodzącego na powierzchni ciała stałego (lub innej cieczy) jest kąt zwilżania. Definiuje się go jako kąt (θ), który utworzony jest w punkcie trójfazowego kontaktu (P) pomiędzy płaszczyzną powierzchni zwilżanej oraz styczną do powierzchni kropli zwilżającej.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie kąta zwilżania.

Kąt zwilżania zależy od trzech parametrów: napięcia powierzchniowego cieczy zwilżającej, swobodnej energii powierzchniowej zwilżanego ciała stałego oraz napięcia międzyfazowego ciało stałe – ciecz. Zależność opisującą równowagę sił działających w punkcie kontaktu trzech faz zaproponował w 1805 roku Thomas Young:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - \gamma_{lv} \cos(\theta) = 0 \quad (1)$$

gdzie: γ_{sv} – swobodna energia powierzchniowa zwilżanego ciała będącego w równowadze z parą nasyconą cieczy zwilżającej, γ_{sl} – napięcie międzyfazowe ciało stałe-ciecz, γ_{lv} – napięcie powierzchniowe cieczy zwilżającej w warunkach pary nasyconej, θ – równowagowy kąt zwilżania.

Warto nadmienić także, iż równanie Younga spełnione będzie tylko i wyłącznie w układach idealnych. Tylko w takim przypadku otrzymana wartość kąta zwilżania będzie wartością równowagową. W układach rzeczywistych, ze względu na brak warunków pary nasyconej oraz zjawisko adhezji cieczy na powierzchni zwilżanej, równanie Younga nie pozwala na obliczenie

wartości równowagowej kąta zwilżania. Z powyższych względów w praktyce stosuje się zmodyfikowane równanie Younga:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad (2)$$

gdzie: γ_s – swobodna energia powierzchniowa ciała zwilżanego zmierzona w warunkach próżni, γ_l – napięcie powierzchniowe cieczy zwilżającej.

Pracę adhezji (rozpływania) można obliczyć za pomocą następującego równania:

$$W_{adh} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = S \quad (3)$$

i jest ona równa współczynnikowi rozpływania S . Oba te parametry są miarą zwilżalności powierzchni. Gdy $S > 0$, ciecz całkowicie zwilża powierzchnię; gdy $S < 0$, wtedy występuje częściowe zwilżanie.

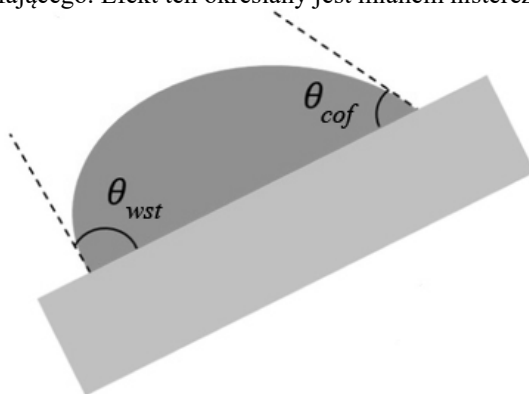
Łącząc równania (2) i (3) otrzymujemy równanie Younga-Dupré, przy pomocy którego możliwe jest obliczenie pracy adhezji cieczy zwilżającej, mając dany jedynie kąt zwilżania oraz napięcie powierzchniowe owej cieczy:

$$W_{adh} = \gamma_l (\cos(\theta) - 1) \quad (4)$$

Ciałem zwilżanym nie musi być zawsze ciało stałe, ponieważ ciecz posiadająca niższe napięcie powierzchniowe może rozlewać się po powierzchni cieczy mającej większe napięcie powierzchniowe; niemożliwe natomiast jest zjawisko odwrotne. Charakterystyka zwilżalności ciał stałych różnymi cieczami ma bardzo duże znaczenie praktyczne przy prowadzeniu wielu procesów przemysłowych takich jak kataliza, flotacja, nanoszenie powłok ochronnych, smarowanie, klejenie i drukowanie.

1.1 Histereza kąta zwilżania

Kąt zwilżania zależy od właściwości zwilżanej powierzchni takich jak chropowatość, nieregularność, heterogeniczność czy obecność innych zaadsorbowanych składników na powierzchni (Tadmor 2004). W przypadku przemieszczania się kropli po powierzchni zmierzony kąt można podzielić na dwie wartości kąta zwilżania: kąt wstępującego (θ_{wst}) oraz kąt cofającego (θ_{cof}); kąt wstępujący będzie zawsze większy od kąta cofającego. Efekt ten określanym jest mianem histerezy kąta zwilżania.



Rys. 2. Rysunek ilustrujący histerezę kąta zwilżania w przypadku przemieszczania się kropli cieczy po powierzchni.

Chibowski oraz Tadmor pokazali, że histereza kąta zwilżania występuje na każdej powierzchni rzeczywistej (Chibowski 2008; De Gennes 1985), a równowagowy kąt zwilżania (θ_r) znajduje się pomiędzy wartością kąta wstępującego a kąta cofającego. Równanie pozwalające na jego obliczenie zaproponował Tadmor (Tadmor 2004):

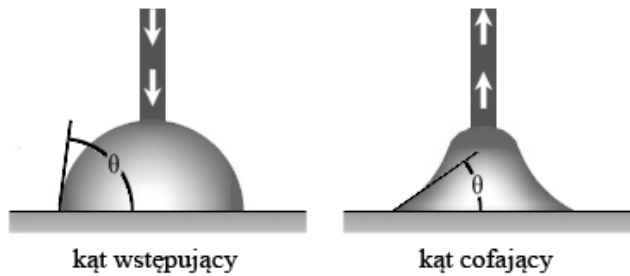
$$\theta_r = \arccos \left(\frac{r_{cof} \cos \theta_{cof} + r_{wst} \cos \theta_{wst}}{r_{cof} + r_{wst}} \right) \quad (5)$$

gdzie parametry r_{wst} i r_{cof} są równe:

$$r_{wst} = \left(\frac{\sin^3 \theta_{wst}}{2 - 3\cos \theta_{wst} + \cos^3 \theta_{wst}} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$$r_{cof} = \left(\frac{\sin^3 \theta_{cof}}{2 - 3\cos \theta_{cof} + \cos^3 \theta_{cof}} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Histerezę kąta zwilżania można obserwować również podczas zmniejszania objętości kropli cieczy nieporuszającej się po powierzchni zwilżanej.



Rys. 3. Histereza kąta zwilżania przy zmianie objętości kropli cieczy.

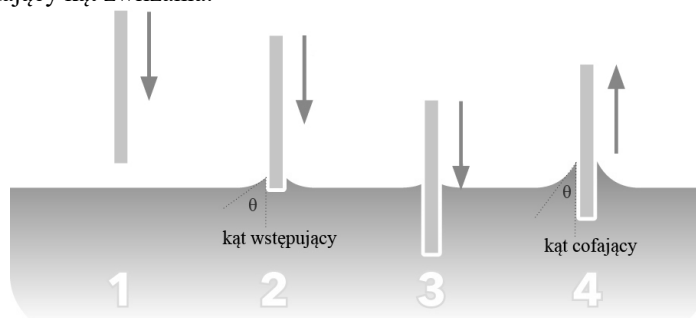
Występowanie histerezy kąta zwilżania można tłumaczyć przy pomocy dwóch grup zjawisk: dynamicznych i termodynamicznych. Do zjawisk dynamicznych należą: oddziaływanie cieczo-powierzchnia, przegrupowania cząsteczek czy wnikanie cieczy w pory; są one zależne od czasu obserwacji. Natomiast zjawiska termodynamiczne spowodowane są niejednorodnością powierzchni i dają możliwość znajdowania się kropli w różnych stanach metastabilnych, do których przypisane są różne kąty zwilżania.

1.2 Metody pomiarów kąta zwilżania

Do trzech głównych grup metod pomiarowych kąta zwilżania należą:

- metoda siedzącej (osadzonej) kropli,
- metoda pęcherzyka powietrza,
- metoda Wilhelmy'ego.

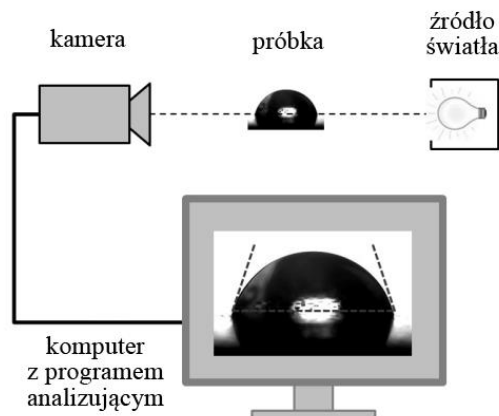
Metoda Wilhelmy'ego polega na prostopadłym zanurzeniu próbki (najczęściej w postaci cienkiej płytki) w cieczy pomiarowej, a następnie jej wyciągnięciu. Próbka zawieszona jest na ramieniu połączonym z układem do pomiaru siły. Mając dane wymiary płytki oraz jej głębokość zanurzenia, a także gęstość i napięcie powierzchniowe badanej cieczy można obliczyć wstępujący cofający kąt zwilżania.



Rys. 4. Schematyczne przedstawienie pomiaru kąta zwilżania przy pomocy płytki Wilhelmy'ego.

Metoda pęcherzyka powietrza polega na zanurzeniu badanej płytki w cieczy pomiarowej w taki sposób, aby jej płaszczyzna była prostopadła do siły wyporu. Pod dolną płaszczyznę płytki wprowadza się za pomocą mikrostrzykawki pęcherzyk powietrza i za pomocą jego kształtu wyznacza kąt zwilżania. Główną wadą metody jest brak możliwości badania histerezy kąta zwilżania (niemożliwość pomiaru kąta wstępującego i cofającego), jednak nie występuje tu błąd pomiaru kąta powodowany siłami grawitacji.

Metoda siedzącej (osadzonej) kropli jest najczęściej wykorzystywana w praktyce laboratoryjnej. Polega na analizie kształtu kropli cieczy pomiarowej osadzonej na badanej powierzchni za pomocą goniometru lub, coraz częściej, za pomocą programu komputerowego.



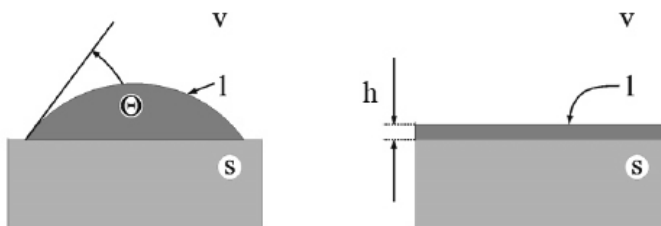
Rys. 5. Schemat układu pomiarowego do badania kątów zwilżania metodą siedzącej kropli.

Podczas pomiarów należy zadbać o warunki, w których jak najlepiej spełnione będzie równanie Younga:

- jak największa homogeniczność badanej powierzchni – powinna być możliwie jednorodna oraz odpowiednio przygotowana (oczyszczona i odtłuszczona),
- ustalona temperatura pomiaru,
- warunki pary nasyconej badanej cieczy – preferowane stosowanie specjalnych komór pomiarowych,
- oraz możliwie małe objętości kropli – pozwala to zminimalizować działanie sił grawitacji powodujących rozplywanie się kropli,
- jak najkrótszy czas pomiaru – niweluje efekty związane z parowaniem kropli, a także działaniem sił grawitacyjnych.

1.3 Przemiana fazowa zwilżania

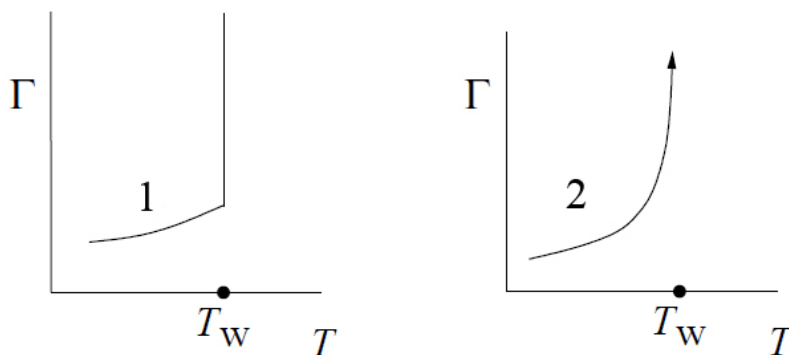
Temperatura układu jest jednym z czynników determinujących proces zwilżania. Wraz z jej wzrostem maleje kąt zwilżania, aby po przekroczeniu pewnej temperatury T_w nastąpiło całkowite zwilżenie powierzchni. Następuje wtedy przemiana fazowa zwilżania, a warstwa cieczy na powierzchni osiąga grubość makroskopową.



Rys. 6. Rysunek ilustrujący poglądowo przemianę fazową zwilżania.

Przejęcie pomiędzy strukturami przedstawionymi na Rys. 6 może przebiec na dwa sposoby – możliwa jest przemiana fazowa zwilżania pierwszego i drugiego rzędu. Rzędowość przemiany fazowej zwilżania można stwierdzić, analizując przebieg zależności cosinusa kąta zwilżania od temperatury. Liniowy przebieg zależności w pobliżu temperatury zwilżania określa przemianę fazową pierwszego rzędu, w przeciwnym razie będzie to przemiana fazowa rzędu drugiego.

Układ ciało stałe-ciecz-gaz, w którym występuje zjawisko zwilżania (Cahn 1977), można scharakteryzować mierząc adsorpcję (Γ). W temperaturze T_w adsorpcja mierzona wzdłuż krzywej współlistnienia para-ciecz rozbiega się do nieskończoności – por. Rys. 7. Dla przemiany fazowej zwilżania pierwszego rzędu adsorpcja w temperaturze zwilżania skokowo rozbiega się do nieskończoności; natomiast dla przemiany fazowej zwilżania drugiego rzędu adsorpcja będzie wzrastać w sposób ciągły w miarę zbliżania się do temperatury zwilżania.



Rys. 7. Porównanie zależności adsorpcji od temperatury dla przemian fazowych zwilżania pierwszego (krzywa 1) i drugiego (krzywa 2) rzędu.

Przemianę fazową zwilżania scharakteryzować można za pomocą powierzchniowych wykładników krytycznych, czyli stałych liczb występujących w wykładniku zależności danej wielkości fizycznej (posiadającej rozbieżność potęgową wokół temperatury przejścia fazowego) od temperatury (Bonn 1999).

2. Materiały i metody

Pomiary kątów zwilżania powierzchni krzemowej przez wodę wykonano za pomocą metody siedzącej (osadzonej) kropli. Jako powierzchni badawczej używano płytek krzemowych o wymiarach około 2 cm × 5 cm i grubości około 1 mm. Przygotowanie podłoża (płytek) mające na celu oczyszczenie i odfuszczenie badanej powierzchni przebiegało czterostopniowo:

- A. usunięcie zanieczyszczeń przy pomocy chusteczki laboratoryjnej i opłukanie płytek wodą destylowaną;
- B. 15 minutowa kąpiel płytek w acetonie przy użyciu łaźni ultradźwiękowej;
- C. 15 minutowa kąpiel płytek w metanolu przy użyciu łaźni ultradźwiękowej;
- D. przepłukanie płytek chloroformem.

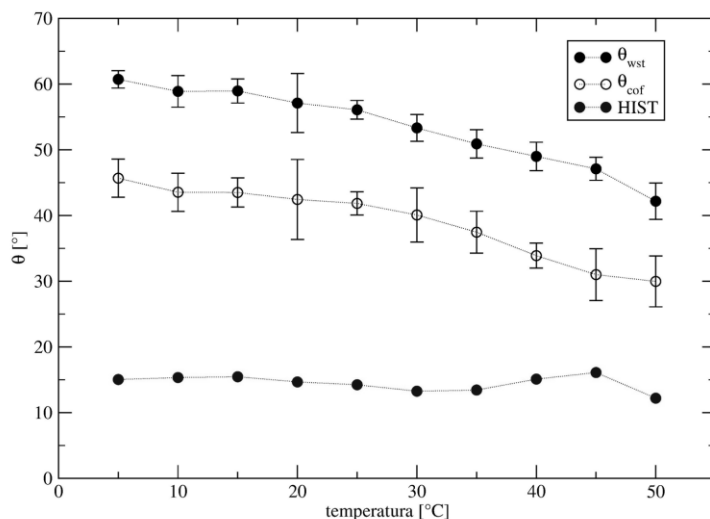
Przygotowane w powyższy sposób płytki umieszczano, po osiągnięciu żądanej temperatury, w termostатовanej komorze aparatu do pomiarów kątów zwilżania. Na umieszczonych w komorze pomiarowej płytkach krzemowych osadzano za pomocą mikrostrzykawki kroplę wody o objętości 6 μ l i niezwłocznie mierzono wartość wstępującego kąta zwilżania. Następnie zmniejszono objętość kropli o 1/3 poprzez odessanie za pomocą mikrostrzykawki 2 μ l, po czym od razu mierzono wartość cofającego kąta zwilżania. Jako ciecz zwilżającą używano wody wysokiej czystości, dejonizowanej za pomocą systemu oczyszczającego Millipore Milli-Q, o wartości rezystywności równej około 18,2 M Ω /cm w 25°C.

Pomiary kątów zwilżania wykonano w termostатовanej komorze w zakresie temperatur od 5°C do 80°C, ze skokiem co 5°C dla każdej serii pomiarowej, która składała się 10 pomiarów pary: kąt wstępujący – kąt cofający. W przypadku dużego rozrzutu wyników pomiary powtarzano.

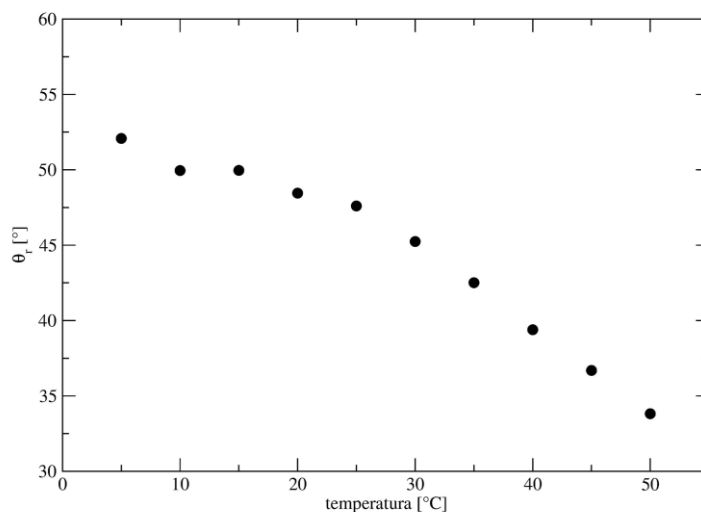
Wynikowe kąty zwilżania zmierzone eksperymentalnie dla danej temperatury są średnią arytmetyczną kątów pochodzących z każdej serii pomiarowej. Dodatkowo, po niektórych seriach pomiarowych kontrolowano warunki w komorze za pomocą zewnętrznego termometru połączonego z higrometrem.

3. Wyniki

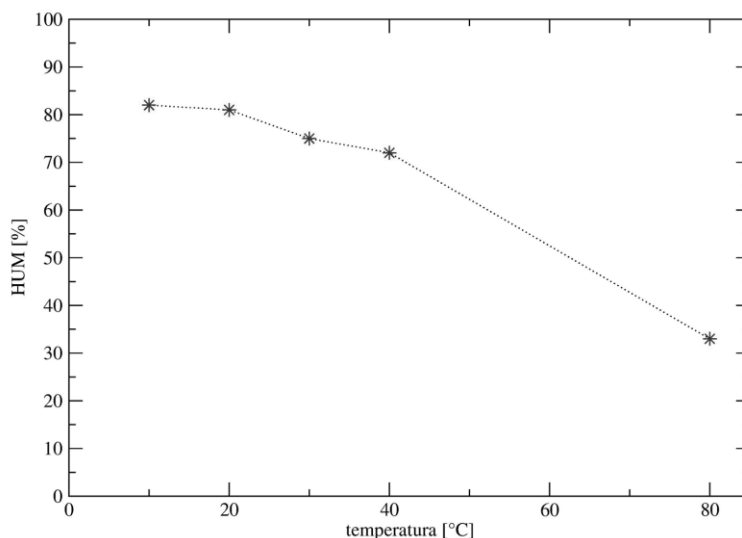
Otrzymane na drodze eksperymentu wyniki pomiarów kąta zwilżania powierzchni krzemowej przez wodę w określonym zakresie temperatur zestawiono na wykresach poniżej. Dla każdej serii pomiarowej obliczono średnią arytmetyczną wartości kąta wstępującego i cofającego (nazywaną dalej zamiennie wstępującym oraz cofającym kątem zwilżania) oraz odchylenia standardowe, a także histerezę kąta zwilżania. Za pomocą wzorów (5), (6) oraz (7) zaproponowanych przez Tadmora obliczono średni kąt równowagowy (nazywany w dalszej części zamiennie kątem zwilżania) w prawidłowym zakresie badanych temperatur.



Rys. 8. Wyniki pomiarów wstępującego i cofającego kąta zwilżania w funkcji temperatury (wartości uśrednione).



Rys. 9. Średni równowagowy kąt zwilżania jako funkcja temperatury.



Rys. 10: Zależność wilgotności względnej (HUM) w komorze pomiarowej od temperatury pomiarów.

4. Dyskusja i wnioski

Zarówno wstępujący, jak i cofający kąt zwilżania w początkowym zakresie temperatur jest zależnością malejącą, którą z dosyć dobrym dopasowaniem można by przybliżyć funkcją liniową. Natomiast histereza jest praktycznie funkcją stałą, oscylującą nieznacznie wokół wartości $14^\circ - 15^\circ$. Dopiero dla pomiarów w temperaturze powyżej 50°C otrzymane wyniki zakłócają monotoniczność funkcji temperatury, powodując widoczne, nieregularne skoki. Z tego też powodu wyniki te zostały odrzucone, jako obciążone zbyt dużym błędem pomiarowym.

Obliczone wartości średniego równowagowego kąta zwilżania znajdują się pomiędzy wartościami średniego kąta wstępującego i średniego kąta cofającego. Dla powierzchni rzeczywistych, na których występuje histereza kąta zwilżania, prawidłowość taka została potwierdzona eksperymentalnie przez Chibowskiego.

Anomalie w monotoniczności zależności temperaturowej kątów zwilżania w zakresie powyżej 50°C można wytłumaczyć spadającą wilgotnością względną panującą w komorze pomiarowej. Na podstawie zmierzonych parametrów można wnioskować jej nieliniową zmianę, zwłaszcza w temperaturze powyżej 50°C , kiedy to wilgotność zaczyna gwałtownie maleć do wartości poniżej 50%. Wartość wilgotności względnej panującej w komorze pomiarowej jest wyznacznikiem tego, jak skutecznie zrealizowane są warunki pary nasyconej wewnątrz układu pomiarowego. Tym samym wahania oraz spadek jej wartości poniżej 50% powoduje, że otrzymane wyniki eksperymentu nie są wiarygodne, ponieważ wykazane jest, że zmiana wilgotności względnej o 10% może powodować zmianę wstępującego kąta zwilżania na powierzchni nawet o 20° .

5. Literatura

- Bonn D (1999) Observation of short-range critical wetting. *Nature* 400: 737-739.
 Cahn JW. (1977) Critical point wetting. *The Journal of Chemical Physics* 66: 3667.
 Chibowski E (2008) Surface free energy of sulfur–Revisited I. Yellow and orange samples solidified against glass *Surface. Journal of Colloid and Interface Science* 319: 505.
 De Gennes PG (1985) Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* 57: 827–863.
 Tadmor R (2004) Line energy and the relation between advancing, receding, and Young contact angles. *Langmuir* 20 (18): 7659–7664.

3. Metody otrzymywania oligomerów alginianu sodu

Production methods of alginate sodium oligosaccharides

Karolina Drewniaczyk, Michał Klann, Ilona Kosińska

Katedra Technologii Surowców Zwierzęcych i Zarządzania Jakością, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Opiekun naukowy: dr hab. Anna Zimoch- Korzycka

Karolina Drewniaczyk: karolinad112@gmail.com

Słowa Kluczowe: alginian sodu, hydroliza, degradacja chemiczna i fizyczna, aplikacja oligomerów alginianu sodu

Streszczenie

Oligosacharydy to pochodne alginianu sodu powstające w procesach depolimeryzacji. W celu określenia struktury polisacharydu oraz zmiany właściwości fizycznych takich jak masa cząsteczkowa alginian poddaje się procesom degradacji enzymatycznej, chemicznej lub fizycznej. W artykule opisano chemiczne metody modyfikacji takie jak degradacja kwasowa oraz oksydacyjna, hydrolizę enzymatyczną przeprowadzaną za pomocą enzymów z klas hydrolaz i liaz oraz metody fizyczne oparte na technikach promieniowania gamma, UV, ultradźwiękach czy procesach mikrofalowych. Produkty rozpadu polimeru, oligosacharydy, są stosowane w przemyśle spożywczym, jako dodatek do żywności o właściwościach przeciwutleniających, jak również związek posiadający zdolność do tworzenia emulsji i zagęszczacz. Poprzez potencjał do tworzenia żelu, pochodne alginianowe mogą mieć zastosowanie w farmacji oraz medycynie jako substancja powlekająca do immobilizacji substancji czynnych bądź w inżynierii tkankowej jako materiał do wytwarzania substytutów uszkodzonych tkanek.

1. Wstęp

Morza i oceany to bioróżnorodny ekosystem. Pokrywają one ponad 70% powierzchni Ziemi, będąc środowiskiem życia dla około 80% organizmów żyjących na naszej planecie. Zwierzęta i rośliny morskie zawierają szeroką gamę charakterystycznych składników bioaktywnych. Bogate są w kwasy omega-3, białka, peptydy, polisacharydy, wielonienasycone kwasy tłuszczowe, fenole, barwniki i inne metabolity wtórne. Polisacharydy pozyskiwane z organizmów morskich to: alginiany, chityna i chitozan, agar czy karageny (Boziaris 2014). Alginiany to określenie soli sodowych, potasowych, wapniowych i amonowych kwasu alginowego. Odkryto je w 1883 roku, a ich produkcja przemysłowa rozpoczęła się w 1929 roku w Kalifornii. Występują one we wszystkich brązowych wodorostach w formie nierozpuszczalnych soli (głównie wapniowych) w przestrzeniach wewnątrzkomórkowych. Ich funkcją jest zapewnienie odpowiedniej giętkości i odporności wodorostów na warunki panujące w środowisku wodnym (Lee i Mooney 2012; Nussinovich 1997).

Alginian sodu to sól sodowa kwasu alginowego. Jest polisacharydem pozyskiwanym z alg brunatnych z rodzaju *Laminaria hyperborea*, *Laminaria digitata*, *Laminaria japonica*, *Ascophyllum nodosum* i *Macrocystis pyrifera*. Możliwa jest również synteza alginianu z bakterii *Azotobacter* i *Pseudomonas*. W przeciwieństwie do ekstrakcji z glonów morskich, umożliwia otrzymanie alginianów o określonych właściwościach i strukturze chemicznej. Modyfikacje bakterii mogą umożliwić wytwarzanie alginianu o szerokich zastosowaniach (Lee i Mooney 2012). Mimo możliwości otrzymywania alginianu również z bakterii, to dostępne handlowe preparaty pochodzą głównie z glonów morskich. Źródła i gatunki glonów określają masę cząsteczkową oraz skład i kolejność kopolimerów alginianów (Pawar i Edgar 2012). Źródła i gatunki glonów determinują masę cząsteczkową, a także skład i kolejność kopolimerów alginianów. Polisacharydy alginianowe zbudowane są z kwasu α -L-guluronowego (bloki G) i β -D-mannuronowego (bloki M), ułożone liniowo w bloki hetero- i homopolimerowe, połączone wiązaniami glikozydowymi. Cechy funkcjonalne alginianu związane są z wiązaniem dwuwartościowych kationów, takich jak Mg^{2+}

i Ca^{2+} . Uważa się, że tylko bloki G są zdolne do wiązania kationów, a więc odpowiadają za zdolność żelowania tego polimeru. Lepkość roztworów alginianu zwiększa się w miarę obniżania pH i jest maksymalna przy wartościach 3,0-3,5. Roztwory alginianowe wytwarza się z polimeru o wysokiej masie cząsteczkowej, dlatego wykazują znaczną lepkość, co często jest niepożądane w aplikacjach przemysłowych.

Alginian ze względu na swoją biodegradowalność, nietoksyczność, zdolność żelowania i występowanie w swej budowie grup hydroksylowych i karboksylowych cieszy się wysokim zainteresowaniem naukowców. Alginiany i jego pochodne, oprócz zastosowania w żywności, wykorzystywane są w biomedycynie, farmacji, stomatologii, inżynierii tkankowej, jak również stanowią substrat do tworzenia energii z biomasy. Ze względu na swoje właściwości przeciwutleniające alginiany i jego oligosacharydy mają zdolność do usuwania metali ciężkich i toksyn z organizmu człowieka. Substancje o właściwościach przeciwutleniających charakteryzuje zdolność do dezaktywacji wolnych rodników zgodnie z dwoma podstawowymi mechanizmami reakcji: (1) mechanizm przeniesienia atomu wodoru, tzw. HAT (ang. *hydrogen atom transfer*), który mierzy zdolność przeciwutleniacza do neutralizowania wolnych rodników poprzez oddanie atomu wodoru i (2) mechanizm przeniesienia pojedynczego elektronu, tzw. SET (ang. *single electron transfer*), w którym mieszaninę reakcyjną stanowią przeciwutleniacz i utleniacz zmieniający barwę wskutek redukcji, czyli przeniesienia elektronu z antyoksydantu na utleniacz. Związki z podwójnym wiązaniem węgiel-węgiel, mają największe zdolności przeciwutleniające. Badania wykazały, że taką umiejętność posiadają oligosacharydy alginianowe (AOs – *alginate oligosaccharides*) (Falkeborg i in. 2014). Stwierdzono, że oligosacharydy te są zdolne do całkowitego (100%) hamowania utleniania kwasu linolowego w emulsji wywołanego żelazem. Stopień ochrony przed utlenianiem uzyskany przez oligosacharydy alginianowe jest wyższy niż kwasu askorbinowego, który był zdolny do hamowania oksydacji w 89% i wyższy w porównaniu do alginianu. Stwierdzono, że działanie antyoksydacyjne oligosacharydów wynika z obecności w ich strukturze sprzężonego kwasu alkenowego, który powstaje podczas enzymatycznej depolimeryzacji alginianu. Zatem oligosacharydy alginianowe mogą mieć potencjalne zastosowanie w przemyśle spożywczym jako naturalne przeciwutleniacze.

2. Opis zagadnienia

W celu zwiększenia możliwości aplikacyjnych alginianu, poddaje się go modyfikacjom fizycznym, chemicznym, bądź enzymatycznym. Wyróżnia się hydrolizę kwasową przebiegającą przy użyciu kwasu siarkowego, chlorowodorowego, hydrolizę fizyczną zachodzącą przy zastosowaniu promieniowania jonizującego, ultradźwięków czy promieni UV oraz hydrolizę enzymatyczną stosując enzymy z klasy hydrolaz i liaz.

W celu degradacji alginianów metodą chemiczną wykorzystuje się najczęściej, kwas solny, hydrochinon, wodorosiarczek sodu, nadjodan sodu, kwas askorbinowy czy nadtlenek wodoru. Proces przebiega zazwyczaj w wyższych temperaturach (50-90°C), a czas reakcji jest różny, zwykle 2-6 godzin. Falkeborg wykorzystał hydrolizę kwasową w celu otrzymania frakcji bogatych w mannuronian i glukuronian. Wykazał, że z 1000 mg alginianu sodu można wyizolować 200-300 mg poliglukuronianu i 270-370 mg polimannuronianu o czystości 80-90% (Falkeborg i in. 2014). Larsen wyekstrahował alginiany z brązowych alg morskich, z wybrzeży Morza Czerwonego, z rodzaju *C. trinode* i *S. latifolium*. W wyniku zastosowania częściowej hydrolizy, z 0,5 g alginianu otrzymali 0,071 g M i 0,155 g G z *C. trinode* oraz 0,087 g M i 0,169 g G z *S. latifolium* (Larsen i in. 2003). Zespół Fenoradosoa stosując częściową hydrolizę przy użyciu kwasu solnego, z 1 g alginianu sodu otrzymanego z brązowych alg z rodzaju *S. turbinarioides*, uzyskali wydajność poszczególnych frakcji równą: 30% G, 40% M i 12% M/G (Fenoradosoa i in. 2010). Leal i in. otrzymali w czasie częściowej hydrolizy alginianu sodu z brązowych alg morskich z rodzaju *L. flavicans*: 41,3% M, 22,2 G%, 8,5%, M/G, z *D. ligulata*: 37% M, 47,1% G, 3,5% M/G, natomiast z *D. dystans*: 25,1% M, 56,4% G, 3,7% M/G. Częściowa hydroliza kwasowa każdego z alginianu dała trzy frakcje o wydajności ~75% (Leal i in. 2008). Zawartość bloków G w komercyjnie dostępnych preparatach waha się między 14,0-31,0% (Qin 2008). W kwasowej hydrolizie trudno jest osiągnąć wydajność 65-70% (Du i in. 2011). Zastosowanie alginianu sodu, którego źródło pochodzenia i stosunek poszczególnych frakcji

zależy od źródła bądź pochodzenia alginianu będzie determinował jakość i ilość otrzymanych AOs (Draget 2009). Ponadto ekstrakcja alginianów z różnych źródeł dostarcza frakcji M i G o różnych zawartościach i odmiennej długości poszczególnych bloków (Tonnesen i Karlsen 2002).

Degradację można również prowadzić metodami fizycznymi: przez działanie temperaturą, promieniowaniem gamma, promieniowaniem ultrafioletowym lub ultradźwiękami. Metoda wykorzystująca napromieniowywanie światłem ultrafioletowym polega na rozszczepieniu łańcuchów polimerów na skutek absorbowania przez nie energii dostarczanej przez fale. Skutkiem rozszczepienia łańcuchów jest powstanie wolnych rodników. Te zaś są w stanie rozpocząć kolejne reakcje łańcuchowe, obejmujące rekombinację lub degradację łańcuchów polimerów. Degradacja wywołana działalnością rodników prowadzić może do akcydentalnych rozszczepień łańcucha głównego polimeru lub dysocjacji grup bocznych. Metoda wykorzystująca promieniowanie ultrafioletowe posiada ograniczenia związane z niską przenikalnością fal w głąb roztworu. Ze względu na to metoda ta może być zastosowana dla odpowiednio płytkich roztworów lub wymaga ona ciągłego mieszania roztworu, aby zapewnić pełną penetrację mieszaniny. Spośród metod fizycznych metoda wykorzystująca UV jest metodą najszybszą. Degradacja łańcuchów polimerów w tej metodzie może zajmować od kilku do kilkunastu minut naświetlania (Nagasawa i in. 2000). Metoda wykorzystująca promieniowanie gamma, podobnie jak wyżej opisana metoda, polega na rozszczepieniu łańcuchów na skutek działania wolnych rodników. Zastosowanie promieni gamma wywołuje efekty bardzo zbliżone do tych wywoływanych przez promieniowanie UV. Zasadniczym czynnikiem odróżniającym metodę wykorzystującą promienie gamma jest medium absorbujące promieniowanie. Głównym odbiorcą fal gamma w wodnych roztworach alginianu jest woda. Na skutek absorbowania promieniowania, w wodzie tworzą się nietrwałe, przejściowe formy rodników, które, poprzez wejście w interakcje z polimerami alginianu wywołują analogiczne reakcje (rekombinacje, degradacje), do tych które powstają na skutek oddziaływania promieniowania ultrafioletowego. Zastosowanie promieniowania gamma jest bardziej efektywne energetycznie niż zastosowanie promieniowania UV. Wadą techniki wykorzystującej promieniowanie gamma jest wymagany o wiele większy czas napromieniowywania (kilka godzin), niż w przypadku promieni ultrafioletowych. Podczas stosowania każdego z wymienionych rodzajów promieniowania obserwowane jest zwiększenie natężenia degradacji polimerów wraz z coraz to zmniejszającym się stopniem ich koncentracji (Hsu i in. 2002). Im roztwór polimerów jest bardziej skoncentrowany, tym więcej zachodzi reakcji rekombinacji. W miarę jak stężenie alginianu ulega zmniejszeniu, poprzez zwiększenie wzajemnych dystansów oddzielających indywidualne wolne rodniki, spada ilość zachodzących rekombinacji. W wyniku doświadczenia przeprowadzonego przez Wasikiewicza, które obejmowało odpowiednio napromieniowywanie 10 ml mieszaniny alginianu sodu promieniami gamma, generowanymi z ^{60}Co w warunkach normalnych, dawką od 0,5 do 200 kGy w tempie 10 kGy/h oraz wystawienie 10ml roztworu alginianu sodu na działanie lampy UV w odległości 7 cm od źródła promieniowania, otrzymano następujące wyniki: średnia masa cząsteczkowa 1% roztworu po wystawieniu na działanie każdego z promieniowań wynosiła $7,74 \cdot 10^3 \text{Da}$ dla promieniowania gamma oraz $5,37 \cdot 10^4 \text{Da}$ dla promieniowania UV. Wartość początkowa masy cząsteczkowej roztworu wynosiła $2,16 \cdot 10^6 \text{Da}$ (Wasikiewicz 2005).

Alternatywną metodą fizyczną pozyskiwania oligomerów jest wystawienie alginianu sodu na działanie mikrofal. Napromieniowywanie mikrofalowe to efektywny sposób dostarczania energii termicznej, który stał się standardem w wielu dziedzinach chemii. Zastosowanie mikrofal jako źródła ciepła pozwala na zmniejszenie ilości koniecznych chemikaliów do przeprowadzenia hydrolizy, w porównaniu z metodą hydrolizy kwasowej. Stosowanie mikrofal drastycznie zmniejsza też czas wymagany do przeprowadzenia hydrolizy. W doświadczeniu przeprowadzonym przez Cathara wykazano, że zastosowanie mikrofal w hydrolizie daje bardzo zbliżone rezultaty w porównaniu z wynikami uzyskiwanymi w konwencjonalnych metodach hydrolizy kwasowej. Stosunek M/G uzyskany w zoptymalizowanych warunkach (0,25M kwas siarkowy (VI) lub 0,15M kwas szczawowy) z zastosowaniem mikrofal w ciągu 4 minut wynosił odpowiednio 0,380 dla kwasu szczawowego i 0,385 dla kwasu siarkowego (VI). Wyniki te zestawiono z stosunkiem M/G, uzyskanym przez hydroilizę kwasową z zastosowaniem 80% kwasu siarkowego (VI) w temperaturze 20°C w ciągu 18 h, który wyniósł 0,394 (Chhatbar i in. 2009).

Hydroliza enzymatyczna alginianu jest powszechna i dość szczegółowo opisana w literaturze. Przeprowadzana jest przy użyciu liazы alginianowej, znanej również jako alginazy, została wyizolowana z wielu różnych źródeł, na przykład zepsutych brązowych alg, mięczaków i bakterii (Liaza powoduje β -eliminację z wytworzeniem nienasyconych związków. Degradacja przebiega szybciej przy $5,0 < \text{pH} < 10,00$. Hydroliza w wysokim pH przebiega według mechanizmu β -eliminacji i polega na odebraniu protonu z pozycji C-5, co powoduje odebranie elektronów z grupy karbonylowej z pozycji C-6. Kiedy grupa karboksylowa w pozycji C-6 jest zjonizowana, odciążenie elektronów z grupy C-5 jest trudniejsze, a niżeli wtedy, gdy grupa karboksylowa jest w postaci sprotonowanej (Thomas i in. 2013). Przy niskim pH hydroliza jest katalizowana kwasem. Łańcuch alginianowy można również degradować w obecności związków redukujących w obojętnym pH. Postęp hydrolizy enzymatycznej może być kontrolowany m.in. przez pomiar absorbancji przy 234 nm, który wzrasta wraz ze wzrostem czasu degradacji i przyrostu stężenia nienasyconych oligoalginianów (Kelishomi i in. 2016). Według Falkeborg i in. tempo depolimeryzacji enzymatycznej alginianu sodu liazą alginianową jest największe w pierwszych 2 godzinach reakcji, podczas których osiągnięto aż 37% finalnej absorbancji. Po tym czasie absorbancja wzrastała liniowo, tj. 0,32 jednostki absorbancji na godzinę. Po 48 godzinach, stwierdzono brak znaczącego wzrostu absorbancji, co wskazuje, że równowaga mieszaniny oligosacharydów została osiągnięta (Falkeborg i in. 2014).

Odrębną grupę metod depolimeryzacji alginianu stanowią metody kombinowane. Najczęściej jest to połączenie metody chemicznej z fizyczną. Choi i Choi zastosowali nadtlenek wodoru oraz ultradźwięki do modyfikacji wysokocząsteczkowego alginianu sodu. Okazało się, że depolimeryzacja zachodzi poprzez pękanie wiązań 1,4-glikozydowych alginianu sodu i tworzenie grup mrówczanowych w głównym łańcuchu w określonych warunkach środowiska. Masa cząsteczkowa 2% roztworu alginianu zmniejszyła się z 450 do 15,9 kDa przez 0,5 godziny w 50°C. PDI (wskaźnik polidispersyjności) alginianu depolimeryzowanego w tym badaniu był znacznie niższy w porównaniu z tymi otrzymanymi metodą degradacji chemicznej. PDI był w zakresie 1,5 ~ 2,5 w testowanych warunkach reakcji (Choi i Choi 2011). Luan otrzymał zdegradowane związki alginianowe o masie cząsteczkowej 7–26, 40–77 lub 11–26 kDa przez napromieniowanie γ w połączeniu z nadtlakiem wodoru. Oligoalginian o masie 14 kDa, przygotowany tą metodą sprzyjał wzrostowi gorczycy i sałaty w optymalnym stężeniu 75 mg / l. Efekty pobudzania wzrostu oligoalginianu wytworzonego przez napromieniowanie γ w obecności H_2O_2 były statystycznie równoważne z tymi dla oligoalginianu wytworzonego tylko przez napromieniowanie γ . Połączenie napromieniowania γ i H_2O_2 zmniejszyło wymaganą dawkę napromieniowania w stosunku do oligoalginianu wytwarzanego tylko przez napromieniowanie γ . Metodę skojarzoną (napromieniowanie γ / H_2O_2) można prowadzić na dużą skalę przy niskich kosztach, aby wytworzyć oligoalginian do stosowania jako promotora wzrostu roślin w przemyśle rolnym (Luan i in. 2012).

Oligosacharydom alginianowym przypisuje się zwiększenie odporności na suszę poprzez zwiększenie biomasy, zawartości chlorofilu i proliny oraz aktywności enzymów antyoksydacyjnych. Stosowanie AOs w odpowiedni sposób może zwiększyć odporność pszenicy w czasie suszy. Stwierdzono, że AOs są przyjazne dla środowiska i wolne od zanieczyszczeń, dlatego mogą mieć zastosowanie w rolnictwie (Liu i in. 2015). Hydrożele alginianowe mogą być stosowane również w farmacji ze względu na kontrolowane uwalnianie leku przez porowaty niskocząsteczkowy żel, który umożliwia szybką dyfuzję cząsteczek (Lee i Mooney 2012). Możliwe jest również wykorzystanie oligomerów alginianowych jako środków przeciwwgrzybiczych. Wykazano, że oligoglukuronian (OligoG), powstały w wyniku degradacji alginianu, może mieć potencjalne działanie antybakteryjne oraz może zapobiegać tworzeniu się biofilmu. Badania dowiodły, że OligoG zapobiega rozwojowi grzybów z rodzaju *Candida* i *Aspergillus* i może nasilać aktywność środków przeciwwgrzybiczych (Tøndervik i in. 2014). Oligosacharydy alginianowe mogą mieć potencjalne zastosowanie w przemyśle spożywczym jako naturalne przeciwutleniacze (Falkeborg i in. 2014). Niekontrolowane i nieodpowiednie stosowanie antybiotyków skutkuje coraz częstszym występowaniem patogenów opornych na antybiotyki. Wykorzystanie oligosacharydów (OligoG) w nanomedycynie, może zakłócać działalność opornych bakterii przez tworzenie biofilmu i zmniejszenie odporności na leczenie antybiotykami. OligoG zwiększa skuteczność tradycyjnych

antybiotyków wobec ważnych patogenów, w tym *Pseudomonas*, *Acinetobacter* i *Burkholderia* spp. (Khan i in. 2012).

Otrzymane w procesach degradacji alginianu, oligosacharydy alginianowe, mają szereg zastosowań w przemyśle spożywczym jako przeciwutleniacz, środek zagęszczający, emulgator oraz materiał rdzenia w procesach enkapsulacji substancji biologicznie czynnych. Ze względu na niską masę cząsteczkową AOs pozostają w roztworze w wysokim stężeniu bez znaczącego wzrostu lepkości i mogą być dostosowane do precyzyjnie określonego składu chemicznego i masy cząsteczkowej. Daje to możliwość zaprojektowania skutecznych preparatów o ściśle określonych właściwościach i efektach biologicznych. Właściwości obecnie identyfikowane dla oligomerów alginianu stanowią obiecujące nowe podejście w leczeniu przewlekłych chorób płuc, zakażeń biofilmem i stosowaniu antybiotyków. Należy podkreślić doskonały profil bezpieczeństwa i nowe właściwości chemiczne oligomerów alginianu, które determinują ich potencjał w wielu zastosowaniach również terapeutycznych.

3. Podsumowanie

Hydroliza kwasowa jest metodą prostą i tanią, a proces jest łatwy do opanowania. Wadami są możliwość tworzenia substancji toksycznych: nadtlenuków i wolnych rodników, które degradują monosacharydy oraz wytwarzanie oligosacharydów o niskiej wydajności. Z tych powodów niezbędna jest obserwacja warunków reakcji, tj. stężenia użytego kwasu, czasu, temperatury, pH i przeprowadzenie wstępnych badań. Metody chemiczne wspomagane ultradźwiękami lub mikrofalami pozwalają uzyskać podobne rezultaty co metody klasyczne w łagodniejszych warunkach, co pozwala na zmniejszenie ryzyka wystąpienia negatywnych skutków. Z kolei hydroliza enzymatyczna alginianu sodu jest metodą dobrze poznaną, a warunki zostały zoptymalizowane. Inne metody są w dalszym ciągu weryfikowane w celu ustalenia warunków procesu i sprawdzenia potencjalnych możliwości wykorzystania w przemyśle. Dlatego metoda enzymatyczna z wykorzystaniem liazy wydaje się być najbardziej zasadną, ze względu na bezpieczeństwo pracy, specyficzność otrzymanych produktów oraz powtarzalność.

4. Literatura

- Boziaris IS (2014) Food ingredients from the marine environment. Marine biotechnology meets food science and technology. *Frontiers in Marine Science* 1: 66.
- Chhatbar, M, Meena R, Prasad K, Siddhanta AK (2009) Microwave assisted rapid method for hydrolysis of sodium alginate for M/G ratio determination. *Carbohydrate Polymers* 76(4): 650–656.
- Choi SK, Choi YS (2011) Depolymerization of Alginates by Hydrogen Peroxide/Ultrasonic Irradiation. *Polymer Korea* 35(5): 444-450.
- Dragnet KI (2009) Alginates. In: Phillips G.O., Williams P.A, editors. *Handbook of hydrocolloids: 379-395.*
- Du B, Song Y, Hu X i in. (2011) Oligosaccharides prepared by acid hydrolysis of polysaccharides from pumpkin (*Cucurbita moschata*) pulp and their prebiotic activities. *International Journal of Food Science and Technology* 46: 982-987.
- Falkeborg M, Cheong LZ, Gianfico C i in. (2014) Alginate oligosaccharides: Enzymatic preparation and antioxidant property evaluation. *Food Chemistry* 164: 185-194.
- Fenoradosa TA, Ali G, Delattre C i in. (2010) Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow. *Journal of Applied Phycology* 22: 131-137.
- Hsu SC, Don TM, Chiu WY (2002) Free radical degradation of chitosan with potassium persulfate. *Polymer Degradation and Stability* 75(1): 73–83
- Kelishomi ZH, Goliaei B, Mahdavi H i in. (2016) Antioxidant activity of low molecular weight alginate produced by thermal treatment. *Food Chemistry* 196: 897-902.

- Khan S, Trndervik A, Sletta H i in. (2012) Overcoming Drug Resistance with Alginate Oligosaccharides Able To Potentiate the Action of Selected Antibiotics. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 56 (10): 5134-5141.
- Larsen B, Salem DMSA, Sallam MAE i in. (2003) Characterization of the alginates from algae harvested at the Egyptian Red Sea coast. *Carbohydrate Research* 338: 2325-2336.
- Leal D, Matsuhiro B, Rossi M i in. (2008) FT-IR spectra of alginic acid block fractions in three species of brown seaweeds. *Carbohydrate Research* 343: 308-316.
- Lee KY, Mooney DJ (2012) Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science* 37: 106-126.
- Liu J, Willför S, Xu C (2015) A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibres* 5: 31-61.
- Luan LQ, Ha VTT, Uyen NHP i in. (2012) Preparation of Oligoalginate Plant Growth Promoter by γ Irradiation of Alginate Solution Containing Hydrogen Peroxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (7): 1737-1741.
- Nagasawa N, Mitomo H, Yoshii F, Kume T (2000) Radiation-induced degradation of sodium alginate. *Polym. Deg. and Stab.* 69: 279-285.
- Thomas F, Lundqvist LCE, Jam M i in. (2013) Comparative characterization of two marine Alginate Lyases from *Zobellia galactanivorans* reveals distinct modes of action and exquisite adaptation to their natural substrate. *The Journal of Biological Chemistry* 288 (32): 23021-23037.
- Tøndervik A, Sletta H, Klinkenberg G i in. (2014) Alginate Oligosaccharides Inhibit Fungal Cell Growth and Potentiate the Activity of Antifungals against *Candida* and *Aspergillus* spp. www.plosone.org.
- Tonnesen HH, Karlson J (2002) Alginate in drug delivery systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy* 28: 621-30.
- Wasikiewicz, JM, Yoshii F, Nagasawa N, Wach RA, Mitomo H (2005) Degradation of chitosan and sodium alginate by gamma radiation, sonochemical and ultraviolet methods. *Radiation Physics and Chemistry* 73(5): 287-295.

4. Naturalne sorbenty używane do usuwania zanieczyszczeń wód metalami ciężkimi

Natural sorbents used to remove heavy metal contamination from wastewater

Marta Kalbarczyk

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Skłodowskiej- Curie w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Aleksandra Szczeń, prof. UMCS

Marta Kalbarczyk: marta.kalbarczyk@poczta.lublin.umcs.pl

Słowa kluczowe: bioadsorbenty, biosorpcja, pojemność sorpcyjna

Streszczenie

Obecność metali ciężkich w systemach wodnych jest szkodliwa dla żyjących gatunków. Niestety, ścieki wodne zawierające metale ciężkie są odprowadzane w sposób prowadzący do zanieczyszczenia wód i gleb. Metale ciężkie nie są biodegradowalne, a ich tendencja do nagromadzania się w żywych organizmach często powoduje różne, niepożądane konsekwencje, dlatego usuwanie tych zanieczyszczeń ze ścieków różnego pochodzenia stało się jednym z kluczowych zagadnień związanych z ochroną środowiska. Skutecznym sposobem usuwania tych zanieczyszczeń jest adsorbowanie jonów metali na powierzchni adsorbentu. Istotnymi czynnikami przy doborze adsorbentu są: pojemność sorpcyjna, powinowactwo do adsorbentu, selektywność, cena i wiele innych. Naturalnie występujące materiały mają tę zaletę, że są lokalnie dostępne, a koszty ich wykorzystania nie są wysokie. Niniejszy artykuł ma na celu porównanie właściwości alternatywnych adsorbentów i ich zalet w stosunku do najczęściej używanego węgla aktywnego.

1. Wstęp

Usuwanie zanieczyszczeń metalami ciężkimi z wód i ścieków jest niezwykle ważnym zagadnieniem związanym z ochroną środowiska. Najczęściej w tym celu wykorzystuje się adsorbpcję na węglu aktywnym. Mimo, że węgiel aktywny jest adsorbentem bezpiecznym dla środowiska, generuje on wysokie koszty procesu z uwagi na swoją cenę, im lepsza jakość, tym koszty są wyższe. Istnieje więc duże na inne materiały o podobnych właściwościach, lecz niższej cenie. Wielu naukowców zainteresowało się tworzeniem alternatywnych materiałów mogących zastąpić drogi węgiel aktywny. Jak dotąd uwaga skupiała się na różnych adsorbentach, wykazujących się dużą pojemnością sorpcyjną względem metali ciężkich, które byłyby zdolne do ich usuwania z zanieczyszczonych wód i byłyby bardziej korzystne z ekonomicznego punktu widzenia.

Uwzględniając wszystkie powyższe argumenty, największe zainteresowanie naukowców skupia się wokół tanich i lokalnie dostępnych materiałów, takich jak: chitozan, zeolity czy też różnego rodzaju odpady pochodzącym z procesów przemysłowych m.in. popiół, węgiel czy tlenki, które również spełniają nowe standardy.

2. Opis zagadnienia

Możliwość wykorzystania danego materiału w roli adsorbentu zależy od wielu czynników, jednak najważniejszym z nich jest jego pojemność sorpcyjna. Aby proces przebiegał w zamierzony sposób, materiał musi wykazywać się pewnymi cechami budowy, które umożliwią mu oddziaływanie z adsorbentem. Oddziaływania te mogą mieć różny charakter, adsorbpcja może się odbywać na skutek wiązania chemicznego, wymiany jonowej czy oddziaływań hydrofilowo-hydrofobowych.

Chitozan posiada charakterystyczną i bardzo dużą zdolność do wiązania metali i jest dużo tańszy w porównaniu z węglem aktywnym. W krajach azjatyckich, tj.: Tajlandia, Japonia czy Chiny, ogólnie dostępne odpady pochodzące z owoców morza (np. pancerze krewetek, homarów czy krabów) mogą stanowić obiecujące źródło pozyskiwania chitozanu. W konsekwencji wykorzystanie

chitozanu jako adsorbentu do oczyszczania wód z metali ciężkich niesie za sobą duże korzyści (McKay i in. 1989).

Naturalne zeolity również cieszą się zainteresowaniem z uwagi na ich różnorodne właściwości, takie jak chociażby zdolność wymiany jonowej. Ogromne depozyty tego materiału znajdują się w wielu krajach, np.: Wielkiej Brytanii, Grecji, Włoszech, Meksyku, Iranie czy Jordanii, co zapewnia ich niską cenę (Grant i in. 1987).

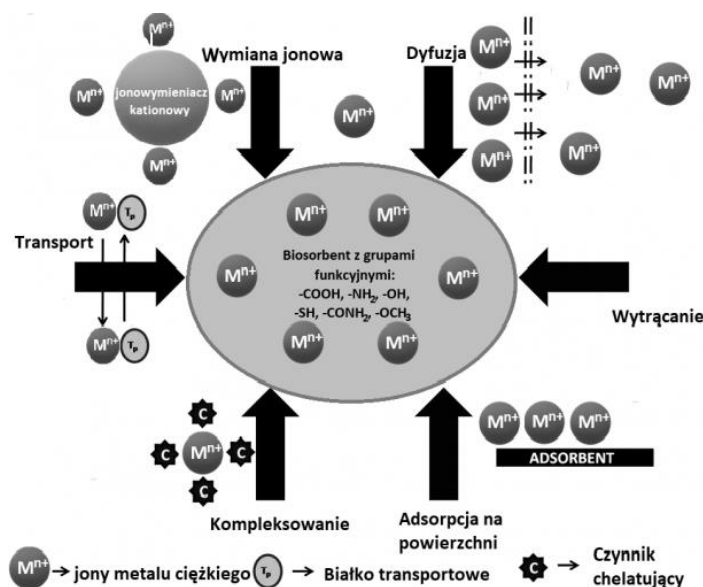
Odpady przemysłowe stanowią również grupę materiałów, które można stosować jako adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi. Często wymagają jednak niewielkiej ingerencji w celu poprawy ich zdolności sorpcyjnych. Są one wytwarzane jako produkty uboczne różnych, szeroko stosowanych w przemyśle procesów. Odkąd zaczęły się one lokalnie pojawiać w ogromnych ilościach, stały się niezwykle tanie. w Indiach, różnego typu odpady przemysłowe, takie jak lignina czy wodorotlenek żelaza (III), są nieustannie badane pod kątem ich zastosowania do usuwania zanieczyszczeń wód (Pansini i in. 1991).

Inne tanie i szeroko dostępne odpady o potencjale adsorpcyjnym pochodzą z przemysłu rolniczego. Mimo, iż często wymagają przetworzenia by móc je wykorzystać jako adsorbenty o satysfakcjonującej wydajności, w dalszym ciągu stanowią atrakcyjną alternatywę dla dotychczasowych rozwiązań.

Usuwanie jonów metali ciężkich ze zbiorników wodnych za pomocą odpadów rolniczych i spożywczych opiera się na procesie biosorpcji. W nawiązaniu do dużego powinowactwa jonów metalu do sorbentu, są one przyciągane i wiązane przez procesy będące efektem kilku mechanizmów takich jak chemisorpcja, kompleksowanie, adsorpcja na powierzchni i w porach, wymiana jonowa, chelatowanie, adsorpcja na skutek oddziaływań fizycznych, uwięzienie wewnątrz i między włóknami kapilar oraz przestrzeni w sieci strukturalnej sacharydów, a także dyfuzja przez ścianki i membrany (Rys. 1).

Niektóre z biosorbentów wykazują małą selektywność i zatrzymują na swojej powierzchni różne kationy metali, natomiast inne są specyficzne dla różnych typów metalu w zależności od ich składu chemicznego (Namasivayam i Ranganathan 1992).

Z uwagi na coraz większą ilość prac naukowych poświęconych innowacyjnym materiałom o zdolnościach sorpcyjnych niniejsza praca ma na celu zestawienie oraz porównanie niektórych z nich.



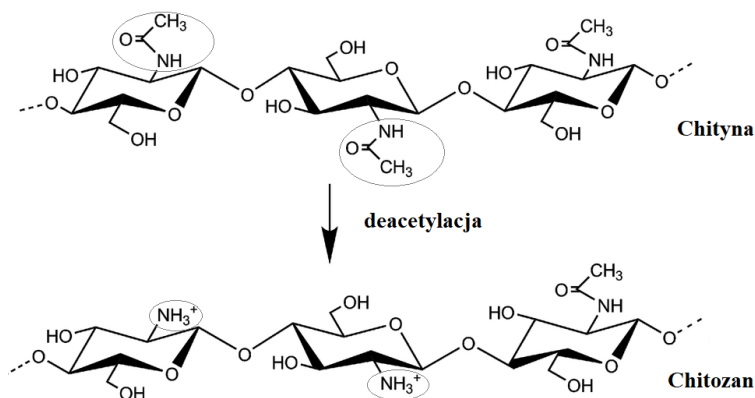
Rys.1. Schemat obrazujący oddziaływania zachodzące podczas adsorpcji (Elsherifa i in. 2018).

3. Przegląd literatury

Spośród różnych biosorbentów, chityna jest drugim, najbardziej powszechnym biopolimerem, zaraz po celulozie. Jednakże istotniejszym materiałem od chityny jest chitozan, który posiada strukturę podobną do celulozy. Obecnie chitozan jest uważany za jeden z najważniejszych biomateriałów, które można wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego.

Chitozan jest otrzymywany poprzez alkilową N- deacetylację chityny (Rys. 2), która jest zawarta w dużych ilościach w szkieletach zewnętrznych skorupiaków. Rosnące zapotrzebowanie na tanie adsorbenty, wzrastające zanieczyszczenie wód oraz rosnące ceny syntetycznych włókien sprawiły, że chitozan stanowi obecnie jeden z najbardziej atrakcyjnych materiałów stosowanych przy oczyszczaniu wody.

Intensywne badania chitozanu i jego zastosowania jako adsorbentu do usuwania zanieczyszczeń kadmem z wody były prowadzone już w 1988 roku (Jha i in., 1988). W opublikowanych danych wykazano, że chitozan posiada zdolność adsorpcyjną jonów kadmu Cd^{2+} na poziomie 5,93 mg w zakresie pH 4,0-8,3 oraz że obecność kwasu (etylenodiamino)tetraoctowego (EDTA) znacząco zmniejszyła ilość zaadsorbowanego kadmu przez chitozan. Z uwagi na fakt, iż EDTA uważany jest za silniejszy czynnik chelatujący jony metali niż chitozan, tłumił on wychwyty jonów metalu przez adsorbent. Stwierdzono także, że w obecności EDTA, powinowactwo Cd^{2+} do grup aminowych w roztworach wodnych drastycznie malało, utrudniając tym samym ich usuwanie z roztworu.



Rys. 2. Schemat deacetylacji chityny.

Kolejne doniesienia dotyczyły adsorpcji różnych jonów metali na powierzchni chitozanu (McKay i in. 1989). Wartości pojemności sorpcyjnej jonów: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} oraz Zn^{2+} na chitozanie wynosiły odpowiednio 815, 222, 164 i 70 mg/g. Jednakże w następnych pracach wyniki otrzymywane dla jonów rtęci różniły się. Peniche-Covas i in. w swojej publikacji z 1991 roku podali otrzymaną wartość pojemności adsorpcyjnej równą 430 mg Hg^{2+} /g adsorbentu. Różnica ta wynikała z tego, że w poprzedniej pracy wykorzystano cząsteczki chitozanu o średnicy w zakresie 1,25-2,5 mm, a kolejne badania były prowadzone na cząsteczkach 0,21-1 mm. Taka redukcja rozmiaru cząsteczek chitozanu zwiększyła jego powierzchnię właściwą, na której mogły adsorbować się jony metalu i skutkowała większą wydajnością usuwania tych jonów z otaczającego środowiska.

Oddziaływanie pomiędzy chitozaniem i chromem (VI) były również szeroko badane. Udaybhaskar i in. (1990) w swojej pracy wyznaczyli pojemność sorpcyjną chitozanu względem chromu (VI) równą 273 mg/g chitozanu w środowisku o pH równym 4,0. Badania porównujące pojemność sorpcyjną chitozanu dla różnych jonów metali wykazały, że najwyższe wartości osiągnięte są dla jonów Hg^{2+} (Huang i in. 1996).

Istnieją także publikacje, w których badana była zdolność chitozanu do adsorpcji miedzi. Pokazują one, że 1 g tego materiału może adsorbować 4,7 mg Cu^{2+} w pH= 6,2 (Wan Nghah i Isa 1998). Wyniki otrzymane w późniejszych badaniach odbiegały jednak od tej wartości. Annachatre i in.

(1996) odnotowali, że w maksimum adsorpcji miedzi wynosiło ok. 13 mg Cu²⁺ przez 1 g chitozanu w pH= 5,5 w warunkach równowagowych. Różnica w otrzymanych wartościach, podobnie jak w przypadku rtęci, mogła wynikać z różnych rozmiarów cząsteczek używanych w badaniach. W poniższej tabeli (Tab.1) przedstawiono zebrane wyniki otrzymane w przedstawianych pracach.

Przeprowadzane były również chemiczne modyfikacje chitozanu, mające na celu poprawę jego zdolności do usuwania jonów metali ze środowisk wodnych. Guibal i Larkin (1998) odnotowali, iż na skutek wprowadzenia pewnych modyfikacji chitozan wykazuje selektywność względem jonów wanadu. Pokazano wówczas, że chitozan i jego zmodyfikowana forma efektywnie adsorbowały 450 mg wanadu/g, a proces ten zachodził zgodnie z izotermą Freundlich'a. Maksimum adsorpcji w tych badaniach wyznaczono przy wartości pH równej 3.

Tab. 1 Wartości pojemności adsorpcji chitozanu [mg/g] dla różnych jonów metali ciężkich.

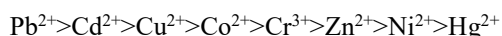
Źródło	Cr(VI)	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Hg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Huang i in. 1996		2,4	16,36	51,55		16,80	8,54
McKay i in. 1989				815	75	222	
Peniche-Covas i in. 1991				430			
Udaybhaskar i in. 1990	273						
Jha i in. 1988							5,93
Ngah i Isa 1998						4,70	
Annachhatre i in. 1996						13	

Z przytoczonych powyżej prac i otrzymywanych wartości wynika, że chitozan jest dobrym adsorbentem dla wszystkich metali ciężkich. Powszechnie uważa się, że znakomite zdolności sorpcyjne chitozan zawdzięcza: wysokiej hydrofilowości cząsteczek zawierających dużą ilość grup hydroksylowych, dużej ilości aktywnych, pierwszorzędowych grup aminowych oraz elastyczności struktury łańcucha polimerowego, która sprawia, że może on przyjmować konfiguracje korzystne z punktu widzenia adsorpcji jonów metali ciężkich.

Zeolity są naturalnie występującymi, krystalicznymi glinokrzemianami, zawierającymi w swojej sieci tetraedryczne molekuly połączone ze sobą przez mostki tlenowe. Te związki od dawna cieszą się zainteresowaniem ze strony naukowców. Z uwagi na ich właściwości jonowymienne rozważano możliwość selektywnego usuwania z ich pomocą jonów metali, np. strontu czy cezu (Grant i in. 1987).

Zeolity występują w różnorodnych postaciach, takich jak klinoptylolit czy chabazyt. Klinoptylolit jest najbardziej rozpowszechniony w środowisku naturalnym i łatwo go uzyskać z więcej niż 40 naturalnych występujących skał osadowych (Vaca-Mier i in. 2001). Badania udowodniły, że wśród najczęściej występujących zeolitów naturalnych, klinoptylolit wykazywały wysoką selektywność dla pewnych jonów metali ciężkich, takich jak Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺ czy Cu²⁺.

Zamzow i Eichbaum (1909) badali zastosowanie klinoptylolitu do usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi ze skażonej wody. Z rezultatów ich pracy wynikało, że wartości zdolności wymiennej tego jonitu wynosiły od 1,6 mg/g dla Pb²⁺ i 0 mg/g dla Cr³⁺, a zmiany selektywności zostały ustalone dla badanych metali ciężkich w kolejności od największej do najmniejszej:



Malliou i in. (1994) również badali wydajność klinoptylolitu do usuwania ołowiu i kadmu. Wykazali, że klinoptylolit jest bardziej selektywny dla jonów ołowiu niż kadmu, lecz dla drugiego z metali otrzymane wyniki również posiadały satysfakcjonujące wartości. W nawiązaniu do wpływu temperatury na proces adsorpcji, wspomniano, że osiadanie metali na adsorbencie jest bardziej efektywne w wyższych temperaturach, ponieważ podwyższona temperatura aktywowała jony metali do wzmożonej adsorpcji na powierzchni analizowanego materiału. Późniejsze badania konkurencyjności jonów ołowiu, kadmu i chromu (VI) podczas adsorpcji na klinoptylolicie (M. Vaca-Mier i in. 2001) pokazały, że z wodnych roztworów ołowiu i kadmu, metale te były efektywniej usuwane przy kwasowym odczynie środowiska. Ponadto odnotowano, że obecność jonów Cr(VI) zmniejszyła wydajność adsorpcji jonów Pb²⁺ oraz Cd²⁺. Zaproponowano, że tendencja ta wynikała

z obecności ligandu, który tworzył kompleksy i redukował tym samym dostępność i powinowactwo jonowymienne.

Badano także usuwanie zanieczyszczenia jonami chromu (III) ze ścieków przemysłowych w procesie kolumnowym przy użyciu naturalnych zeolitów występujących w tufach wulkanicznych na terenach Włoszech, zawierających filipsyt i chabazyt (Pansini i in. 1991). Parametry kolumny stosowanej w przeprowadzonym eksperymencie przedstawia tabela 2 (Tab. 2), a otrzymane wyniki dla skał osadowych pochodzących z różnych rejonów (NP-Nuovo Policlinico, GS- Grotta del Sole) prezentuje tabela 3 (Tab.3).

Tab. 2. Parametry operacyjne eksperymentów prowadzonych na kolumnach.

Parametr operacyjny [jednostka]	Wartość
Średnica kolumny [cm]	1,43
Ilość adsorbentu [g]	47,10-50,90
Początkowe stężenie Cr ³⁺ [mg/L]	52-56
Prędkość przepływu [ml/min]	1,83-7,00
Czas kontaktu roztworu ze złożem [min]	8,7-33,3

Tab. 3. Wyniki otrzymane dla adsorpcji Cr³⁺.

Typ Adsorbentu	Szybkość przepływu [ml/min]	Wydajność [%]	Pojemność sorpcyjna [mg Cr ³⁺ /g]
GS	7,00	9,0	3,3
NA-GS	7,00	15,2	5,5
NP	7,00	10,2	4,7
NP	1,83	15,4	7,1

Z przedstawionych wartości wynikało, że powolniejszy przepływ ścieków przez kolumnę (1,83 ml/min) powodował poprawę efektywności adsorpcji jonów metali oraz kationowej pojemności wymiennej dla jonów Cr³⁺. Zjawisko to tłumaczono zachodzeniem większej ilości oddziaływań fizykochemicznych pomiędzy zeolitami a metalem, podczas przepływu jonów przez kolumnę. Z otrzymanych wyników wnioskowano, że prędkość przepływu była parametrem mającym największy wpływ na proces adsorpcji Cr³⁺ zachodzący w kolumnie. Istnieją także doniesienia, z których wynikało, że prędkość przepływu ma silniejszy wpływ na adsorpcję jonów Ni²⁺ i Cu²⁺ niż na jony Zn²⁺, Cr³⁺ czy Fe²⁺ (Ibrahim i in. 2002). Autorzy wyjaśniali to faktem, że nikiel i miedź lepiej się adsorbowały na powierzchni zeolitów, gdy proces był prowadzony z roztworów o wyższych stężeniach jonów. Ponadto oba jony wykazywały większą zdolność do wymiany jonowej z omawianym adsorbentem w porównaniu z innymi jonami.

Udowodniono także, że duży wpływ na wydajność procesu adsorpcji jonów metali na powierzchni zeolitów wywierał sposób przygotowania adsorbentu. Ouki i in. (1993) w swoich badaniach wykazali, że metody przygotowania złoża i jego kondycjonowanie korzystnie wpływały na kationową pojemność wymiany (cation exchange capacity CEC) oraz selektywność klinoptylolitu. Z omówionych wyżej prac wynikało, że zeolity miały ogromny potencjał i istnieją powody by przypuszczać, iż z powodzeniem można nimi zastąpić kosztowny węgiel aktywny w procesie oczyszczania wód z jonów metali ciężkich. Jednakże z uwagi na niską przepuszczalność zeolitów, aby można było stosować procesy kolumnowe do prowadzenia adsorpcji należałoby sztucznie wspierać lub wymuszać przepływ cieczy przez złożo.

Lotny popiół (Rys. 3) jest odpadem z elektrowni m.in. w Indiach. Ma postać ciała stałego i jest jednym z najtańszych materiałów stosowanych do oczyszczania wód, wykazując przy tym doskonałą pojemność sorpcyjną dla takich metali ciężkich jak miedź. Panday i in. (1985) opublikowali badania, w których wartość pojemności sorpcyjnej jest równa 1,39 mg Cu^{2+} /g popiołu przy pH równym 8. Odnotowano także, że pojemność sorpcyjna tego materiału zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury.



Rys.3: Zdjęcie hałdy lotnego popiołu przy indyjskiej elektrowni.

Badania zespołu Panday'a wykazały także dużą efektywność popiołu w przypadku adsorpcji jonów chromu (VI) zawartych w wodnych roztworach. W tym celu stosowali oni homogeniczne mieszaniny popiołu i wollastonitu w stosunku 1:1. Pojemność sorpcyjna tej mieszaniny wynosiła 2,92 mg Cr(VI) /g dla $\text{pH}=2$, a adsorpcja odbywała się zgodnie z modelem izotermy Langmuira. Gorsze wyniki otrzymano natomiast dla mieszanin popiół/chińska glina, dla których określone maksimum adsorpcji wynosiło 0,31 mg/g w środowisku o $\text{pH}=2$. Według autorów różnica mogła być związana z tym, że siły sorpcyjne pomiędzy Cr(VI) jako adsorbatem, a mieszaniną popiół/wollastonit posiadały wyższe wartości niż w przypadku mieszaniny popiół/ chińska glina. W 1987 roku Sen i Arnab przeprowadzili także badania adsorpcji rtęci przy użyciu lotnego popiołu. Określili, że maksimum adsorpcji Hg^{2+} w zakresie pH 3,5-4,5 wynosiło 2,82mg/g zgodnie z izotermą Freundlich'a.

Faktem jest także to, że lotny popiół z zaadsorbowanymi jonami metali ciężkich łatwo jest zestalić, co jest dodatkowym atutem dla omawianego procesu.

Niezwykle ważną grupą odpadów mogących pełnić rolę adsorbentów dla metali ciężkich są odpady przemysłowe. Nie tylko są łatwo dostępne, ale też same stanowią odpad, który trzeba składować i utylizować, a wykorzystanie ich w celu oczyszczania wód może być ich formą recyklingowego wykorzystania.

Wodorotlenek żelaza (III) jest odpadem powstającym podczas produkcji nawozów sztucznych wykorzystywanych w rolnictwie. Jest to materiał, dla którego szeroko badano i udowodniono zdolność sorpcyjną wobec jonów chromu (VI) ze ścieków wodnych (Namasivayam i Ranganathan 1992), a jego pojemność wynosiła 0,47 mg Cr(VI) /g przy pH środowiska równym 5,6. Wcześniejsze badania (Aoki i Munemori 1982) udowodniały jednak, że jony HCrO_4^- były efektywnie adsorbowane przez Fe(OH)_3 w $\text{pH}=8,5$. Powstałe rozbieżności tłumaczono faktem, że w ostatnich badaniach adsorpcja Cr^{6+} była tłumiona zarówno przez jony SO_4^{2-} jak i przez SCN^- , które konkurowały z chromem o miejsce na powierzchni adsorbentu.

W 1994 Srivastava i in. przeprowadzili badania adsorpcji Pb^{2+} i Zn^{2+} na ligninie ekstrahowanej z ługu posiarzynowego, będącego odpadem powstającym w przemyśle papierniczym. Z badań tych wynikało, iż pojemność adsorpcyjna otrzymanej ligniny dla obu jonów wynosi 1865 mg Pb^{2+} /g oraz 95 mg Zn^{2+} /g. Badania prowadzono w temperaturze 40°C . Tak wysokie zdolności sorpcyjne ligniny dla omawianych jonów były tłumaczone obecnością grup fenolowych na

jej powierzchni. Adsorpcja została opisana jako proces endotermiczny, stąd zdecydowano się na prowadzenie badań w podwyższonej temperaturze.

Ajmal i in (1998) do usuwania jonów miedzi ze ścieków wodnych wykorzystali trociny zebrane z warsztatu obróbki drewna. Odnotowali oni, że na jednym gramie trocin adsorbowało się średnio 13,8 mg jonów Cu^{2+} , co sugerowało, że trociny również mogą stanowić skuteczny adsorbent do oczyszczania wód.

Inne niskobudżetowe adsorbenty stanowią: ksantogonian, węgiel pochodzący z łusek ryżu (rise husk carbon, RHC) oraz łupiny kokosów.

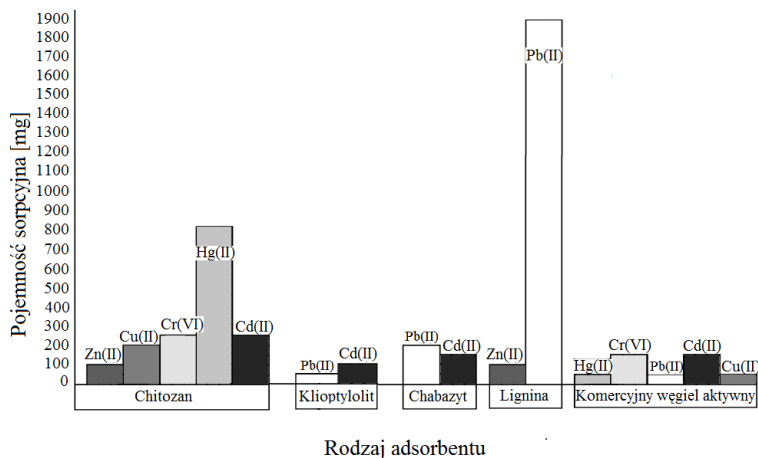
Ksantogeniany są związkami chemicznymi zawierającymi siarkę, które wykazują duże powinowactwo do metali ciężkich. Powstają one na skutek reakcji dwusiarczku węgla z organicznym substratem zawierającym grupy hydroksylowe. Badania prowadzone przez Tare i in. (1992) porównały zdolność do usuwania metali ciężkich takich jak Cd^{2+} i Cr^{3+} , przy wykorzystaniu rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w wodzie ksantogonianów skrobii. Udowodniono, że nierozpuszczalne ksantogeniany skrobii sprawdzają się lepiej w roli adsorbentu, mają większą pojemność i są łatwiejsze w stosowaniu.

4. Wnioski

Z powyższego przeglądu literatury jasno wynika, że niedrogie i lokalnie dostępne materiały mogłyby być stosowane zamiast komercyjnego węgla aktywnego.

Adsorbenty, które niewątpliwie wyróżniają się wysokimi zdolnościami adsorpcyjnymi to: chitozan (815, 273, 250, 222, 75 mg/g odpowiednio dla Hg^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+}), zeolity (175 i 137 mg/g odpowiednio dla Pb^{2+} i Cd^{2+}), i lignina (1865 i 95 mg/g odpowiednio dla Pb^{2+} i Zn^{2+}). Te adsorbenty są skuteczne i mogą być efektywnie stosowane do usuwania zanieczyszczeń w postaci jonów metali z nieorganicznych ścieków. Porównanie ich pojemności sorpcyjnej z pojemnością węgla aktywnego przedstawia rysunek 4 (Rys.4).

Aby poprawić wydajność usuwania jonów metali oraz zdolności adsorpcyjne, tanie adsorbenty można poddawać modyfikacjom chemicznym. Powszechne stosowanie tanich adsorbentów w przemyśle do oczyszczania ścieków jest zalecane ze względu na ich lokalną dostępność, techniczną prostotę wykorzystania, możliwość zastosowania w inżynierii i aspekty finansowe.



Rys. 4. Wykres przedstawiający pojemność sorpcyjną wybranych adsorbentów naturalnych oraz węgla aktywnego (Babel i Kurniawan 2003).

Ponadto, alternatywne adsorbenty wykazują często większą wydajność oraz zdolność do oczyszczania zanieczyszczeń jonami metali, co ma ogromne znaczenia z perspektywy środowiska oraz ochrony życia i zdrowia organizmów żywych. Oznacza to, że niosą ze sobą nie tylko korzyści materialne dla inwestorów w przemyśle, ale także moralne i związane z ochroną środowiska naturalnego oraz zdrowia.

Z uwagi na powyższe argumenty, analizę kosztów i korzyści płynących z wykorzystania adsorbentów naturalnych do usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi, można stwierdzić, że stanowią one właściwą alternatywę dla komercyjnych rozwiązań.

5. Literatura:

- Ajmal M, Khan AH, Ahmad S, i in. (1998) Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes, *Water Res.* 32 3085–3091.
- Annachhatre AP, Win NN, Chandkrachang S, i in. (1996) Adsorption of Cu²⁺ on chitosan Proceedings of the Second Asia-Pacific Symposium, Asian Institute of Technology, Bangkok, Thailand., pp. 169–173.
- Aoki T, Munemori M (1982) Recovery of chromium(VI) from wastewaters with iron(III) hydroxide—I: Adsorption mechanism of chromium(VI) on iron(III) hydroxide, *Water Res.* 16 793–796.
- Grant DC, Skriba MC, Saha AK (1987) Removal of radioactive contaminants from West Valley waste streams using natural zeolites, *Environ. Prog.* 6 104–109.
- Guibal E, Larkin A, Contandriopoulos Y, i in. (1998) Proceedings of the Third Asia-Pacific Symposium on Chitin and Chitosan, National Taiwan Ocean University, Keelung, Taiwan, pp. 456–461.
- Huang CP, Chung YC, Liou MR (1996) Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolimer, *J. Hazard. Mater.* 45 265–277.
- Ibrahim KM, NasserEd-Deen T, Khoury H (2002) Use of natural chabazite–phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan, *Environ. Geol.* 41 547–551.
- Jha IN, Iyengar L, Rao AVSP, (1988) Removal of cadmium using chitosan, *J. Environ. Eng.* 114 962–974.
- Malliou E, Loizidou M, Spyrellis N, (1994) Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite, *Sci. Total Environ.* 149 139–144.
- McKay G, Blair HS, Findon A, (1989) Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan, *Ind. J. Chem.* 28A 356–360.
- Namasivayam C, Ranganathan K (1992) Waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater, *Environ. Pollut.* 82 255–261.
- Ouki SK, Cheeseman CR, Perry R (1993) Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci. Technol.* 27 1108–1116.
- Panday KK, Prasad G, Singh VN (1985) Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Res.* 19 869–873.
- Pansini M, Colella C, De’Gennaro M (1991) Chromium removal from water by ion exchange using zeolite, *Desalination* 83 145–157.
- Peniche-Covas C, Alvarez LW, Arguella-Monal W (1991) The adsorption of mercuric ions by chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.* 46 1147–1150.
- Sen AK, Arnab KD, (1987) Adsorption of mercury (II) by coal fly ash, *Water Res.* 21 885–888.
- Srivastava SK, Singh AK, Sharma A, (1994) Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from black liquor—a paper industry waste material, *Environ. Technol.* 15 353–361.
- Tare V, Chaudhari S, Jawed M, (1992) Comparative evaluation of soluble and insoluble xanthate process for heavy metal removal from wastewaters, *Water Sci. Technol.* 26 237–246.
- Udaybhaskar P, Iyengar L, Rao AVSP (1990) Hexavalent chromium interaction with chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.* 39 739–747.
- Vaca-Mier M, Callejas RL, Gehr R, i in. (2001) Heavy metal removal with mexican clinoptilolite:: multi-component ionic exchange, *Water Res.* 35 373–378.
- Wan Ngah WS, Isa IM (1998) Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 1067–1070.
- Zamzow MJ, Eichbaum BR (1990) Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites, *Sep. Sci. Tech.* 25 1555–1569.

5. Nanokompozyty polimerowe używane do usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi z wód

Polymer nanocomposites used to remove heavy metal contamination from wastewater

Marta Kalbarczyk

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Skłodowskiej-Curie w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Aleksandra Szczeń, prof. UMCS

Marta Kalbarczyk: marta.kalbarczyk@poczta.lublin.umcs.pl

Słowa kluczowe: adsorpcja, remediacja

Streszczenie

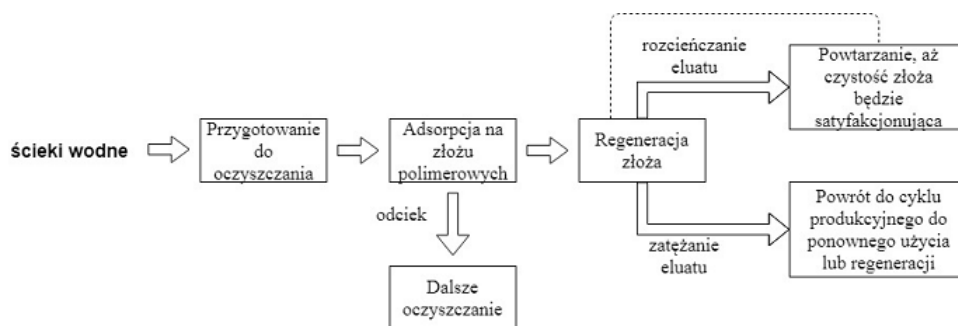
W związku z coraz większym problemem wynikającym z zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi, ogromny nacisk kładziony jest na rozwój metod usuwania tych zanieczyszczeń z otoczenia. Duże ilości jonów metali znajdują się w zbiornikach wodnych, stąd też zainteresowanie skupiają na sobie metody ich usuwania ze ścieków i innych wodnych środowisk. Mimo, iż istnieje wiele metod pozwalających na oczyszczanie wód z metali ciężkich, adsorpcja jest jak dotąd najbardziej efektywna.

Adsorpcja jest procesem zależnym od wielu czynników. Najważniejszym z nich jest rodzaj stosowanego adsorbentu. Adsorbent jest to substancja, która ma zdolność do oddziaływań fizycznych lub wiązania chemicznego adsorbowanych cząsteczek. Dobór takiego materiału, który spełnia wszystkie wymogi, jest trudny i uzależniony od wielu czynników, takich jak pH środowiska, temperatura, czas kontaktu z oczyszczanym roztworem, stężenie zanieczyszczeń w roztworze i wiele innych. W roli adsorbentów stosowanych jest wiele związków, zarówno nieorganicznych jak i organicznych, jednak to połączenia polimerów z różnymi związkami, zwane kompozytami polimerowymi, wydają się być najbardziej odpowiednie. Dzięki wprowadzaniu do polimerów modyfikacji można wprowadzać nowe grupy funkcyjne, zmieniać strukturę, sposób oddziaływań i wiele innych właściwości, co sprawia, że takie materiały są bardziej stabilne, łatwiejsze do przetwarzania i regenerowania, odporniejsze mechanicznie itd. Metody otrzymywania tych nanokompozytów polimerowych można podzielić na trzy grupy: metody „support- host”, samoorganizacji w elementy blokowe oraz metody przenikania.

1. Wstęp

Wraz z szybkim wzrostem urbanizacji i industrializacji, niebezpieczne zanieczyszczenia metalami ciężkimi stały się jednym z głównych zagadnień środowiskowych powodujących zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi na całym świecie. Istnieje wiele technik służących do usuwania jonów metali ciężkich, takich jak wymiana jonowa, odwrócona osmoza, wytrącanie chemiczne czy metody elektrochemiczne, jednak w dalszym ciągu nie została osiągnięta pożądana wydajność i satysfakcjonujące koszty tego procesu. Jedną z najbardziej wydajnych technik jest adsorpcja (Rys.1), pozwalająca na usuwanie ze środowisk wodnych takich jonów metali jak Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Cr(VI) czy Pb(II) (Zhao i in. 2018).

Wykorzystywanie różnorodnych materiałów w roli adsorbentów znacząco zwiększa wszechstronność i możliwości tej metody. Najczęściej stosowane w tej roli są między innymi węgiel aktywny, glina, tlenki metali, jak tlenek glinu Al_2O_3 , tytanu TiO_2 , czy krzemu SiO_2 , materiały grafenowe, polimery i wiele innych (Huang i in. 2014). Udowodniono, że na powierzchni adsorbentów nieorganicznych dochodzi do blokowania grup chelatujących co znacząco pogarsza ich zdolności sorpcyjne. Z uwagi na to, nawet dla grafenu, posiadającego bardzo dużą powierzchnię właściwą, proces adsorpcji nie osiąga satysfakcjonującej wydajności (Li i in. 2012).



Rys.1 Schemat procesu adsorpcji zanieczyszczeń ze ścieków wodnych (Pan i in. 2009).

Związki polimerowe natomiast posiadają wiele zalet. Ich szkielet stanowi swoiste rusztowanie, na powierzchni którego mogą być umieszczone różne grupy funkcyjne mające zdolności do wiązania jonów metali. Co więcej, regeneracja złoża jest stosunkowo prosta, są nieszkodliwe dla środowiska, a ich zdolności do biodegradacji mogą być dostosowane do warunków, w jakich konkretny materiał miałby znaleźć zastosowanie (Pan i in. 2009).

2. Opis zagadnienia

Istnieje wiele prac donoszących, że różne organiczne i nieorganiczne zanieczyszczenia mogą być usuwane za pomocą adsorbentów polimerowych. Jednakże z perspektywy możliwości aplikacyjnych, wymagane jest dalsze udoskonalanie tych materiałów, w szczególności zwiększanie pojemności sorpcyjnej i selektywności, zmniejszanie ich tendencji do pęcznienia czy zwiększenie odporności mechanicznej. Z uwagi na ciągłe usprawnianie procesu adsorpcji na materiałach polimerowych, rozpoczęły się prace nad materiałami kompozytowymi bazującymi na polimerach, które z założenia mają łączyć fragmenty adsorbentów zawierające różne grupy funkcyjne.

Na adsorpcję metali ciężkich na powierzchni nanokompozytów polimerowych wpływa wiele czynników. Aby wybrać odpowiedni materiał pełniący rolę adsorbentu należy przeanalizować warunki środowiskowe, w jakich będzie zachodził proces.

Zmiany pH środowiska mogą wpływać na stopień jonizacji adsorbentu, tak samo jak na właściwości powierzchniowe adsorbentu. Początkowe pH roztworu jest czynnikiem znaczącym i silnie wpływającym na pojemność sorpcyjną kompozytu podczas oczyszczania ścieków wodnych. Co więcej, zależność sorpcji od pH jest widoczna nie tylko w przypadku adsorpcji jonów metali ciężkich, ale także innych zanieczyszczeń, takich jak chociażby barwniki (Yagub i in. 2014).

Ilość adsorbentu jest również parametrem, który ma duży wpływ na wydajność adsorpcji. Procentowa wydajność oczyszczania wód zwykle rośnie wraz ze zwiększaniem ilości adsorbentu, na którym zachodzi proces, ponieważ przez zwiększanie jego ilości zwiększana jest liczba miejsc aktywnych, na których mogą się adsorbować cząsteczki. Z uwagi na koszty procesu oraz zużycie adsorbentu ważnym jest, aby stosowana ilość była jednak jak najmniejsza, co oznacza, iż dobranie optymalnej ilości adsorbentu jest niezwykle istotnym zadaniem (Yagub i in. 2014).

Czas kontaktu pomaga określić prawdopodobną szybkość wiązania i usuwania szkodliwych zanieczyszczeń z otoczenia. Jest on jednym z najważniejszych parametrów, który należy określić, aby stwierdzić zdolności aplikacyjne danego materiału jako adsorbentu oraz optymalny czas prowadzenia procesu do całkowitego usunięcia cząsteczek metali ciężkich (Zare i in. 2016). Wydajność adsorpcji zazwyczaj wzrasta poprzez zwiększanie czasu kontaktu materiału z zanieczyszczonym roztworem, aż do osiągnięcia wartości stałej i to właśnie ta wartość jest uznawana jako optymalny czas prowadzenia procesu.

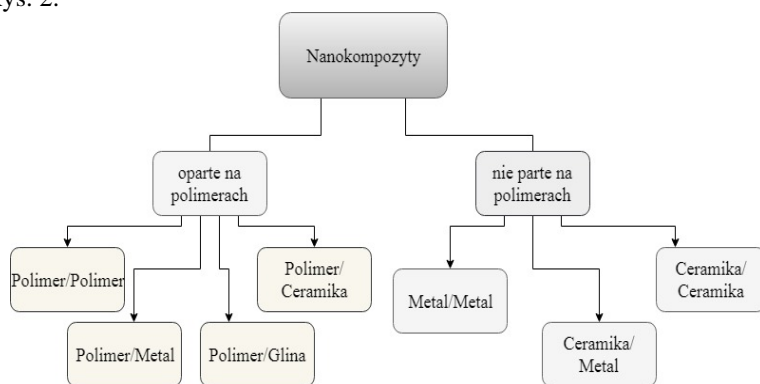
Początkowe stężenie jonów metalu jest kolejnym czynnikiem mającym wpływ na wydajność adsorpcji. Liczba zaadsorbowanych cząsteczek metalu ciężkiego zależy od jego początkowej zawartości w otoczeniu, a jej wpływ na cały proces zależy od oddziaływań pomiędzy adsorbentem a dostępnymi dla nich centrami adsorpcji na powierzchni kompozytu. Ogólna tendencja pokazuje

obniżanie procentowego stopnia oczyszczania wraz ze wzrostem początkowego stężenia zanieczyszczeń, co najprawdopodobniej spowodowane jest nasyceniem miejsc sorpcyjnych na powierzchni adsorbentu. Z drugiej strony, wzrost stężenia początkowego może powodować wzrost pojemności sorpcyjnej z uwagi na występowanie dużej siły przenoszenia masy przy wysokich stężeniach metali (Yagub i in. 2014).

Temperatura również jest ważnym parametrem, który może zmieniać pojemność sorpcyjną kompozytu. Gdy adsorpcja jest procesem endotermicznym, szybkość tego procesu rośnie wraz ze wzrostem temperatury (Yagub i in. 2014). Wyższe temperatury prowadzą do zwiększenia mobilności molekuł metali ciężkich oraz do zwiększania się liczby centrów aktywnych na powierzchni sorbentu. Istnieją jednak adsorbenty, dla których obserwuje się spadek pojemności sorpcyjnej wraz ze wzrostem temperatury, co sugeruje, że adsorpcja na ich powierzchni jest procesem egzotermicznym. W tym przypadku siły sorpcyjne między cząsteczkami metali ciężkich a miejscami aktywnymi na powierzchni adsorbentu maleją (Chiou i Li 2003).

3. Przegląd literatury

Nanokompozyty są materiałami wielofazowymi, w których przynajmniej jedna z faz posiada rozmiary rzędu nano (10-100nm). Stanowią one alternatywę dla wielu materiałów wykorzystywanych w procesach, zarówno chemicznych jak i przemysłowych, dzięki łączeniu właściwości współtworzących je związków (Twardowski 2007). Podział tych związków z uwagi na ich budowę przedstawia Rys. 2.



Rys. 2 Podział nanokompozytów z uwagi na ich budowę.

Zastosowanie adsorbentów nanokompozytowych opartych na polimerach do usuwania zanieczyszczeń środowisk wodnych metalami ciężkimi daje nowe możliwości poprawy efektów procesu. W wyniku połączenia polimeru z innym materiałem można zaobserwować znaczną poprawę specyficzności adsorpcji względem odpowiednich zanieczyszczających jonów, a także zwiększenie powierzchni sorpcyjnej tych materiałów. Badane są zarówno hybrydy polimer- związek nieorganiczny jak i polimer-polimer. Na skutek takich połączeń otrzymane kompozyty nie tylko wykazują zamierzone właściwości, ale często także charakteryzuje je większa stabilność, łatwiejsza możliwość przetwarzania i inne korzyści wynikające z oddziaływań nanocząstek z macierzą. W przypadku kompozytów polimer- polimer znaczącej poprawie ulegają również takie wady, jak niska pojemność adsorpcji, brak kompatybilności z roztworami wodnymi czy agregacja w roztworach zasadowych (López-León i in. 2005). Dla połączeń polimerów ze związkami nieorganicznymi wprowadzone nanocząstki są łatwe do odseparowania z układu nie stwarzając jednoczesnego zagrożenia, że zostaną uwolnione do środowiska w trakcie użytkowania, a kompozyty wykazują unikalne, odpowiednie właściwości chemiczne i fizyczne. Udowodniono także, że polimerowa macierz stanowi idealny nośnik dla tworzonych nanokompozytów i daje możliwość zaprojektowania takich cech, jak funkcjonalność powierzchni oraz wytrzymałość mechaniczna. Nanocząstki zamknięte w sieci polimerowej są przez nią rozdzielone, dzięki czemu nie tworzą ze sobą większych

agregatów. Co więcej, grupy funkcyjne rozproszonych cząsteczek pozwalają na przenikanie zanieczyszczeń nieorganicznych (Zhang i in. 2008).

Istnieje wiele systemów klasyfikacji metod otrzymywania materiałów kompozytowych. Najbardziej podstawowa bazuje na procesie formowania materiału z współtworzących go polimerów/cząsteczek nieorganicznych i z uwagi na to kryterium można wyróżnić dwie zasadnicze grupy metod: syntezy *in situ* i *ex situ*. Bardziej skrupulatny i uwzględniający więcej szczegółów z procesu syntezy podział wyróżnia: procesy samoorganizacji, procesy zol-żel, dyspersję lub samoorganizację w nanoelementy oraz przenikanie się sieci i tworzenie struktur hierarchicznych. Wprowadzono klasyfikację wyróżniającą trzy grupy metod: metody support-host, samoorganizacji w elementy blokowe oraz metody przenikania (Zhao i in. 2018).

W metodach support-host jeden z współtworzących kompozyt materiałów jest syntezowany jako pierwszy i wykorzystywany w roli nośnika - gospodarza dla drugiego polimeru. Jest to metoda wygodna w użytkowaniu, pozwalająca na masową produkcję i porównywalna z innymi pod względem ekonomicznym. Obejmuje ona dwa następujące typy: pierwszy, w którym matryca polimerowa służy jako nośnik, do którego ładowane są odpowiednie prekursorzy drugiego polimeru, które w dalszych etapach syntezy są przekształcane do docelowego polimeru oraz drugi, w którym dwa polimery tworzące kompozyt są otrzymywane z monomerów w procesie polimeryzacji (prowadzonym w odpowiednich, pożądanym warunkach) na rusztowaniu zbudowanym z innego, niezależnego materiału, przy czym mieszanie współtworzących polimerów odbywa się przed procesem polimeryzacji. Takie metody były szeroko stosowane do otrzymywania nanokompozytów polimerowych takich jak: amorficzny węgiel wapnia stabilizowany kwasem poliakrylowym (Cai i in. 2010), polianilina (PANI) - żelazo metaliczne (Bhaumik i in. 2014) czy polistyren wspomagany fosforanem cyrkonu (Zhang i in. 2011).

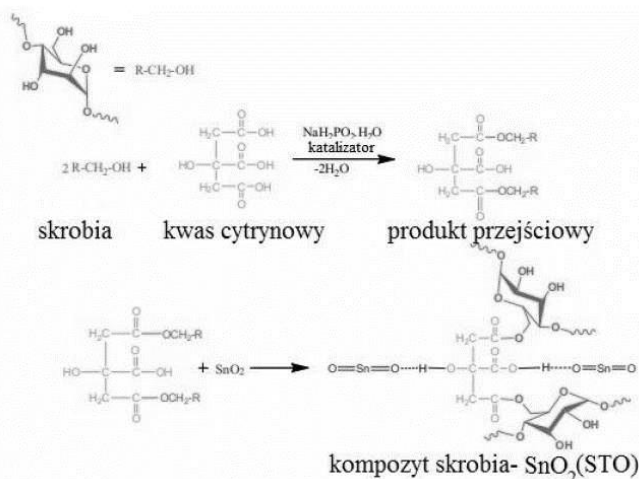
Zaprezentowano prostą metodę otrzymywania nanokompozytów PANI - żelazo metaliczne w temperaturze pokojowej (Bhaumik i in. 2014). Najpierw otrzymano polianilinę na drodze polimeryzacji monomerów aniliny z chlorkiem żelaza $FeCl_3$ jako utleniaczem. Produkty pośrednie procesu polimeryzacji zostały następnie wykorzystane jako prekursorzy nanocząstek żelaza. Dla otrzymanego nanokompozytu określono pojemność sorpcyjną dla jonów arsenu (V) i chromu (VI) i wynosiły one odpowiednio 42,37 mg/g i 434,7 mg/g. Po porównaniu z wartościami literaturowymi autorzy wyciągnęli wniosek, że kompozyty PANI/ Fe^0 posiada znacznie lepszą pojemność sorpcyjną dla jonów tych metali, jak również dla badanych zanieczyszczeń organicznych tj. barwników.

W celu upewnienia się, że prekursorzy są zdyspergowane w wewnętrznych porach nośnika polimerowego, zawieszinę zawierającą $ZrOCl_2$ umieszczoną na nośniku polistyrenowym odparowano, dodali kwas fosforowy (V) i wytrząsano (Zhang i in. 2011). W tym przypadku warto również zaznaczyć, że ekstremalne warunki mogą doprowadzić do degradacji polimeru. Przeprowadzone w tej pracy badania adsorpcji ołowiu na otrzymanym nanokompozycie potwierdziły zakładane przypuszczenia, iż obecność dodatkowych, dodatnio i ujemnie naładowanych grup na powierzchni polimerowego nośnika pozytywnie wpływa na pojemność sorpcyjną zmodyfikowanego materiału.

Metody samoorganizacji w elementy blokowe polegają na tym, że oba współtworzące kompozyt polimery są uprzednio formowane osobno i następnie połączone razem na skutek występowania odpowiednich oddziaływań, takich jak siły Van der Waalsa, słabe wiązania wodorowe, czy dipolowe. Zazwyczaj, stosując metody samoorganizacji, istnieje możliwość kontrolowania rozmiaru cząsteczek nanokompozytu (Liu i in. 1997). Trudniej jest natomiast kontrolować parametry dystrybucji w przestrzeni cząsteczek „gości” w i na nośniku. Dodatkowo cząsteczki te często skupiają się w agregaty podczas mieszania. Można temu zapobiegać poprzez dodawanie odpowiedniej ilości czynnika dyspergującego lub zwiększającego kompatybilność, dzięki którym zwiększa się dyspersja cząsteczek oraz oddziaływanie między cząsteczkami „gościa” i nośnika. Na przykład, dokonano syntezy kompozytów celulozowych z tlenkiem tytanu w obecności CO_2 w stanie nadkrytycznym (Yu i in. 2008). Dwutlenek węgla w danych warunkach ma wpływ na oddziaływanie międzycząsteczkowe wzdłuż łańcucha celulozy. Poprzez tworzenie wiązań wodorowych z grupami hydroksylowymi celulozy, cząsteczki tytanu zostały wykorzystane do zabezpieczenia i udostępniania struktury krystalicznej celulozy zwiększając tym samym jej stabilność termiczną. Daje to możliwość

wykorzystania materiału w wyższym zakresie temperatur i zwiększa jego możliwości aplikacyjne jako sorbentu.

Otrzymano nanokompozyty skrobii z tlenkiem cyny SnO_2 poprzez sześciogodzinne mieszanie w podwyższonej temperaturze tlenku cyny w postaci żelowej z rozproszonym roztworem usieciowanej skrobii (Rys.3) (Naushad i in., 2016).



Rys. 3. Schemat otrzymywania kompozytu skrobii- tlenek cyny (STO) (Naushad i in. 2016).

Otrzymany roztwór poddano działaniu nadmiaru 1,0 M HNO_3 zastępując supernatant świeżym roztworem kwasu, aż do zakończenia konwersji kompozytu w formę H^+ .

Materiał kompozytowy skrobii/ SnO_2 z powodzeniem został wykorzystany jako adsorbent dla szkodliwych jonów rtęci. Pojemność adsorpcyjna produktu syntezy dla jonów Hg^{2+} wynosiła 333 mg/g i udało się uzyskać 97-procentowe oczyszczenie badanych roztworów. Ponadto, wydajność sorpcyjna została utrzymana na poziomie 94% po czterokrotnym powtórzeniu cyklu adsorpcja-desorpcja, udowadniając tym samym możliwość satysfakcjonującej i wielokrotnej regeneracji złoża.

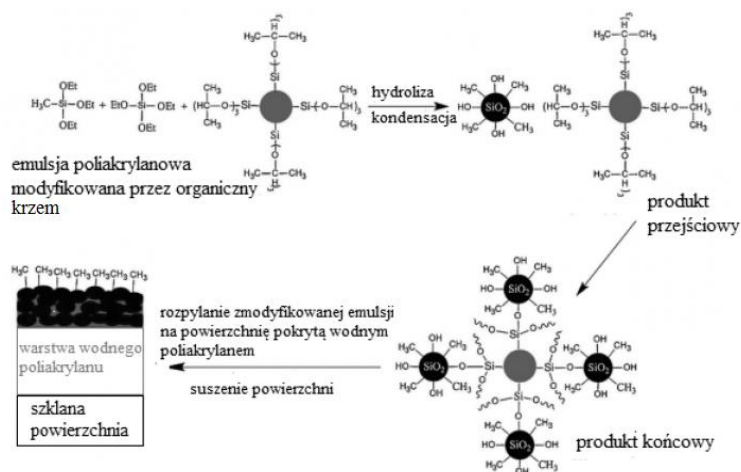
Metody przenikania (interpenetracji) polegają na tym, że współtworzące kompozyt materiały są formowane w tym samym czasie poprzez homogeniczne mieszanie prekursorów polimerów z innymi cząsteczkami, dzięki którym mogą się one wzajemnie przenikać, nawet w skali molekularnej, tworząc końcowy kompozyt. W takich kompozytach można wyróżnić dwa główne typy oddziaływań występujące między polimerami: wiązania kowalencyjne pomiędzy hybridami oraz słabe oddziaływania pomiędzy podstawnikami (Kickelbick 2003). Należy także zaznaczyć, że istnieją trzy aspekty zakłócające proces podczas reakcji podwójnej: formowanie się fazy nieorganicznej przez hydrolizę lub kondensację, polimeryzacja organicznej fazy oraz termodynamika rozdziału mieszaniny na dwie fazy. W celu uniknięcia rozdziału faz, reakcja podwójna powinna zachodzić jednocześnie i z odpowiednią szybkością (Kickelbick 2003).

Typowymi przykładami kompozytów z wiązaniami kowalencyjnymi są komercyjnie stosowane kompozyty organiczno - nieorganiczne otrzymywane już w latach 50-tych ubiegłego wieku. Takie prekursory jak halogenki czy alkoksylany metali, zarówno w roztworze wodnym jak i organicznym, poddane serii reakcji kondensacji i hydrolizy czy też substytucji nukleofilowej, pozwalają otrzymać formację zolową, gdzie pojedyncze cząsteczki bardzo słabo oddziałują wzajemnie ze sobą i przekształcają się w zintegrowaną sieć (Rys. 4) (Wen i in. 2011).

Przykładowym materiałem będącym połączeniem organiczno - nieorganicznym jest kompozyt poliamidoksym/ SiO_2 (PAO/ SiO_2), który prezentuje silne zdolności chelatujące w stosunku do metali ciężkich. Przeprowadzono analizę pojemności sorpcyjnej dla jonów ołowiu, miedzi, niklu i kadmu oraz dowiedziono zależność ich wartości od pH i temperatury (Gao i in. 2010). Kompozyt wykazuje selektywność względem badanych jonów według szeregu $\text{Cd(II)} < \text{Pb(II)} < \text{Bi(II)} < \text{Cu(II)}$.

W przypadku występowania wiązań wodorowych, dwa współtworzące kompozyt materiały formują się jednocześnie w homogeniczną fazę bez uprzedniej separacji. Przykładem zastosowania

tej metody jest otrzymywanie przejrzystego i homogenicznego materiału hybrydowego na skutek polimeryzacji 2-hydroksyetylometakrylanu (HEMA) z jednoczesną reakcją zol-żel tetraetoksyilanu (TEOS) katalizowaną kwasem, których właściwości powierzchniowe również wskazują na posiadanie zdolności adsorpcji metali ciężkich (Hajji i in. 1999).



Rys. 4 Schematyczna ilustracja hybrydowych organiczno-nieorganicznych powłok zol-żel (Wen i in. 2011).

4. Wnioski

Podsumowując, zanieczyszczenie wód metalami ciężkimi stanowi poważny problem i zagrożenie, zarówno dla środowiska jak i zdrowia człowieka, dlatego istotnym jest udoskonalanie istniejących i opracowywanie nowych metod pozwalających na usuwanie tych zanieczyszczeń. Jak dotąd metody adsorpcyjne stanowią najbardziej wydajne rozwiązania, a możliwość stosowania różnorodnych sorbentów zwiększa ich możliwości aplikacyjne. Na proces adsorpcji wpływa wiele czynników, takich jak: pH, temperatura, stężenie początkowe zanieczyszczeń, czas kontaktu i wiele innych. Ogromne możliwości doboru właściwego adsorbentu otwierają metody syntezy nanokompozytów polimerowych. Materiały te łączą cechy wszystkich swoich składowych, dzięki czemu można modyfikować właściwości istniejących lub tworzyć nowe adsorbenty. Zebrane pozycje literaturowe udowadniają, iż materiały kompozytowe bazujące na polimerach często posiadają korzystniejsze właściwości związane ze zdolnościami adsorpcyjnymi od ich niemodyfikowanych form. Mają większą pojemność sorpcyjną, odporność termiczną, mechaniczną czy możliwość łatwiejszej regeneracji. Przytoczone prace ukazują także, że w zależności od przeprowadzonych modyfikacji, nanokompozyt może wykazywać się selektywnością w stosunku do jednego jonu w obecności innych. Ponadto, opisywane prawidłowości obserwowane są nie tylko w przypadku analizy usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi, ale również innymi substancjami, jak np. organiczne barwniki.

Biorąc pod uwagę wszystkie argumenty, nanokompozyty polimerowe niewątpliwie stanowią obiecującą grupę materiałów mogących występować w roli adsorbentów zanieczyszczeń środowisk wodnych metalami ciężkimi.

5. Literatura

- Bhaumik M, Choi HJ, McCrindle RI i in. (2014) Composite nanofibers prepared from metallic iron nanoparticles and polyaniline: High performance for water treatment applications, *J. Colloid Interface Sci.* 425: 75 –82.
- Cai GB, Zhao G, Wang XK i in. (2010) Synthesis of Polyacrylic Acid Stabilized Amorphous Calcium Carbonate Nanoparticles and Their Application for Removal of Toxic Heavy Metal Ions in Water, *J. Phys. Chem. C.* 114: 12948–12954.

- Chiou, MS, Li HY (2003) Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* 50: 1095–1105.
- Gao B, Gao Y, Li Y (2010) Preparation and chelation adsorption property of composite chelating material poly(amidoxime)/SiO₂ towards heavy metal ions, *Chem. Eng. J.* 158: 542– 549.
- Hajji P, David L, Gerard J i in. (1999) Synthesis-Morphology-Mechanical Properties Relationships Of Polymer-Silica Nanocomposite Hybrid Materials, *MRS Online Proc. Libr.* 576: 357.
- Huang Y, Li J, Chen X i in. (2014) Applications of conjugated polymer based composites in wastewater purification, *RSC Adv.* 4: 62160–62178.
- Kickelbick G (2003) Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale, *Prog. Polym. Sci.* 28: 83–114.
- Li S, Lu X, Xue Y i in. (2012) Fabrication of Polypyrrole/Graphene Oxide Composite Nanosheets and Their Applications for Cr(VI) Removal in Aqueous Solution, *PLoS One* 7: 43328.
- Liu Y, Wang A, Claus R, (1997) Molecular Self-Assembly of TiO₂/Polymer Nanocomposite Films, *J. Phys. Chem. B* 101: 1385–1388.
- López-León T, Carvalho E, Seijo B i in. (2005) Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles: electrokinetic and stability behavior, *J. Colloid Interface Sci.* 283: 344–351.
- Naushad M, Ahamad T, Sharma G i in. (2016) Synthesis and characterization of a new starch/SnO₂ nanocomposite for efficient adsorption of toxic Hg²⁺ metal ion, *Chem. Eng. J.* 300: 306–316.
- Pan B, Pan B, Zhang W i in. (2009) Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters, *Chem. Eng. J.* 151: 19–29.
- Twardowski. TE (2007) Introduction to nanocomposite materials: properties, processing, characterization, DEStech Publications. Pennsylvania 17601 USA.
- Wen XF, Wang K, Pi PH i in. (2011) Organic–inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol–gel derived materials in emulsion, *Appl. Surf. Sci.* 258: 991–998.
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S i in. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209: 172–184.
- Yu Q, Wu P, Xu P i in. (2008) Synthesis of cellulose/titanium dioxide hybrids in supercritical carbon dioxide, *Green Chem.* 10: 1061–1067.
- Zare, EN, Mansour Lakouraj M, Ramezani A (2016) Efficient sorption of Pb (II) from an aqueous solution using a poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid)-based magnetic core–shell nanocomposite, *New J. Chem.* 40: 2521–2529.
- Zhang Q, Pan B, Chen X i in. (2008) Preparation of polymer-supported hydrated ferric oxide based on Donnan membrane effect and its application for arsenic removal, *Sci. China, Ser. B: Chem.* 51: 379– 385.
- Zhang Q, Pan B, Zhang S i in. (2011) New insights into nanocomposite adsorbents for water treatment: A case study of polystyrene-supported zirconium phosphate nanoparticles for lead removal, *J. Nanopart. Res.* 13: 5355.
- Zhao G, Huang X, Tang Z i in. (2018) Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: a review, *Polym. Chem.* 9: 3562–3582.

6. Selected techniques of manufacturing of epoxy nanocomposites

Lubecki Marek

Department of Maintenance and Operation of Logistics, Transportation and Hydraulic Systems,
Faculty of Mechanical Engineering, Wrocław University of Science and Technology
Supervisor: prof. Michał Stosiak DSc PhD

Marek Lubecki: marek.lubecki@pwr.edu.pl

Keywords: nanoparticles, composite, polymers

Abstract

Nanocomposites in the matrix of epoxy resins are currently very popular in industry and among scientists around the world. One of the tasks for researchers is to develop efficient and reproducible methods for obtaining such materials. This paper presents an overview of the literature on various methods of synthesis of nanocomposites in the matrix of epoxy resins. Methods of modification of filler surfaces and methods of incorporation of the filler into the matrix material have been described.

1. Introduction

Epoxy resins and composite materials based on them are widely used in many industries. The main advantages of these materials include good mechanical properties and chemical resistance, low weight and relatively easy processing techniques. The most common types of reinforcement in this type of composite are phases in the form of fibers or spherical particles. It was noted that the decrease in the diameter of reinforcing particles (fillers) is related to the increase of mechanical (Zamanian 2013), tribological (Wetzel et al. 2003), adhesive (Zhai et al., 2007) and protective (Shi et al. 2009) properties. At the same time, however, there are technological difficulties during processing associated with a significant change in viscosity, the tendency of nanoparticles to clump into agglomerates or the need to ensure good dispersion of fillers in the matrix (Zou et al., 2008).

The most commonly used nanofillers include metal nanoparticles (Au, Ag), metal oxides (Al_2O_3 , TiO_2), non-metal oxides (SiO_2), carbon nanotubes, fullerenes and graphene. Among them, silica gathers the most interest in industry and research centers. The material can be called a nanocomposite if particle diameter of the filler material does not exceed 100 nm.

The paper presents an overview of the most popular methods of obtaining epoxy nanocomposites. The equipment necessary to carry out specific technological processes has been presented. The methods were also compared in terms of ease of implementation and the results obtained.

2. Preparation of the nanoparticles

The appropriate dispersion of the filling phase in the matrix has a huge impact on the parameters of the composite being made. Differences in properties between the phases can lead to the separation of the matrix from the filler and the formation of particle agglomerates. Such agglomerates may have dimensions of several dozen micrometers (Fig. 1.), and the resulting material ceases to exhibit the properties of the nanocomposite. The modification of the particle surface leading to improved compatibility between materials is one of the methods to counteract agglomeration. Such modifications may take place using chemical and physical methods.

The most popular method of modifying filler particles is to attach silane compounds to their surfaces (Li et al., 2016). Silanes are organic compounds whose distinctive feature is that they have in their molecule a central silicon atom to which four optional functional groups are attached. In the case of organofunctional silanes used to modify fillers, one of the groups is easily hydrolyzed, which allows it to bind to metal and mineral surfaces, while the other is selected in such a way that it has

affinity for the respective polymers used in the process. Fig. 2. shows reaction equations of different silane coupling agents with nano-SiO₂ particles.

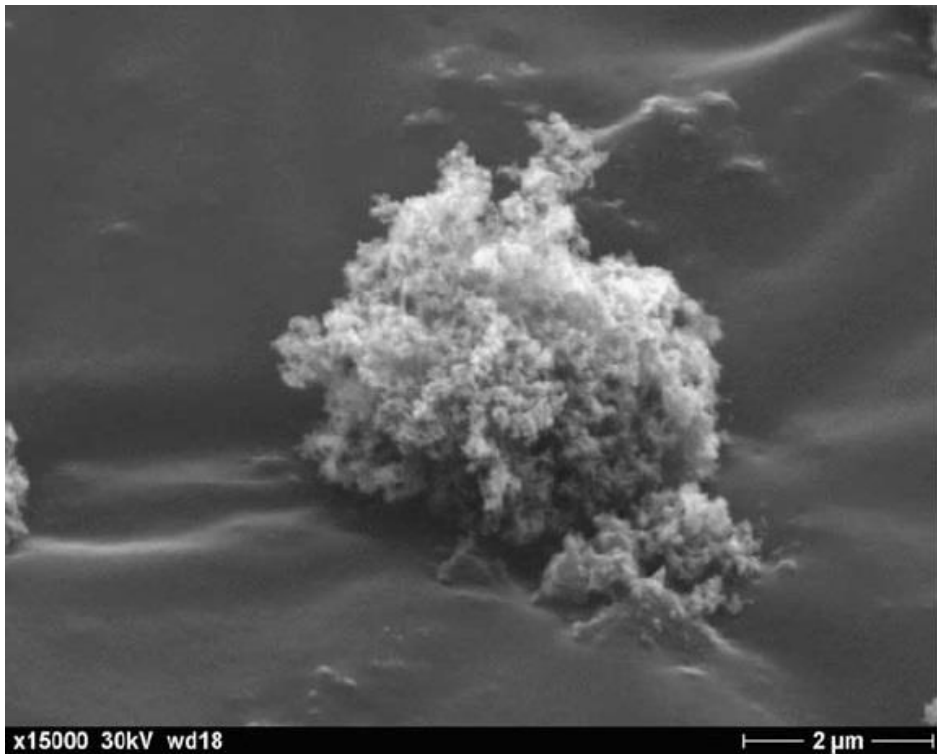


Fig. 1. Agglomerate of the alumina (Al₂O₃) nanoparticles (Wetzel et al. 2003).

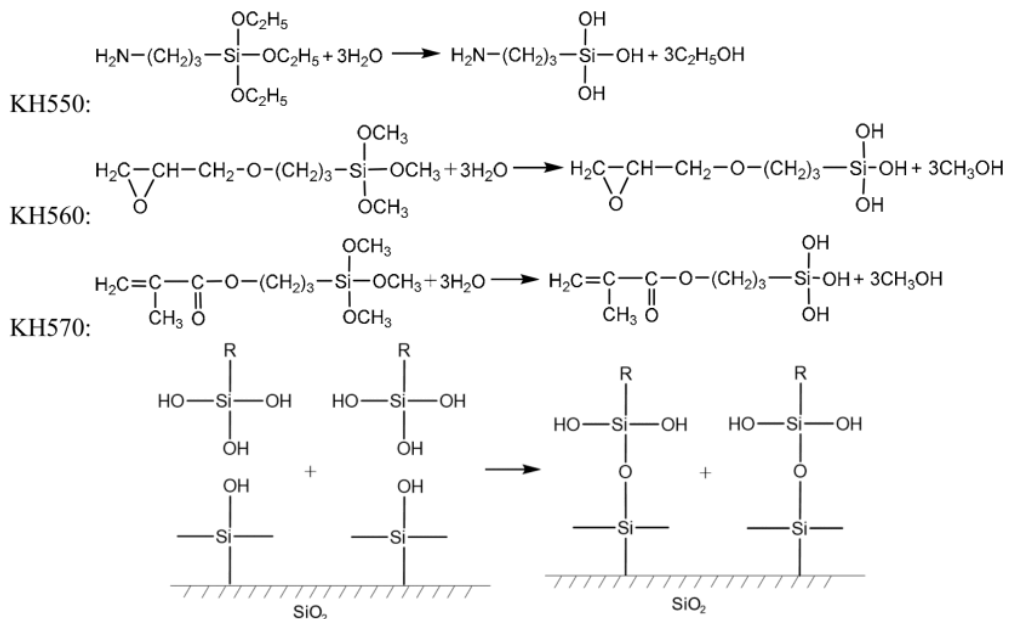


Fig. 2. Reaction equations of different silane coupling agents with nano-SiO₂ (Li et al. 2016)

The modification itself usually consists in adding a filler to the alcohol and / or water silane solution and thorough mixing. The mixture is then separated, the particles are washed with acetone and dried in an oven (Yu et al. 2012). Figure 3. shows how the addition of a silane coupling agent helps reduce the agglomeration of nano-SiO₂ molecules in the resin.

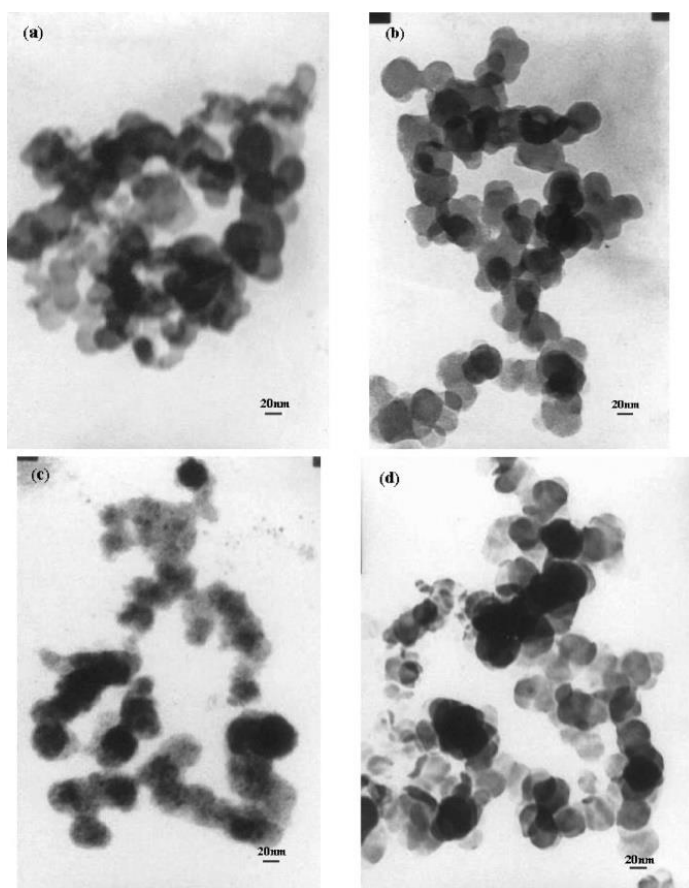


Fig.3. TEM images of epoxy/silica nanocomposites: a) unmodified silica, b) γ -aminopropyltriethoxysilane modified silica, (c) γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane modified silica, (d) γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane modified silica (Yu et al. 2012)

3. Direct method

The simplest method to obtain a nanocomposite in an epoxy resin matrix is to directly mix the reinforcing particles with the base resin. This process can be done mechanically - using agitators and homogenizers (Fig. 4.) or ultrasonically - using ultrasonic baths (Fig. 5.) or sonicators with a probe (Fig. 6.). Some authors claim that it is possible to properly mix resin with the filler by hand (Fig. 7.) (Zhai et al. 2007). The literature also includes procedures recommending the use of both methods (Xiao et al. 2018). Mechanical mixing is then used to evenly distribute the filling in the mass of the resin, while ultrasonic homogenization is responsible for breaking down the agglomerates of the nanoparticles allowing to obtain a composite with a nano-scale reinforcement. Heating the resin, and thus reducing its viscosity, helps to disperse the fillers evenly (Wetzel et al. 2003). It must be remembered, however, that some mixing devices (in particular ultrasonic devices) are sensitive to overheating of the head, and that an excessive increase in temperature may lead to degradation of the material. This makes it necessary to use a cooling system (Fig. 8.). In order to improve the dispersion of the nanofillers in the matrix, dispersants can be used (Cho et al. 2006).



Fig. 4. High-speed mechanical homogenizer (Silverson 2019).



Fig. 5. Ultrasonic bath (Shesto 2019).



Fig. 6. Ultrasonic homogenizer (Sonics 2019).

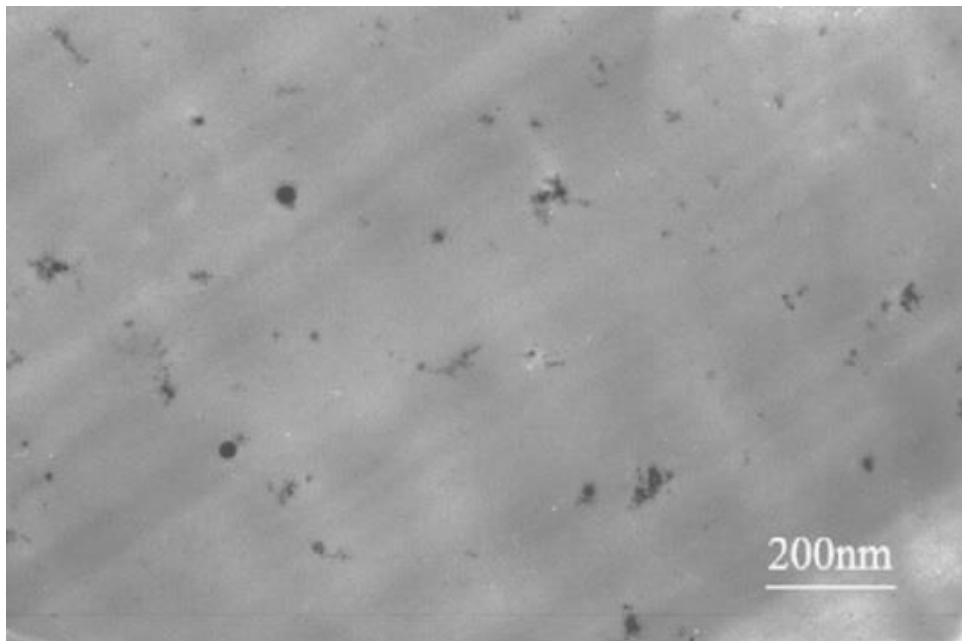


Fig. 7. TEM micrograph of 2% nano- Al_2O_3 in Pattex Kraft-Mix epoxy adhesive obtained by hand mixing method (Zhai et al. 2007).

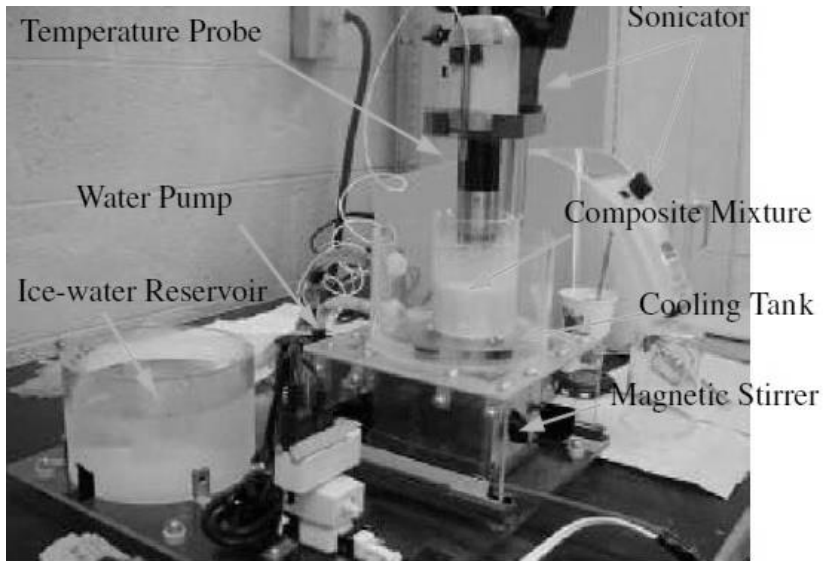


Fig. 8. Sonicator with the cooling unit (Cho et al. 2006).

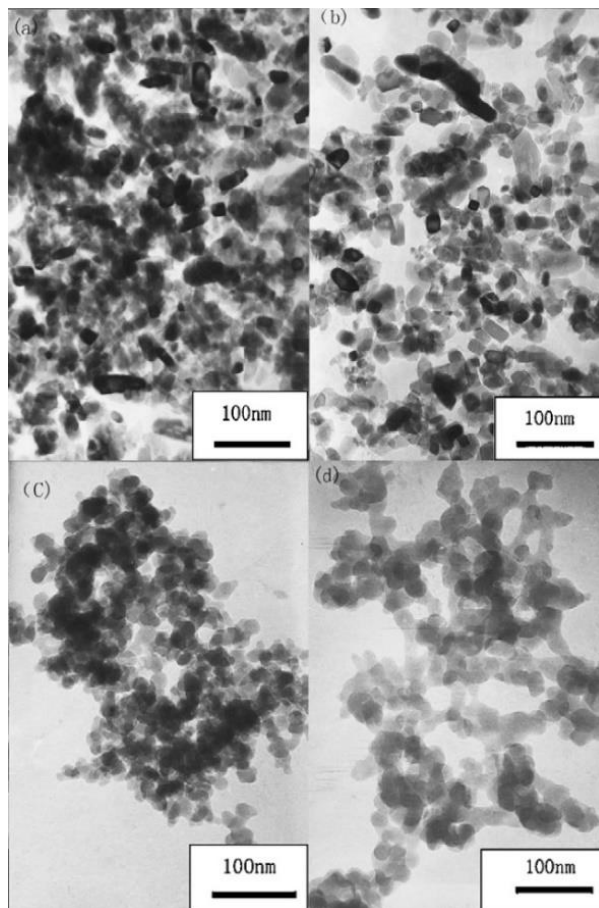


Fig. 9. TEM images of: a) nano-TiO₂ without treatment, b) nano-TiO₂ in a form of paste, c) nano-SiO₂ without treatment, d) nano-SiO₂, treated with silane coupling agent and dispersed in epoxy resin (Shi et al. 2008).

4. Solvent method

The second most popular method for obtaining a high quality epoxy nanocomposite is the solvent method. It consists in pre-dispersing the filler particles in the solvent, and then mixing the thus prepared suspension with the resin. After this it is necessary to evaporate the solvent and add the hardener. Due to the small viscosity of the solvent compared to the resin, the exact mixing and breaking of the nanoparticle agglomerates is much easier.

Similar devices are used for this purpose as in the direct method - mechanical and ultrasonic mixers (Zamanian et al. 2013). The most common solvent is acetone (Shi et al. 2009, Conradi et al. 2014, Zamanian et al. 2013). Residual solvent in the finished material may result in deterioration of mechanical properties (reduction of hardness and strength), so it is very important to thoroughly evaporate it before adding the hardener. It can be done using rotary evaporators or an oven (preferably with the option of connecting a vacuum).

5. Literature

- Conradi M, Kocijan A, Kek-Merl D et al. (2014) Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings. *Applied Surface Science* 292: 432-437
- Cho J, Joshi MS, Sun CT (2006) Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Composites Science and Technology* 66: 1941-1952
- Li H, Wang C, Guo Z et al. (2016) Effects of silane coupling agents on the electrical properties of silica/epoxy nanocomposites. 2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD), 3-7 July 2016 Montpellier, France
- Shi H, Liu F, Yang L et al. (2008) Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO₂ and SiO₂. *Progress in Organic Coatings* 62: 359-368
- Shesto (2019) Ultrasonic cleaner [online] <https://www.shesto.co.uk/shesto-ultrasonic-cleaner-tank-3-litres/>
- Shi X, Nguyen TA, Suo Z et al. (2009) Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface & Coatings Technology* 204: 237-245
- Silverson (2019) Products [online] <http://www.silverson.com/us/products/laboratory-mixers/>
- Wetzel B, Hauptert F, Zhang MQ (2003) Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance. *Composites Science and Technology* 63: 2055-2067
- Sonics (2019) Products [online] <https://www.sonics.com/liquid-processing/products/vibra-cell-processors/vcx-500-vcx-750/>
- Xiao C, Tan Y, Yang X et al. (2018) Mechanical properties and strengthening mechanism of epoxy resin reinforced with nano-SiO₂ particles and multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 695: 34-43
- Yu ZH, You SL, Baier H (2012) Effect of organosilane coupling agents on microstructure and properties of nanosilica/epoxy composites. *Polymer Composites* 33(9): 1516-1524
- Zamanian M, Mortezaei M, Salehnia B et al. (2013) Fracture toughness of epoxy polymer modified with nanosilica particles: Particle size effect. *Engineering Fracture Mechanics* 97: 193-206
- Zhai LL, Ling GP, Wang YW (2007) Effect of nano-Al₂O₃ on adhesion strength of epoxy adhesive and steel. *International Journal of Adhesion & Adhesives* 28: 23-28
- Zou H, Wu S, Shen J (2008) Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties and Applications. *Chemical Review* 108: 3893-3957

7. Współczesne metody modyfikacji powierzchni polimerowych

Kacper Przykaza

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Opiekun naukowy: dr hab. Agnieszka Ewa Wiącek, prof. UMCS

Kacper Przykaza: przykaza.kacper@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa kluczowe: polimery, modyfikacja powierzchni, właściwości powierzchniowe

Streszczenie

Ciągle innowacje w przemyśle polimerowym spowodowały, że metody modyfikacji powierzchni tych materiałów są obecnie tematem intensywnych badań naukowych. Zrozumienie znaczenia i konieczność modyfikacji powierzchni tworzyw sztucznych jak i zalet ich obróbki fizycznej w porównaniu z metodami chemicznymi stanowi ważny aspekt w opracowywaniu zarówno nowych metod modyfikacji, jak i w uzyskiwaniu powierzchni polimerowych o konkretnych właściwościach. W tej chwili dostępne metody modyfikacji powierzchni polimerów są przede wszystkim wykorzystywane do obróbki materiałów polimerowych stosowanych do pakowania żywności, w przemyśle biomedycznym, elektronicznym oraz szeroko pojętej inżynierii materiałowej. Fizyczne metody modyfikacji powierzchni obejmują obróbkę z wykorzystaniem: płomieni, wyładowań koronowych, promieniowania ultrafioletowego, promieni gamma, strumienia elektronów, plazmy oraz wiązek laserowych. W niniejszej pracy przedstawiono zarys zasad działania poszczególnych technik, ich możliwości, wady i zalety, a także ekonomiczne aspekty ich stosowania.

1. Wstęp

W ostatnich latach wzrosła tendencja do zastępowania tradycyjnych materiałów takich, jak szkło, metale, czy nawet papier syntetycznymi materiałami polimerowymi. Trend ten jest zauważalny w różnych gałęziach przemysłu, w tym w przemyśle spożywczym, biomedycznym, samochodowym, czy materiałowym. Porównywalne właściwości fizyczne i chemiczne polimerów do właściwości materiałów konwencjonalnych, a przede wszystkim ich relatywnie niski koszt są głównymi powodami obserwowanych zmian. Jednak większość powierzchni polimerowych jest obojętna, z natury hydrofobowa, a co za tym idzie posiada zwykle niskie wartości swobodnej energii powierzchniowej. W związku z tym o ile właściwości mechaniczne i objętościowe polimerów są porównywalne, a nawet lepsze w porównaniu do analogicznych właściwości materiałów konwencjonalnych, to nie posiadają one specyficznych właściwości powierzchniowych pożądanych w wielu różnych zastosowaniach. W celu poprawy tych właściwości tworzyw sztucznych ich powierzchnie należy poddać obróbce. Proces ten może służyć różnym celom, takim jak zwiększenie funkcjonalności powierzchni, czyszczenie jej, wytrawianie lub laminowanie. Funkcjonalizacja powierzchni poprzez modyfikowanie warstwy wierzchniej polimeru polega między innymi na wprowadzeniu konkretnych grup funkcyjnych na jego powierzchnię. Taki proces skutkuje poprawą zwilżalności, szczelności, absorpcji barwnika, odporności na zesklenie lub poprawia przyczepność do innego materiału, zachowując przy tym właściwości objętościowe modyfikowanego polimeru (Liston i wsp. 1993). Ponadto, wprowadzenie nowych grup powierzchniowych może być również wykorzystane do poprawy właściwości barierowych polimerów oraz nadawać im właściwości bakteriostatyczne (Ozdemir i wsp. 1998). Inną korzyścią płynącą z obróbki powierzchni polimerów jest możliwość jej czyszczenia i wytrawiania. Techniki te wykorzystuje się do usuwania niepożądanych materiałów i zanieczyszczeń z powierzchni polimeru, przede wszystkim w branży mikroelektronicznej w celu poprawy wydajności materiałów wykorzystywanych do budowy układów scalonych i procesorów, gdzie muszą być zachowane sterylne warunki produkcji. Modyfikację powierzchni polimerów można prowadzić wykorzystując metody chemiczne lub fizyczne, jednak metody fizyczne mają pewne zalety w stosunku do metod chemicznych. Pierwszą z nich jest możliwość prowadzenia bardziej precyzyjnej modyfikacji powierzchni bez wymogu rygorystycznej

kontroli procesu. Łatwość i precyzja sterowania obróbką fizyczną eliminują powstawanie mikrochropowości powierzchni, jej uszkodzenia i inne problemy związane z modyfikacją powierzchniową. Ponadto metody fizycznej obróbki są bardziej przyjazne dla środowiska i są zaliczane do procesów czystych, czyli nie wymagają dodatkowej utylizacji odpadów stałych czy płynnych. Zakres fizycznych metod modyfikacji powierzchni jest bardzo szeroki - od prostych zabiegów płomieniowych i koronowych po coraz bardziej skomplikowane i zaawansowane techniki, takie jak wykorzystanie promieni UV, gamma, wiązek elektronów, po techniki plazmowe i laserowe. Wśród nich najczęściej stosowane są metody płomieniowe i wyładowań koronowych (szczególnie często w branży opakowań spożywczych), ze względu na ich niskie koszty w porównaniu z innymi metodami. Niestety tego typu modyfikacje mają ograniczone możliwości, przez co niosą za sobą stosunkowo mało korzyści (Chan 1994). W kolejnej części pracy omówiono fizyczne metody modyfikacji powierzchni tworzyw sztucznych oraz najnowsze technologie i towarzyszące im postępy techniki.

2. Modyfikacja z wykorzystaniem obróbki płomieniowej

Pierwszą metodą fizyczną zastosowaną do modyfikacji powierzchni polimeru była obróbka płomieniowa. Proces ten polega na wprowadzeniu grup polarnych zawierających tlen na powierzchnie tworzywa sztucznego (głównie polietylenu (PE), polipropylenu (PP), politeraftalanu etylenu (PET) i poliacetali) celem poprawy ich właściwości plastycznych, zwilżalności, czy przyczepności. Urządzenia stosowane do obróbki płomieniowej nie są skomplikowane, składają się jedynie z mniej lub bardziej zaawansowanego palnika ze zbiornikiem paliwa, czyniąc tę metodę łatwą do zaimplementowania w skali przemysłowej. W zależności od geometrii materiału polimerowego liczba palników może być różna. Przykładowo, trzy palniki są zwykle stosowane do obróbki płomieniowej plastikowych butelek formowanych przez rozdmuchiwanie tak, aby uzyskać jednolitą modyfikację w całej objętości opakowania. Ze względu na to, że palniki są zasilane za pomocą mieszanin powietrza i gazu w kontrolowanych stosunkach masowych, za modyfikację właściwości powierzchniowych utlenianie na powierzchni polimeru jest przede wszystkim odpowiedzialne. Badania z wykorzystaniem spektroskopii XPS i SIMS wykazały obecność ugrupowań zawierających tlen, takich jak grupy hydroksylowe, karboksylowe, czy karbonylowe (Garbassi i wsp. 1987). Warto zaznaczyć, że obecność antyoksydantów w modyfikowanych tworzywach sztucznych nie wpływa na proces utleniania ich powierzchni. Dzieje się tak, ponieważ utlenianie powierzchniowe jest inicjowane przez wolne rodniki obecne w płomieniu, a nie przez wytwarzanie rodników polimerowych. Modyfikacja powierzchni z wykorzystaniem techniki płomieniowej jest łatwa do zastosowania, a przede wszystkim niedroga, z tego względu jest szeroko stosowana w przemyśle produkcyjnym opakowań żywności, oraz do obróbki plastikowych butelek formowanych przez rozdmuchiwanie. Cały proces wymaga jednak precyzyjnego kontrolowania temperatury płomienia, czasu kontaktu płomienia z powierzchnią polimeru, składu płomienia, natężenia przepływu mieszanki powietrze-gaz oraz odległości między płomieniem, a powierzchnią modyfikowanego materiału (Sutherland i wsp. 1991). Jedną z wad tego typu modyfikacji jest możliwość zanieczyszczenia powierzchni przez pozostałości po niekompletnie spalonych warstewkach polimeru lub tych nadmiernie spalonych, które mogą powstać podczas trwania procesu. W przypadku kumulacji tego typu niepożądanych struktur na powierzchni polimerów, mogą one częściowo lub całkowicie tracić swoje właściwości adhezyjne i mikrostrukturalne. Inne, mniej wytrzymałe termicznie materiały poddane obróbce płomieniowej mogą się rozkładać, czy nawet zapalić, jeśli zostaną poddane nadmiernej ekspozycji na płomień. Typowe czasy kontaktu płomienia z powierzchnią polimerową są zwykle krótsze niż 1 sekunda.

3. Modyfikacja z wykorzystaniem wyładowań koronowych

Inną, powszechnie stosowaną metodą modyfikacji powierzchni polimerowych jest modyfikacja z wykorzystaniem wyładowań koronowych i podobnie jak w przypadku techniki płomieniowej jest ona używana głównie w branży opakowań żywności. Metodą tą modyfikuje się przede wszystkim folie polimerowe (poliolefinowe), które rutynowo poddawane są obróbce

koronowej w celu zwiększenia ich właściwości adhezyjnych i plastycznych. W tej metodzie stosuje się wyładowania elektryczne o niskiej energii (10 do 40 kV) i wysokiej częstotliwości (1 do 4 kHz), a warstwy folii o dużych powierzchniach poruszają się między elektrodą a uziemionym wałkiem. Powietrze między dwiema powierzchniami ulega jonizacji i wzbudzeniu (powstają jony, rodniki, elektrony i inne cząsteczki w stanie wzbudzonym). Podobnie jak w przypadku modyfikacji powierzchni techniką płomieniową, głównym założeniem tej metody jest wprowadzenie nowych, polarnych grup funkcjonalnych na powierzchnie polimerów, co ma na celu polepszyć ich przyczepność i zwilżalność. Badania XPS potwierdziły również, że stosowanie modyfikacji techniką wyładowań koronowych generuje powstawanie grup hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych i amidowych na powierzchni folii poliolefinowych (Foerch i wsp. 1990). Głównymi czynnikami warunkującymi proces obróbki tą metodą jest napięcie i częstotliwość generowanego pola elektromagnetycznego, skład atmosfery gazowej, czas ekspozycji oraz geometria próbki i elektrody. Folie polimerowe, które nie zostały poddane modyfikacji z wykorzystaniem wyładowań koronowych cechują się niewystarczającą funkcjonalnością, słabymi właściwościami adhezyjnymi i niedostateczną plastycznością. Z drugiej strony, nadmierna modyfikacja prowadzi do zmniejszonej wytrzymałości na rozciąganie, granulowanie powierzchni lub tworzenie się porów. Zwiększa to kruchość i pogarsza właściwości barierowe (Sapieha i wsp. 1993). Największą wadą obróbki koronowej, podobnie jak w przypadku obróbki płomieniowej, jest powrót powierzchni i jej właściwości do stanu sprzed modyfikacji, aczkolwiek proces ten jest bardzo powolny. Dodatki obecne w polimerach, zwłaszcza smary i plastyfikatory, przyczyniają się do utraty pożądanych właściwości powierzchniowych ułatwiając migrację i reorientację struktur powierzchniowych. Ponadto folie poddane obróbce koronowej są bardzo wrażliwe na odkształcenia, kumulacje tłustych zabrudzeń (np. z ludzkich palców) i zbieranie kurzu, ze względu na obecność statycznego ładunku elektrycznego na powierzchni. Z tego względu materiały tego typu poddane obróbce koronowej nie nadają się do zwijania i przechowywania na rolkach i powinny być natychmiast wykorzystywane do konkretnego celu. Najnowsze odkrycia dotyczące metod fizycznej modyfikacji powierzchni polimerów skupiają się na zabiegach, które zapewniają długo utrzymujące się pożądane zmiany na modyfikowanych powierzchniach, jednocześnie poprawiając możliwości ich formowania, zwilżania, adhezję właściwości barierowe.

4. Modyfikacja z wykorzystaniem promieniowania UV

Modyfikacja powierzchni polimerów z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego (UV) ma swoje początki w przemyśle elektronicznym i lakierniczym, gdzie znalazła szerokie zastosowanie komercyjne. Pomimo ograniczonego wykorzystania obróbki UV polimerów stosowanych w przemyśle opakowań żywności, dzięki bardzo szybko rozwijającej się technice zastosowanie tej metody w przemyśle spożywczym wydaje się wzrastać na przestrzeni ostatnich lat (Salim i wsp. 1991). Zasada modyfikacji powierzchni polimerowych z wykorzystaniem promieni UV opiera się na wysokoenergetycznych fotonach, które aktywują wiele reakcji chemicznych. Reakcje te zwykle występują w obecności inicjatora lub sensybilizatora, który absorbuje promieniowanie UV. Inicjator w stanie wzbudzonym może przejąć proton z powierzchni polimeru i tworzyć aktywne centra powierzchniowe. Taka reakcja modyfikacji może zachodzić tylko w czasie ciągłego naświetlania promieniowaniem UV, w przeciwnym wypadku inicjator szybko powraca do swojego stanu podstawowego, a reakcja modyfikacji ulega zatrzymaniu. Ze względu na to, że promieniowanie UV jest absorbowane tylko przez cząstki inicjatora, właściwości objętościowe polimerów nie ulegają zmianie w trakcie trwania procesu. Główną zaletą modyfikacji powierzchni polimerowych z wykorzystaniem promieniowania UV z inicjatorem jest niski koszt sprzętu i wysoka selektywność procesu. Dodatkowo, obróbka promieniowaniem UV jest techniką szybką, która nie zanieczyszcza powierzchni oraz może być wykorzystywana do modyfikacji powierzchni polimerów wrażliwych na wysokie temperatury. Najważniejszym ograniczeniem metody modyfikacji UV jest obecność barwników i pigmentów w polimerze, ze względu na to, że substancje te w pewnym stopniu absorbują i rozpraszają promieniowanie ultrafioletowe. Sprzęt do modyfikacji promieniowaniem UV musi również być odpowiednio ekranowany, aby uniknąć emisji szkodliwego promieniowania w miejscu pracy ludzi. Najważniejszymi parametrami tego rodzaju modyfikacji jest przede wszystkim długość

fali promieniowania, rodzaj inicjatora i modyfikatora, czas naświetlania, dobór rozpuszczalnika oraz skład atmosfery obróbki. Typowe długości fal używane do modyfikacji UV wahają się od 200 do 400 nm. Wybór odpowiedniego inicjatora może znacznie zwiększyć wydajność obróbki poprzez zwiększenie szybkości modyfikacji. Najczęściej stosowane inicjatory to benzofenon i jego pochodne, substancje te bardzo efektywnie wychwytyją protony z powierzchni polimeru, tworząc w ten sposób reaktywne centra aktywne (Swanson i wsp. 1995). Monomery stosowane do modyfikacji powierzchni polimerowych to między innymi: kwas akrylowy, akryloamid, akrylonitryl, akrylany glicydydylowe, czy metakrylan glicydydu. Obecność tych grup monomerowych na powierzchni polimeru poprawia zwilżalność i adhezję niepolarnych polimerów takich, jak polietylen i polipropylen. Z drugiej strony grupy epoksydowe obecne w akrylanach glicydydylowych i metakrylanie glicydydu mogą reagować z różnymi związkami zwiększając funkcjonalność modyfikowanych powierzchni polimerowych. Rozpuszczalnik w procesie modyfikacji UV pełni bardzo ważną rolę, ponieważ umożliwia i ułatwia powstawanie nowych ugrupowań na modyfikowanej powierzchni. Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika i kontrolowanie składu fazy gazowej w dużej mierze ułatwia modyfikację powierzchni. Na obróbkę UV bardzo dobrze reagują polimery takie, jak: PE, PP, PET, polistyren (PS), poliwęglany i polichlorek winylu (PVC). Większość komercyjnych zastosowań modyfikacji UV polimerów obecnych w chemii żywności polega na utwardzaniu powłok, polepszaniu adhezji, plastyczności i właściwości mechanicznych. Niestety wiele różnych substancji chemicznych stosowanych do utwardzania powłok polimerowych metodą UV nie jest jeszcze zatwierdzonych przez Amerykańską Agencję do Spraw Żywności (FDA) ze względu na to, że mogą wchodzić w interakcje ze składnikami żywności (Nahm 1991). Nie mniej jednak powłoki tego typu można stosować w przedmiotach dekoracyjnych, zwłaszcza jako laminaty, czy metalizowane tworzywa sztuczne. Publikacje naukowe donoszą również o stosowaniu modyfikacji powierzchni polimerowych z wykorzystaniem promieniowania UV w celu zmniejszenia adhezji drobnoustrojów do polimerów wykorzystywanych jako opakowania żywności a w efekcie końcowym zminimalizowania ryzyka skażenia mikrobiologicznego.

5. Modyfikacja z wykorzystaniem promieniowania gamma (γ)

Obróbka powierzchni polimerów z wykorzystaniem promieniowania γ wykorzystuje oddziaływanie elektronów o umiarkowanej energii (100 do 300 kV) z materia, w konsekwencji czego generowane są wolne rodniki i centra aktywne na powierzchni ciała stałego, podobnie jak w przypadku modyfikacji UV. Proces ten prowadzi do wprowadzenia bogatych w tlen grup funkcyjnych na powierzchnię polimeru, zwiększając tym samym jego właściwości adhezyjne i poprawiając właściwości mechaniczne takie, jak sztywność, odporność na zginanie i rozciąganie. Poprawa tych właściwości, jest szczególnie ważna przy transporcie i przechowywaniu tego typu materiałów. Generalnie modyfikację z użyciem promieniowania γ stosuje się do sieciowania powłok polimerowych i tworzenia cienkich folii o konkretnych cechach powierzchniowych. Obecnie badania w dużej mierze skoncentrowane są na efektach obróbki gamma różnych typów polietylenu i polipropylenu ze względu na to, że są one najbardziej rozpowszechnionymi polimerami wykorzystywanymi w przemyśle spożywczym. Analizy z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) wykazały, że grupy karbonylowe, wodoronadtlenkowe, hydroksylowe i winylowe można wprowadzić na powierzchnie polietylenu o wysokiej i średniej gęstości (HDPE, MDPE), za pomocą modyfikacji promieniowaniem gamma (Geetha i wsp. 1989). Dowiedziono również, że tworzenie grup bogatych w tlen jest najbardziej efektywne na powierzchni polietylenu heksenowego (VLDPE), ze względu na jego niską gęstość i najwyższą przepuszczalność tlenu wśród materiałów pokrewnych. Jednakże wysokie dawki i nadmierna ekspozycja polimerów na działanie promieniowania gamma niesie za sobą ryzyko uszkodzenia powierzchni polimeru oraz znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych. Takie niekorzystne zmiany obserwowano w przypadku polipropylenu i nylonu, parametry właściwości mechanicznych pogarszały się wraz ze wzrostem zaabsorbowanej dawki promieniowania. Z tego względu w czasie tego typu modyfikacji niezbędna jest dokładna kontrola procesu.

6. Modyfikacja z wykorzystaniem wiązki elektronów

Przyspieszony strumień elektronów również wykorzystywany jest do modyfikacji i polepszania właściwości powierzchniowych wielu tworzyw sztucznych. Wysokoenergetyczna wiązka elektronów oddziałując z materiałem powoduje jej wzbudzenie lub jonizację modyfikując jej mikrostrukturę i ładunek. Ze względu na to, że elektrony mogą być przyspieszane tylko w próżni zarówno komora robocza, jak cały układ generujący wiązkę musi być kondycjonowany do warunków niskiego ciśnienia, co daje dodatkowe koszty eksploatacyjne. W pierwszym etapie tego procesu przyspieszone elektrony, które poruszają się z prędkościami zbliżonymi do prędkości światła w próżni, przechodzą przez celę wykonaną z cienkiej folii metalowej i tracą część energii. Następnie elektrony oddziałują z powierzchnią danego polimeru, tworząc wysoce reaktywne wolne rodniki, które inicjują powierzchniowe reakcje chemiczne. Proces ten powoduje kreację nowych grup funkcyjnych. Czynniki warunkujące przebieg modyfikacji z wykorzystaniem wiązki elektronów są głównie napięcie przyspieszenia strumienia elektronów, charakter struktury polimeru, jego właściwości powierzchniowe, oraz zewnętrzne warunki reakcji, takie jak temperatura, czy ciśnienie (Sutcliffe 1991). Ważne jest, aby zapewnić odpowiednie ekranowanie całego sprzętu od niebezpiecznego promieniowania rentgenowskiego, które wyzwala się podczas oddziaływania przyspieszonych elektronów z materiałem. W przeciwieństwie do modyfikacji UV, modyfikacja z wykorzystaniem strumienia elektronów nie wymaga użycia fotoinicjatorów, ponieważ bombardowanie powierzchni polimerowych szybkimi elektronami powoduje wytworzenie indywidualnych chemicznych posiadających dość wysoką energię, aby inicjować i propagować procesy powierzchniowe. Ponadto obecność pigmentów i barwników w danym polimerze nie wpływa na proces modyfikacji, co miało miejsce w przypadku obróbki promieniowaniem UV. Z drugiej strony, obróbka materiałów wiązką elektronów jest droga i wymaga szeroko zakrojonych inwestycji, dużej przestrzeni przemysłowej i o wiele bardziej rygorystycznych środków bezpieczeństwa w porównaniu do wcześniej wymienionych metod. Obecnie w przemyśle dostępne są nisko (20 do 200 kV), średnio (200 do 800 kV) i wysokonapięciowe (800 kV do 5 MV) akceleratory wiązki elektronów. Główne komercyjne wykorzystanie wiązki elektronów polega na sieciowaniu materiałów polimerowych, wprowadzaniu dodatkowych grup funkcyjnych, utwardzaniu powłok ochronnych, czy dekoracji innych tworzyw sztucznych. Sieciowanie ma na celu głównie poprawę odporności na uszkodzenia mechaniczne, zwiększenie stabilności termicznej i poprawę właściwości sprężystych. Proces wprowadzania nowych grup funkcyjnych prowadzi do zmniejszenia przepuszczalności oraz poprawia właściwości adhezyjne polimerów. Natomiast proces utwardzania stosowany jest w celu poprawy właściwości powierzchniowych powłok, takich jak chropowatość, odporność na ścieranie, zwilżalność, redukcja pęcznienia, czy redukcjonowanie powstawania statycznego ładunku elektrycznego. Jednym z większych osiągnięć technologicznych możliwych dzięki zastosowaniu modyfikacji powierzchni wiązką elektronów jest powlekanie polimerów warstwą metalu (głównie glinem). Tego typu powłoka znacznie poprawia właściwości barierowe materiału wobec gazów i światła, co za tym idzie może być szeroko stosowana w opakowaniach produktów szczególnie wrażliwych na tlen, wilgoć i promieniowanie ultrafioletowe. Przykładami takich materiałów są opakowania na chipsy ziemniaczane, ketchup, soki owocowe, masło, margarynę, czy czekoladę. Główną zaletą osadzania metalicznych warstewek na powierzchniach polimerowych jest możliwość stosowania różnorodnych metali, możliwość tworzenia stosunkowo grubych warstw (do 10 μm), produkcja bardzo cienkiej folii o jednolitej strukturze pozbawionej zmarszczek i pęknięć. Stosowana do tej pory metoda osadzania metali na powierzchni innych materiałów bazująca na odparowaniu ciekłego metalu z tygla przy niskiej temperaturze i ciśnieniu była kłopotliwa technologicznie, a osadzona warstwa była często niejednorodna z tendencją do pękania.

7. Modyfikacja z wykorzystaniem zimnej plazmy

Jedną z najnowocześniejszych metod modyfikacji powierzchni ciał stałych, w tym powierzchni polimerowych jest obróbka z wykorzystaniem zimnej plazmy. Zjonizowane cząstki gazu są wprowadzane na powierzchnie polimerowe, gdzie reagują z powierzchnią lub tworzą wiązania poprzeczne z powierzchniowymi łańcuchami polimerów. Najczęściej wykorzystywanymi gazami są:

powietrze, tlen, azot, wodór, argon, fluor, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki i amoniak. Większość badań nad modyfikacją powierzchni z zastosowaniem plazmy skupionych jest na polimerach stosowanych do pakowania żywności, głównie na modyfikacji właściwości adhezyjnych. Dość niskie wartości swobodnej energii powierzchniowej polipropylenu i polietylenu oraz obecność grup estrowych w łańcuchu politereftalanu etylenu ogranicza ich zdolności adhezyjne. Stąd modyfikacja zimną plazmą jest szeroko stosowana w celu zwiększenia właściwości adhezyjnych polimerów powszechnie stosowanych do pakowania żywności. Opracowywanie metod tworzenia i utrzymania odpowiednich właściwości adhezyjnych opakowań żywności jest niezbędne, aby zminimalizować możliwość parowania, wyciekania produktu oraz by zmniejszać ryzyko zanieczyszczenia mikrobiologicznego. Modyfikacja powierzchni plazmą stosowana jest również do procesu osadzania cienkich folii polimerowych na powierzchniach innych tworzyw sztucznych, metali lub szkła. Obróbka plazmowa penetruje powierzchnię polimeru w większym stopniu w porównaniu do wiązki elektronów oraz metod konwencjonalnych (modyfikacja płomieniowa i wyładowań koronowych), aczkolwiek nadal nie zmienia właściwości objętościowych danego materiału. Dodatkowo, jest to metoda szybka, a powstała zmodyfikowana warstwa na powierzchni polimeru ma charakter jednolity pod względem struktury i grubości. Ze względu na niską temperaturę procesu (zwykle jest to temperatura pokojowa) wrażliwość polimeru na ciepło nie stanowi przeszkody do modyfikacji, podobnie jak jego kształt. Powyższe zalety płynące z zastosowania zjonizowanego gazu do modyfikacji tworzyw sztucznych sprawiają, że zabiegi plazmowe są idealnym środkiem modyfikującym właściwości powierzchniowe polimerów, który dodatkowo nie generuje żadnych substancji ubocznych zagrażających środowisku (Chaoting i wsp. 1993). Ważnym aspektem modyfikacji plazmowej jest jej potencjalne zastosowanie jako zamiennika kleju używanego do scalania różnych powierzchni. O'Kell i współ. (1995). zaobserwowali, że po traktowaniu polietylenu plazmą azotową, jego przyczepność do powierzchni aluminiowej wzrosła 75-krotnie, dla porównania po ekspozycji tego materiału na azot w postaci gazowej zdolności adhezyjne do powierzchni glinu wzrosły tylko 5-krotnie. Dalsze badania i rozwijanie tej metody modyfikacji powierzchni mogą doprowadzić do ograniczenia stosowania klejów klasycznych, które zawierają duże ilości lotnych rozpuszczalników organicznych. Eliminacja tych substancji jest ważnym aspektem, który zmniejszyłyby szkody środowiskowe i ograniczył zagrożenie dla zdrowia człowieka. Ponadto, modyfikacja plazmowa, która prowadzi do osadzenia cienkiej warstwy polimerowej na innym materiale jest bardzo skuteczną techniką poprawy właściwości barierowych i mechanicznych, a powstała powłoka jest silnie związana z podłożem na zasadzie wzajemnego usieciowania. Inna, bardzo ważna korzyść jaka płynie z obróbki plazmowej powierzchni polimerowych to sterylizacja danej powierzchni podczas zachodzącego procesu. Jak wykazały badania, do zniszczenia 100% bakterii typu *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Aspergillus brasiliensis* i *Staphylococcus aureus* z powierzchni danego materiału wystarczy od 1 do 5 minut traktowania go zimną plazmą. Mechanizm działania tego procesu jest oparty na ataku wolnych rodników na ważne organelle patogenów takie, jak: mitochondria, jądro komórkowe, czy ściana komórkowa, co prowadzi do ich zniszczenia (Gan i wsp. 2016). Fakt ten jest niezmiernie ważny w przypadku obróbki materiałów polimerowych stosowanych w implantologii oraz w opakowaniach do transportu i przechowywania żywności. W pierwszym przypadku obróbka plazmowa niesie za sobą podwójne korzyści, ponieważ poprawia właściwości adhezyjne polimerów, zwiększa ich mikrochropowatość oraz może pozytywnie wpłynąć na procesy zachodzące między żywą tkanką, a zaimplantowanym polimerem, na przykład poprzez wzmoczone wrastanie tkanki kostnej na powierzchni polimeru (osteointegracja). W drugim przypadku obróbka z wykorzystaniem zimnej plazmy poprawia właściwości barierowe i przyczepność materiałów, co jest bardzo pożądanym w produkcji opakowań żywności, a przy okazji wyłławia ich powierzchnie ograniczając tym samym możliwość rozwoju mikroorganizmów w żywności.

8. Modyfikacja z wykorzystaniem wiązki laserowej

Laserowa modyfikacja powierzchni polimerowych cieszy się w ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem ze względu na coraz szersze wykorzystanie tego typu obróbki w skali przemysłowej. Zjawisko to jest kreowane wysokimi kosztami sprzętu do obróbki laserowej, przez co na linie modyfikacyjne mogą pozwolić sobie jedynie największe koncerny przemysłowe. Niemniej

jednak korzyści, jakie niesie za sobą laserowa modyfikacja powierzchni, w szczególności w obszarach przemysłu mikroelektronicznego, lotniczego, przetwórczego i automatycznego, które wymagają bardzo dużej, specyficznej precyzji, w dużej mierze kompensują wymagane nakłady kapitałowe instalacji linii modyfikacyjnych. Zasada działania lasera opiera się na wzbudzeniu atomu ze stanu podstawowego do wyższego poziomu energetycznego z wykorzystaniem wysokiego napięcia elektrycznego. Podczas wzbudzenia atomy tracą elektrony walencyjne i podobnie jak w przypadku plazmy można je określić jako zjonizowane. Takie molekuly bardzo szybko przemieszczają się do ujemnie naładowanej elektrody, a wybite elektrony z bardzo dużymi prędkościami przemieszczają się w kierunku anody. Proces ten powoduje powstawanie fali świetlnej o charakterystycznej długości fali, częstotliwości i energii. Lasery mają pewne wyjątkowe cechy pożądane w procesie modyfikacji powierzchni materiałów. Przede wszystkim wiązką laserową łatwo jest manipulować, kierując ją w dowolne miejsce, z bardzo dużą precyzją bez strat energii promieniowania. Ponadto istnieje możliwość skupiania wiązki laserowej na małej powierzchni kumulując tym samym moc strumienia fotonów lasera, co za tym idzie dysponując szeroką gamą mocy lasera oraz możliwość kontrolowania czasu impulsu. Tym sposobem możliwa jest obróbka praktycznie każdego materiału polimerowego obarczona minimalnym ryzykiem uszkodzenia termicznego powierzchni. Trzy podstawowe typy laserów stosowanych do modyfikacji powierzchni ciał stałych to: laser CO₂, laser Nd:YAG i laser ekscymerowy (Folkens 1994). Dwa pierwsze, działające w obszarze podczerwieni stosowane są do obróbki metali, zwłaszcza cięcia i wiercenia. Nie są one wykorzystywane do obróbki materiałów polimerowych ze względu na generowanie dużych ilości ciepła, a co za tym idzie wysokiego ryzyka uszkodzenia powierzchni polimeru poprzez jej stopienie, czy zwęglenie. Natomiast lasery ekscymerowe są w stanie działać w zakresie promieniowania UV, które jest silnie absorbowane przez powierzchnie tworzyw sztucznych. W tym procesie pochłonięta energia indukuje procesy fotochemiczne, które zmieniają właściwości powierzchni, analogicznie jak w przypadku wcześniej opisywanej modyfikacji z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego. Głównym celem modyfikacji powierzchni tworzyw sztucznych wykorzystywanych w przemyśle spożywczym jest uzyskanie dostatecznie dobrych właściwości adhezyjnych, aby zminimalizować parowanie, zmniejszyć ryzyko zanieczyszczenia mikrobiologicznego, szczególnie w przypadku elastycznych i półsztywnych opakowań. Niewystarczające właściwości adhezyjne na granicy polimer – warstwa klejąca zwiększają ryzyko uszkodzenia opakowania podczas pakowania i transportu. Z drugiej strony, kontakt i możliwe interakcje między zawartością opakowania, a klejem mogą spowodować utratę jego integralności i w konsekwencji przyspieszyć reakcje, które powodują utratę atmosfery ochronnej, a co za tym idzie pogorszenie jakości i trwałości produktu spożywczego. Z tego względu stosuje się wiele różnych metod zwiększania energii powierzchniowej polimerów, aby uzyskać jak najlepsze uszczelnienie, produktu. Breuer i współ. (1990) wykazali, że siła wiązania kleju na bazie epoksydów pomiędzy foliami PP została znacznie polepszona na skutek reakcji fotochemicznych wywołanych laserem ekscymerowym. Odpowiedzialne za to były nowo powstałe na powierzchni polimeru grupy hydroksylowe i karbonylowe zidentyfikowane przy pomocy spektroskopii XPS. Inne badania dowiodły, że właściwości adhezyjne folii PP zmieniały się wraz ze zmianą długości fali i liczby impulsów lasera ekscymerowego. Modyfikacje powierzchni z wykorzystaniem lasera stosuje się również w przypadku materiałów laminowanych takich, jak kartony do przechowywania mleka czy soków. Odpowiednia przyczepność polimerów do folii metalowych lub papieru (kartonu) zapewnia odpowiednie właściwości wytrzymałościowe takiego opakowania, zapobiega jego rozwarstwianiu i pęcznieniu. Frerichs i współ. (1995) modyfikowali powierzchnie kilku polimerów powszechnie stosowanych do produkcji opakowań żywności, w tym polipropylenu, polistyrenu i poliwęglanów z wykorzystaniem wiązki lasera ekscymerowego o długości fali 248 nm. Wraz z zespołem zaobserwował znaczną poprawę właściwości adhezyjnych tych polimerów względem wielu metali (glin, tytan, miedź, nikiel). Ponadto, obróbka powierzchni polimerowej indukowana laserem prowadziła do wytworzenia homogenicznej folii glinu, która miała zredukowaną chropowatość i była pozbawiona pęknięć. Właściwości te są bardzo pożądane w większości laminowanych tworzyw do pakowania żywności, ze względu na to, że folie te mają polepszoną odporność na naprężenia mechaniczne i lepsze właściwości barierowe, dzięki czemu redukują parowanie i ryzyko

zanieczyszczenia mikrobiologicznego danego produktu. Inne badania dowodzą, że dwutlenek krzemu może być z powodzeniem osadzany na powierzchniach polimeru za pomocą lasera ekscymerowego. Oczekuje się, że taki materiał będzie ograniczał interakcje między żywnością, a powierzchnią opakowania, a także będzie w stanie pochłaniać wilgoć, czy inne niepożądane substancje lotne, w tym zapachowe. Wiele badań z wykorzystaniem modyfikacji laserowej jest ukierunkowanych na opracowanie powierzchni o aktywności bakterioobójczej i bakteriostatycznej. Kelley i współ. (1996) w toku swoich badań ujawnili, że modyfikacja folii nylonowej wiązką lasera ekscymerowego o długości fali 193 nm prowadzi do przekształcenia powierzchniowych grup amidowych w ugrupowania aminowe, nadal związane z łańcuchem polimeru. Testy mikrobiologiczne wykazały, że tak przygotowana powierzchnia posiada właściwości antybakteryjne. Opracowanie i zastosowanie tworzyw sztucznych o tego typu właściwościach do przemysłowej produkcji opakowań żywności byłoby ogromnym krokiem naprzód w dziedzinie technologii produktów spożywczych, a zminimalizowanie liczby mikroorganizmów w żywności przetworzonej wydłużyłoby możliwy czas przechowywania i transportu wielu produktów, a co najważniejsze zwiększyłoby ich bezpieczeństwo poprzez redukcję czynników chorobotwórczych przenoszonych drogą pokarmową. Konieczność produkcji i przechowywania żywności wolnej od patogenów jest bardzo ważnym aspektem, jeśli chodzi o żywność gotową do bezpośredniego spożycia, ponieważ jest ona zwykle spożywana bez wcześniejszej obróbki termicznej, która w sposób naturalny eliminowałaby niebezpieczne drobnoustroje. Oprócz powierzchni bakterioobójczych istnieją również takie, które są w stanie uwalniać dwutlenek węgla, aromaty smakowo-zapachowe, przeciwutleniacze lub inne substancje w sposób kontrolowany z powierzchni polimeru.

9. Podsumowanie

Postęp i szeroko zakrojone badania w dziedzinie obróbki powierzchni ciał stałych na przestrzeni ostatnich lat przyczyniły się do opracowania i wdrożenia wielu technik modyfikacyjnych w różnorodnych gałęziach przemysłu. Niemniej jednak, nadal najczęściej wykorzystywanymi procesami obróbki materiałów polimerowych na skalę przemysłową są konwencjonalne metody płomieniowe i wyładowań koronowych, ze względu na ich niskie koszty. Mimo obecnie dostępnych zaawansowanych metod modyfikacji (strumień elektronów, zimna plazma, wiązki laserowe), czynniki ekonomiczne decydują o ich poziomie wykorzystania w przemyśle. Badania podstawowe i rozwój technik modyfikacji powierzchni wykazują oczywisty wzrost zaawansowania technologicznego danej metody, aczkolwiek to właśnie stosunek kosztów do korzyści płynących z wdrożenia danej metody, który kalkulowany jest przez koncerny przemysłowe decyduje o finalnym poziomie wykorzystania danej techniki. Z drugiej strony, przemysł elektroniczny, który na przestrzeni ostatnich lat dąży do coraz większej miniaturyzacji podzespołów i całych urządzeń jest skazany na stosowanie coraz bardziej zaawansowanych i precyzyjnych technik modyfikacji, aby osiągnąć dynamicznie rozwijające się założenia technologiczne. Wydaje się jednak, że przemysł opakowań żywności nadal nie w pełni wykorzystuje możliwości płynące z obróbki powierzchni tworzyw sztucznych. Zrozumienie korzyści, jakie niosą za sobą zaawansowane techniki obróbki powierzchni pozwoli zwiększyć komercyjne zastosowanie plastików i znacznie wydłużyć czas przechowywania oraz możliwości transportu pożywienia w skali globalnej.

10. Literatura

- Breuer J, Metev S, Sepold G, Hennemann OD, Kollek H, Kruger G (1990) Laser-induced photochemical adherence enhancement. *Applied Surface Science*. 46: 336–341.
- Chaoting Y, Gao S, Mu Q (1993) Effect of low temperature- plasma surface treatment on the adhesion of ultra-high-molecular-weight-polyethylene fibers. *Journal of Materials Science*. 28: 4883-4891.
- Chan CM (1994) Corona and flame treatments. *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser Publications, Munich. 265–279.

- Foerch R, McIntyre NS, Hunter DH (1990) Oxidation of polyethylene surfaces by remote plasma discharge: a comparison study with alternative oxidation methods. *Journal of Polymer. Science.* 28: 193–204.
- Folkes JA (1994) Developments in laser surface modification and coating. *Surface and Coating Technology.* 63: 65–71.
- Frerichs H, Stricker J, Wesner DA, Kreutz EW (1995) Laser-induced surface modification and metallization of polymers. *Applied Surface Science.* 86: 405–410.
- Gan K, Liu H, Jiang L, Liu X, Song X, Niu D, Chen T, Liu C (2016) Bioactivity and antibacterial effect of nitrogen plasma immersion ion implantation on polyetheretherketone. *Dental Materials.* 32: 10263-10274.
- Garbassi F, Occhiello E, Polato F (1987) Surface effect of flame treatments on polypropylene. *Journal of Material Science.* 22: 207–212.
- Geetha R, Torikai A, Yashida S, Nagaya S, Fueki K (1989) Effect of γ -ray and photoirradiation on very low-density polyethylene. *Journal of Polymer. Science.* 27: 1653–1663.
- Kelley MJ, Cohen JD, Erkenbrecher C, Haynie SL, Kobsa H, Roe AN, Scholla MH, (1996) Amide to active amine conversion of nylon by deep UV irradiation. *Advanced Laser Processing of Materials—Fundamentals and Applications*, Materials Research Society, Pittsburgh. 353–356.
- Liston EM, Martinu L, Wertheimer MR (1993) Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 7: 1091–1127.
- Nahm SH (1991) Prospects for radiation cured coatings in food contact applications. *Journal of Coatings Technology.* 63: 47–54.
- O’Kell S, Henshaw T, Farrow G, Aindow M, Jones C (1995) Effects of low-power plasma treatment on polyethylene surfaces. *Surface and Interface Analysis.* 23: 319–327.
- Ozdemir M, Sadikoglu H (1998) A new and emerging technology: laser-induced surface modification of polymers. *Trends in Food Science and Technology.* 9: 159–167.
- Salim MS (1991) Overview of UV curable coatings. *Radiation Curing of Polymers II*, Royal Society of Chemistry, Cambridge. 3–21.
- Sapieha S, Cerny J, Klemberg-Sapieha JE, Martinu L (1993) Corona vs. low-pressure plasma treatment: effect on surface properties and adhesion of polymers. *Journal of Adhesion.* 42: 91–102.
- Sutcliffe J (1991) Electron beam curing (EBC). *Radiation Curing of Polymers II*, Royal Society of Chemistry, Cambridge. 22–45.
- Sutherland I, Brewis DM, Heath RJ, Sheng E (1991) Modification of polypropylene surfaces by flame treatment. *Surface and Interface Analysis.* 17: 507–510.
- Swanson MJ, Opperman GW (1995) Photochemical surface modification of polymers for improved adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 9: 385–391.

8. Chitozan i jego zastosowanie w inżynierii tkankowej

Chitosan and its applications in tissue engineering

Kacper Przykaza

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej
w Lublinie, Plac Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

Opiekun naukowy: dr hab. Agnieszka Ewa Wiącek, prof. UMCS

Kacper Przykaza: przykaza.kacper@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa kluczowe: chitozan, inżynieria tkankowa, gojenie ran

Streszczenie

Chitozan jest wysoce biokompatybilnym i w pełni biodegradowalnym polimerem otrzymywanym z naturalnie występującej w przyrodzie chityny. Dzięki swoim wyróżniającym się właściwościom fizykochemicznym, a przede wszystkim działaniu antybakteryjnemu oraz przyspieszającemu regenerację wielu różnych tkanek, w ostatnich latach zyskał ogromne zainteresowanie wśród naukowców i ośrodków badawczych na całym świecie. W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono najważniejsze zastosowania chitozanu i jego modyfikacji w nowej generacji systemach dostarczania leków, materiałach opatrunkowych oraz inżynierii tkankowej.

1. Wstęp

Inżynieria tkankowa jest obecnie bardzo obiecującym obszarem badań, który ma na celu opracowanie i wytworzenie materiałów zdolnych do zastąpienia i naprawy uszkodzonych lub chorych tkanek i narządów. Obejmuje to zarówno protezy, nośniki leków, komórek lub biocząsteczek, a także procesy powlekania materiałów niebiologicznych (np. stentów naczyniowych) materiałami bioaktywnymi celem polepszenia interakcji z komórkami (Kumar i in. 2004). Obecnie wartość rynku biomateriałów oszacowano na około 80 mld dolarów, która cały czas rośnie i oczekuje się, że osiągnie ona już w 2021 roku wartość ponad 150 mld dolarów. Dzieje się tak z powodu bardzo szybko rozwijającej się technologii w wielu dziedzinach nauki, a szeroko pojęta inżynieria tkankowa jest właśnie dziedziną interdyscyplinarną. Aby zastąpić tkankę naturalną, materiały syntetyczne muszą mieć właściwości podobne do tkanek występujących w organizmie żywym. Warunek ten jest bardzo trudny do spełnienia, a naukowcy na przestrzeni lat z różnym skutkiem stosowali wiele rodzajów materiałów, aby sprostać temu wyzwaniu. Z początkiem XXI wieku znacznie wzrosło zainteresowanie biopolimerami takimi, jak: celuloza, chityna, chitozan i poliaminokwasy. Substancje te były badane pod kątem potencjalnego zastosowania jako substytuty syntetycznych polimerów o różnych zastosowaniach (Kalia i in. 2014, Park i Kim 2010). Spośród tych, jak i wielu innych substancji uwagę naukowców zwrócił fascynujący chitozan. Jest on liniowym polimerem tworzącym jednostki strukturalne 2-amino-2-deoksy-D-glukopiranozy, które łączą się ze sobą za pomocą wiązań 1,4-glikozydowych. Jest to substancja wysoce biodegradowalna i biokompatybilna, mająca charakter hydrofilowy i budowę krystaliczną. Ponadto chitozan cechuje się przewodnictwem jonowym i wysoką lepkością, a obecne w jego strukturze reaktywne grupy aminowe umożliwiają rozpuszczanie w zakwaszonych roztworach wodnych oraz generują bardzo przydatny efekt bakterio- i grzybobójczy. Sprawiają dodatkowo, że chitozan jest podatny na wiele modyfikacji chemicznych, które zmieniają, bądź polepszają jego właściwości, co prowadzi do coraz większej ilości jego zastosowań (Antony i in. 2013). W dalszej części pracy omówiono szczegółowo najważniejsze zastosowania chitozanu w różnych dziedzinach nauk medycznych i inżynierii tkankowej.

2. Nośniki substancji terapeutycznych na bazie chitozanu

Masa cząsteczkowa i stopień acetylacji to dwie główne właściwości chitozanu, które wpływają na jego zastosowanie jako matrycy dostarczania leków. Właściwości te wpływają na

rozpuszczalność polisacharydu w wodzie i hydrofobowość, zmieniając w ten sposób wydajność enkapsulacji leku. Chitozan jest trudno rozpuszczalny w rozpuszczalnikach wodnych w warunkach obojętnych i zasadowych. Jego rozpuszczalność wzrasta jednak w warunkach kwasowych, głównie dzięki protonowaniu grup aminowych (Kumar i in. 2004). Kolejną ważną właściwością chitozanu determinującą proces dostarczania substancji terapeutycznych do ustroju jest jego mukoadhezyjny charakter i zdolność do przejściowego otwierania szczelnych połączeń nabłonkowych. Ta szczególna zdolność została wykorzystana w dostarczaniu leków przez różne tkanki nabłonka, takie jak: nosowe, jelitowe, oczne, policzkowe i płucne. Z tego powodu wykorzystano go również jako materiał powłokowy w różnych preparatach na bazie nanocząstek. Oprócz powyższych cech, biodegradowalność chitozanu również przyczynia się do jego wykorzystania jako nośnika do dostarczania leków. Częsteczki tego biopolimeru są podatne na degradację przez lizozym i chitynazę. Lizozym jest naturalnie wytwarzany przez śluzówkę, natomiast chitynazę produkuje ludzka flora jelitowa. Najczęściej stosowanymi metodami syntezy nanocząstek chitozanu są metody oparte na emulgowaniu oraz metody oparte na koacerwacji, strącaniu, czy żelowaniu jonowym. Ze względu na to, że chitozan jest nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych, jego zastosowanie do kapsułkowania i dostarczania leków hydrofobowych jest ograniczone, jednakże opracowano wiele pochodnych chitozanu, które skutecznie poprawiają kapsułkowanie tych leków (Maestrelli i in. 2006) Nanocząstki zsyntetyzowane podczas takiej modyfikacji chitozanu - hydrofobowo modyfikowany glikolochitozan, zawierający hydrofilową powłokę glikolowo-chitozanową i hydrofobowe pochodne kwasów żółciowych, są popularne ze względu na ich wysoką wydajność kapsułkowania i możliwości dostarczania leków hydrofobowych. Naukowcy opracowali również hydrożele typu chitozan-nanorurki węglowe metodą zamrażania i liofilizacji oraz zbadali ich aktywność przeciwdrobnoustrojową. Hydrożele te stosowane wobec *Staphylococcus Aureus*, *Escherichia Coli* i *Candida Tropicalis* wykazywały wysoką skuteczność bakteriobójczą, która rosła wraz ze wzrostem zawartości nanorurek. Doniesienia te wskazują na bardzo obiecującą przyszłość materiałów na bazie chitozanu w technologii alternatywnych nośników leków.

3. Materiały opatrunkowe na bazie chitozanu

Opatrunki i hydrożele na bazie chitozanu mają kilka zalet w stosunku do tradycyjnych materiałów stosowanych w procesie gojenia ran. Wykazano, że chitozan typu włókna bawełnianego w kontakcie ze zranioną tkanką zwiększa migrację makrofagów i wytwarzanie kolagenu typu III przez fibroblasty (Ueno i in. 1999). W innym eksperymencie obserwowano, że zastosowanie fotosieciowanego hydrożelu chitozanowego skutkowało skurczem naczyń krwionośnych, zmniejszeniem krwawienia i przyspieszyło gojenie ran u myszy. Zastosowanie rozpuszczalnego w wodzie chitozanu (WSC) w gojeniu się głębokich ran ciętych skóry u szczurów nie tylko przyspieszyło gojenie rany, ale także w obrazie histologicznym zaobserwowano powstanie struktur kolagenowych o układzie bardzo zbliżonym do skóry zdrowej.

Inne badania donoszą o stosowaniu opatrunków chitozanowych zawierających antybiotyki do gojenia i leczenia ran oraz ich zakażeń. Wiadomo, że chitozan wykazuje właściwości przeciwdrobnoustrojowe względem szerokiego spektrum patogennych bakterii. Mimo to, leczenie poważnie zainfekowanych ran pozostaje nadal poważnym wyzwaniem, gdyż jest to proces wysoce spersonalizowany. W jednym z badań, włókna chitozanowe nasączone antybiotykiem - gentamycyną oceniano pod względem ich skuteczności po wszczepieniu do kości piszczelowej królika. Implantacja materiału doprowadziła do niskiego stężenia gentamycyny we krwi, jednak stwierdzono, wysokie lokalne stężenie gentamycyny w tkankach okalających implant (Aimin i in. 1999). Inny badacz opracował warstwowy opatrunek na bazie chitozanu z sulfadiazyną i srebrem. W warunkach eksperymentu materiał ten wykazywał początkowo powolne uwalnianie antybiotyku i srebra, a następnie trwale uwalnianie tych substancji. Ponadto opatrunek wykazywał przepuszczalność wobec tlenu i pary wodnej. W innym badaniu opisano również dwuwarstwowy materiał opatrunkowy na bazie chitozanu z dodatkiem glukonianu chloroheksydyny. Jedna warstwa była chropowata i odciągała wysięk płynów z rany, natomiast druga dostarczała zgromadzony w niej lek do obszaru rany i zapewniała ochronę przeciwbakteryjną przez ponad 24 godziny. Wykazano również

terapeutyczne działanie opatrunków opartych na chitozanie w leczeniu zakażeń ran otwartych skóry, zakażeń pooperacyjnych, zakażeń pooperacyjnych oraz w zapaleniu błony śluzowej jamy ustnej.

4. Chitozan w inżynierii tkanki skórnej

Głównym celem inżynierii tkankowej skóry jest zapewnienie rusztowania, na którym namnażają się komórki i które pomaga w całkowitej regeneracji skóry. Co więcej, jego struktura nie powinna naruszać właściwości mechanicznych i normalnych funkcji skóry, a mianowicie: funkcji barierowych, termoregulacji, ochrony przed promieniowaniem UV oraz funkcji estetycznych (Metcalf i in. 2007). Stosowanie przeszczepów skóry jest konwencjonalną procedurą leczenia poważnych ubytków skóry i jej urazów. W ostatnim czasie przeprowadzono ważne i prawdopodobnie przełomowe badania w dziedzinie biomateriałów w celu rozwoju technologii wytwarzania sztucznej skóry, jak najlepiej oddającej właściwości skóry żywej. Jednocześnie wiele z tych badań bazowało na materiałach na bazie chitozanu i jego pochodnych. W jednym z nich naukowcy wytworzyli dwuwarstwowy hydrożel, który badano pod kątem jego zdolności do zastąpienia ubytków skórnych po oparzeniach trzeciego stopnia u świń. Pierwsza elastyczna warstwa zapewniała swobodny przepływ gazów oraz dobre właściwości mechaniczne, natomiast druga elastyczna warstwa miała wpasować się w kształt rany i jej zmienną geometrię podczas procesu gojenia. Hydrożel ten składał się wyłącznie z chitozanu, a efekty skutkowały odbudową skóry właściwej i połączeń skóra - naskórek. Tanabe i in. (2008) badali wpływ dodatku chitozanu na właściwości włókien keratynowych, jak wykazali, kompozyt zawierający kolagen i chitozan wykazywał polepszone właściwości mechaniczne oraz odporność na pęcznienie. Cechy te są niezwykle pożądane w materiałach wykorzystywanych w inżynierii tkanki skóry. W innym eksperymencie badano kompleksy polielektrolitowe chitozanu z alginianem, kwasem hialuronowym i heparyną. Otrzymane membrany były biodegradowalne, a także wykazały zdolność do kontrolowanego uwalniania substancji w kontakcie z żywymi tkankami. Opisano również wykorzystanie hydrożelu żelatynowo-chitozanowego w technologii druku trójwymiarowego. Materiał ten został zbadany pod kątem właściwości reologicznych, rozdzielczości druku i biokompatybilności z komórkami skóry. Najnowsze prace opisują również proces wytwarzania nanowłókien chitozanu nasączonych kolagenem (Sarkar i in. 2013). Udowodniono, że opracowane rusztowania posiadają architekturę nano / mikrowłóknistą i zadowalającą wytrzymałość na rozciąganie, oraz dobre właściwości pęcznienia i biodegradowalność. Fibroblasty i keranocyty hodowane na rusztowaniach wytworzonych z tych materiałów wykazały właściwą odpowiedź komórkową i proliferację, a badania na modelach rany ludzkiej skóry migrację keratynocytów do powierzchni uszkodzonej tkanki i zadowalającą odbudowę zabezpieczenia rany (powstanie strupa).

5. Chitozan w inżynierii tkanki kostnej

Kość, jako tkanka, ma niezwykle zdolność do autoregeneracji po uszkodzeniu. W większości przypadków unieruchomienie kości w złamanych miejscach prowadzi do samoistnego zrastania się kości w czasie. Jednak poważne ubytki tej tkanki mogą wymagać interwencji takiej jak przeszczep, aby wspomóc fizjologiczny proces gojenia. Alternatywą dla przeszczepu tkanki kostnej od pacjenta, lub innej osoby jest przeszczep syntetycznej tkanki kostnej (implantu). Tego typu materiał powinien jednak spełniać kilka podstawowych wymagań takich, jak: generowanie odpowiedniej odpowiedzi i namnażania komórek kostnych (osteointegracja), powinien zapewnić optymalną porowatość, która umożliwi transport składników odżywczych i odprowadzanie metabolitów, biokompatybilność mechaniczną, czyli wspomaganie wrastania kości w miejscu implantacji wraz z utrzymaniem integralności strukturalnej podczas przebudowy tkanki (Venkatesan i Kim 2010). Chitozan oraz hydroksyapatyt (HA) to dwa biomateriały, których właściwości do generowania osseointegracji komórek kostnych zostały szeroko przebadane i opisane (Kawakami i in. 1992). W związku z tym wykorzystuje się je pojedynczo lub w połączeniu do zastosowań w inżynierii tkanki kostnej. Sam chitozan przyspiesza proces regeneracji kości, aczkolwiek aktywność ta jest niższa w porównaniu do HA. Modyfikacje chitozanu polegające na dodaniu białek morfogenetycznych kości, czy czynników wzrostu, prowadzą do poprawy właściwości regenerujących chitozanu względem tkanki kostnej. Ge

i in (2004) opracowali macierze chityna-HA. Materiały te zastosowano do hodowli osteoblastów, a następnie wszczepiono je w ubytki kości udowej królika. Badania wykazały, że implanty nie tylko prowadziły do proliferacji osteoblastów, ale także wspierały wrastanie otaczającej tkanki kostnej w implant. W innym eksperymencie badano właściwości biomateriałów na bazie chitozanu z dodatkiem HA, chondroityny i amylopektyn. Oceniano proliferację komórek kostnych, aktywność fosfatazy alkalicznej i wytwarzanie kolagenu typu I metodą *in vitro* przy użyciu linii komórkowej MG-63. Zauważono, że proliferacja komórek kostnych, porowatość otrzymanego materiału i biodegradacja materiału była znacznie polepszona w przypadku zastosowania kompozytowego materiału chitozan/HA/chondroityna/ amylopektyna w porównaniu do próby kontrolnej. Ponadto Lee i in. (2014) pracowali nad materiałem porowatym chitozan - fosforan wapnia z dodatkiem czynnika wzrostu TCP i obserwował znaczące polepszenie właściwości gojenia ubytku kostnego u szczurów, a uwalniany czynnik wzrostu wzmagał dodatkowo proces regeneracji kości. W literaturze opisano także kompleksy chitozanu z naturalnymi polimerami, takimi jak alginian, kolagen, żelatyna. Dowiedziono, że biodegradowalne porowate materiały chitozanu i alginianu mają znacznie poprawione właściwości mechaniczne, wykazują wzmożoną adhezję i proliferację osteoblastów.

6. Chitozan w inżynierii tkanki chrzęstnej

Chrzęstka jest gładką elastyczną tkanką łączną występującą w różnych częściach ciała. Mimo, iż jest stosunkowo twarda i elastyczna, można ją łatwo uszkodzić, bądź zetrzeć. Chondrocyty, czyli komórki stanowiące tkankę chrzęstną wykazują niestabilny fenotyp w normalnych warunkach hodowli, a jak wskazują badania jest on stabilizowany przez macierz zewnątrzkomórkową (ECM), która odgrywa główną rolę w różnicowaniu chondrocytów, ich metabolizmie i aktywności (Kosher i Church 1975). Właściwości chitozanu jako materiału sprzyjającego adhezji, różnicowaniu i proliferacji komórek są już dobrze poznane. Naukowcy donoszą również, że chitozan chroni chondrocyty w stanie niezróżnicowanym i utrzymuje specyficzne dla komórek wydzielanie przez nie ECM. Z tego powodu kompleksy chitozanu z różnymi polimerami zostały opracowane i wykorzystane do inżynierii tkanki chrzęstnej. Iwasaki i in. (2004) obserwowali wzrost adhezji chondrocytów na włóknach hybrydowych alginian-chitozan w porównaniu z włóknami alginianowymi. Badania otrzymanych struktur ujawniły zachowanie charakterystycznej kulistej morfologii chondrocytów podczas hodowli we włóknach alginianowo-chitozanowych i wydzielanie kolagenu typu II przez te komórki. Zbadano także stopień adhezji chondrocytów i wydajność proliferacji alginianu oraz chitozanu po kompleksowaniu z hialuronianem. Wykazano, że wszczepienie chondrocytów do materiału chitozan-alginian-hialuronian częściowo naprawia ubytki chrząstki w stawach królika w okresie jednego miesiąca z całkowitą naprawą w ciągu sześciu miesięcy (Hsu i in. 2004). Ponadto, chitozanowe kompozyty z polikwasem L-mlekowym wykorzystane do hodowli chondrocytów stawowych krów wykazywały zwiększoną adhezję oraz proliferację chondrocytów. Podobne właściwości obserwowano w przypadku chitozanu o strukturze mikrosferycznej z dodatkiem transformującego czynnika wzrostu TGF- β 1 (Kim i in. 2003).

7. Podsumowanie

Na przestrzeni ostatnich lat zainteresowanie chitozaniem w obszarze nauk biomedycznych znacząco wzrosło. Powstało i nadal powstaje wiele prac opisujących jego bardzo wszechstronne zastosowanie i ciągle wykorzystywanie jako materiału bazowego do opracowywania i wytwarzania coraz to nowych i bardziej zaawansowanych układów imitujących tkankę ludzką. Bazując na doniesieniach ze świata nauki, chitozan nie tylko umożliwia konstruowanie tkanek zastępczych, ale również umożliwia przenoszenie i kontrolowane uwalnianie substancji terapeutycznych już w ustroju do tkanek otaczających materiał. Właściwość ta jest niezwykle ważna w przypadku substancji wysoce hydrofobowych, których wchłanianie z przewodu pokarmowego jest znacząco ograniczone. Ponadto w przypadku tkanek skóry, kości i chrząstki chitozan w każdym przypadku dodatkowo stymuluje ich proliferację oraz adhezję znacznie przyspieszając proces regeneracji tkanki zmniejszając potencjalny czas rekonwalescencji. Równocześnie ten biopolimer jest podatny na wiele różnych modyfikacji, co daje naukowcom możliwość opracowania jeszcze bardziej udoskonalonych materiałów

i kompozytów. Naukowcy jednomyślnie stwierdzają, że dalszy rozwój inżynierii tkankowej opartej na chitozanie i innych substancjach będzie skutkowało opracowaniem i wdrożeniem do wielu dziedzin medycyny materiałów wysoce biofunkcjonalnych, które przyczynią się do zredukowania do minimum skutków urazów.

8. Literatura

- Aimin C, Chunlin H, Juliang B, Tinyin Z, Zhichao T (1999) Antibiotic loaded chitosan bar: an in vitro In vivo study of a possible treatment for osteomyelitis. *Clinical Orthopedics and Related Research* 366: 239-247.
- Antony R, David S.T, Saravanan K, Karuppasamy K, Balakumar S (2013) Synthesis, spectrochemical characterisation and catalytic activity of transition metal complexes derived from Schiff base modified chitosan. *Spectrochimica Acta A*. 103: 423-430.
- Ge Z, Baguenard S, Lim L, Wee A, Khor E (2004) Hydroxyapatite–chitin materials as potential tissue engineered bone substitutes. *Biomaterials*. 25: 1049-1058.
- Hsu S, Whu S. W, Hsieh S. C, Tsai C. L, Chen D. C, Tan T. S (2004) Evaluation of chitosan-alginate-hyaluronate complexes modified by an RGD-containing protein as tissue-engineering scaffolds for cartilage regeneration. *Journal of Artificial Organs* 28: 693-703.
- Iwasaki N, Yamane S. T, Majima T, Kasahara Y, Minami A, Harada K, Nonaka S, Maekawa N, Tamura H, Tokura S (2004) Feasibility of polysaccharide hybrid materials for scaffolds in cartilage tissue engineering: evaluation of chondrocyte adhesion to polyion complex fibers prepared from alginate and chitosan *Biomacromolecules*. 5: 828-833.
- Kalia S, Boufi S, Celli A, Kango S (2014) Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer. Science*. 292: 5-31.
- Kawakami T, Antoh M, Hasegawa H, Yamagishi T, Ito M, Eda S (1992) Experimental study on osteoconductive properties of a chitosan-bonded hydroxyapatite self-hardening paste. *Biomaterials*. 13: 759-763.
- Kim S. E, Park J. H, Cho Y. W, Chung H, Jeong S. Y, Lee E. B, Kwon I C (2003) Porous chitosan scaffold containing microspheres loaded with transforming growth factor- β 1: implications for cartilage tissue engineering. *Journal of Controlled Release*. 91: 365-374.
- Kosher R. A, Church R. L (1975) Stimulation of in vitro somite chondrogenesis by procollagen and collagen. *Nature*. 258: 327-330.
- Kumar M, Muzzarelli R, Muzzarelli C, Sashiwa H, Domb A (2004) Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives. *Chemical Reviews*. 104: 6017-6084.
- Lee J.S, Baek S.D, Venkatesan J, Bhatnagar I, Chang H.K, Kim H.T, KimIn S (2014) In vivo study of chitosan-natural nano hydroxyapatite scaffolds for bone tissue regeneration. *International Journal of Biological Macromolecules*. 67: 360-366
- Maestrelli F, Garcia-Fuentes M, Mura P, Alonso A (2006) A new drug nanocarrier consisting of chitosan and hydroxypropylcyclodextrin. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 63: 79-86.
- Metcalf A. D, Ferguson M. W (2007) Tissue engineering of replacement skin: the crossroads of biomaterials, wound healing, embryonic development, stem cells and regeneration. *Journal of the Royal Society Interface* 4: 413-437.
- Ueno H, Yamada H, Tanaka I, Kaba N, Matsuura M, Okumura M, Kadosawa M, Fujinaga T (1999) Accelerating effects of chitosan for healing at early phase of experimental open wound in dogs. *Biomaterials*. 20: 1407-1414.
- Park B. K, Kim M (2010) Applications of chitin and its derivatives in biological medicine. *International Journal of Molecular Science*. 11: 5152-5164.
- Sarkar S.D, Farrugia B.L, Dargaville T.R, Dhara S (2013) Chitosan–collagen scaffolds with nano/microfibrous architecture for skin tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials A*. 101: 3482-3492.
- Venkatesan J, Kim S.K (2010) Chitosan composites for bone tissue engineering—An overview. *Marine Drugs*. 8: 2252-2266.

9. Metody usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) z roztworów wodnych

Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) from water

Frydel Laura, Rędzia Nina, Rogala Paweł

Zakład Fizyki Chemicznej, Instytut Chemii, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach

Opiekun naukowy: dr Beata Szczepanik

Frydel Laura: laura.frydel@gmail.com

Słowa Kluczowe: zanieczyszczenia wód, niesteroidowe leki przeciwzapalne, metody degradacji zanieczyszczeń

Streszczenie

Zanieczyszczenia farmaceutykami są poważnym problemem ekologicznym z uwagi na ich kumulację w środowisku wodnym, dlatego poszukuje się metod ich degradacji. Jedną z najbardziej popularnych grup farmaceutyków są niesteroidowe leki przeciwzapalne o działaniu przeciwbólowym i przeciwzapalnym. Są one dostępne bez recepty co w związku z tym sprawia, że ich konsumpcja jest wysoka. Obecne w wodach powierzchniowych i gruntowych leki te mogą negatywnie wpływać na organizmy żywe. Wyróżnia się wiele metod usuwania zanieczyszczeń pochodzenia organicznego ze środowiska. Należą do nich metody biologiczne, fizyczne oraz chemiczne.

1. Wstęp

Farmaceutyki to związki o bardzo zróżnicowanej budowie chemicznej, oddziałujące w różny sposób na organizmy żywe. Najczęściej stosowane są niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, które dostępne są bez recepty. Należą do nich: ibuprofen, naproxen, ketoprofen i diklofenak (Szymonik i in. 2012). Leki te występują w wodach powierzchniowych, gruntowych i mogą występować w wodzie pitnej. Na obecność, rozkład i los farmaceutyków w środowisku mają wpływ cechy fizykochemiczne tych substancji jak: rozpuszczalność w wodzie, polarność, lotność oraz różne parametry środowiskowe. Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie mogą być wprowadzane do środowiska wodnego wraz ze splotem wód zanieczyszczonych ściekami bytowo-gospodarczymi i pochodzącymi z hodowli zwierząt. Polarność określa z kolei tendencję związków do przebywania w fazie organicznej lub wodnej (Stefanakis i in. 2015).

2. Opis zagadnienia

Metody usuwania niesteroidowych leków przeciwzapalnych ze środowiska wodnego możemy podzielić na: biologiczne oparte na zjawisku biodegradacji; fizyczne, polegające na adsorpcji i procesach filtracyjnych oraz chemiczne, które opierają się między innymi na procesach zaawansowanego utleniania (Taheran i in. 2016).

3. Przegląd literatury

Metody biologiczne usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych opierają się na zastosowaniu mikroorganizmów, które są zdolne eliminować te zanieczyszczenia, wykorzystując je do swoich funkcji metabolicznych (Wang, Wang 2016). Spośród procesów mikrobiologicznych, stosowanych w celu usuwania farmaceutyków z wód wyróżniamy: konwencjonalny osad czynny, który łączy biodegradację z adsorpcją na osadzie, oczyszczalnie wykorzystujące rośliny wodne z terenów podmokłych oraz bioreaktory membranowe (Bolong i in. 2009).

Metody fizyczne obejmują procesy adsorpcji i filtracji. Adsorpcja ma szczególne zalety ze względu na aspekt ekonomiczny, łatwość prowadzenia procesu, jej skuteczność oraz to, że nie powoduje ona powstawania produktów pośrednich o nieznanych właściwościach i toksyczności (Akhtar i in. 2016).

W przypadku adsorpcji farmaceutyków wiele czynników wpływa na jej przebieg, należą do nich: wartość pH, siła jonowa roztworu, stężenie substancji organicznej oraz właściwości farmaceutyków w danych warunkach. Na stopień usuwania leków z wody wpływa również charakter i struktura powierzchni adsorbentu, np. w przypadku adsorbentów węglowych obecność porów, jego powierzchnia właściwa oraz grupy funkcyjne na powierzchni. Dla selektywnej adsorpcji farmaceutyków istotnym aspektem jest rozkład wielkości porów (Oh i in. 2013). W celu usunięcia pozostałości leków występujących w wodzie, stosowano wiele różnych adsorbentów: węgle aktywne, otrzymane na drodze syntezy lub naturalne minerały ilaste (Coimbra i in. 2016) oraz materiały polimerowe. Jednym z przykładów adsorbentów polimerowych są żywice syntetyczne o stabilnej strukturze chemicznej, dużej powierzchni, wysokiej porowatości, dużych zdolnościach adsorpcyjnych, równomiernym rozkładzie wielkości porów i jednorodnej strukturze jonowej, dzięki czemu są dobrymi adsorbentami związków nieposiadających ładunku (Domínguez i in. 2011).

Do usuwania wybranych niesteroidowych leków przeciwwrzecznych z wody stosowano, w przypadku ibuprofenu: węgiel aktywny otrzymany z odpadów z oliwek, żywice polimerową, zeolit oraz porowaty materiał metaloorganiczny; w przypadku ketoprofenu: węgiel aktywny i żywice akrylową; dla naproksenu: granulowany węgiel aktywny ze skorup orzecha kokosowego, adsorbent mieszany: smektyt i kaolinit; dla diklofenaku: nanorurki węglowe, węgiel aktywowany otrzymany z wiórków sosny oraz nanowłókna węglowe i nanorurki węglowe (Baccar i in. 2012).

Najpowszechniejszym adsorbentem wykorzystywanych w tym procesie jest węgiel aktywny, który wykazuje duże zdolności usuwania szczególnie substancji hydrofobowych ze środowiska. Proces ten jest nieefektywny w przypadku usuwania farmaceutyków, które są naładowane elektrycznie lub hydrofilowe (Domínguez i in. 2011). Zdolność węgla aktywnego do usuwania związków organicznych zależy od właściwości zanieczyszczeń: ich rozpuszczalności w wodzie, polarności, hydrofobowości, ładunku, wielkości cząsteczki, aromatyczności oraz obecności grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentu (Sheng i in. 2016), a także współczynnika podziału oktanol/woda ($\log K_{ow}$). Farmaceutyki o niskich wartościach $\log K_{ow}$ lub posiadające deprotonowane kwasowe grupy funkcyjne wolniej adsorbują się na sproszkowanym węglu aktywnym (Barrett 2015).

Zaletami adsorpcji na węglu aktywnym są: dobra wydajność usuwania przy niskich stężeniach zanieczyszczeń, możliwość regeneracji i ponownego użycia oraz zastosowania w procesach ciągłych i okresowych, niewrażliwość procesu na toksyczne zanieczyszczenia oraz brak toksycznych produktów ubocznych. Wady procesu natomiast obejmują wysokie koszty produkcji i regeneracji. Do usuwania farmaceutyków w procesie adsorpcji stosowano następujące materiały węglowe: węgle aktywne otrzymane z różnych typów prekursorów, nanorurki węglowe oraz tlenki grafenu (Mansour i in. 2018).

Materiały węglowe mogą być z powodzeniem stosowane do adsorpcji leków z roztworów wodnych, lecz wysoki koszt grafenu lub nanorurek węglowych ogranicza ich zastosowanie. Węgiel aktywny ze względu na duży udział mikroporów ma niską zdolność do adsorpcji substancji wielkocząsteczkowych, co często wymaga kosztownych modyfikacji. Ważny jest również aspekt ekologiczny, dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na recykling i regenerację węgla aktywnego, grafenu i nanorurek węglowych (Wang, Wang 2016).

Filtracja opiera się z reguły na procesie mechanicznym, w którym zanieczyszczenia są usuwane przez fizyczne zatrzymanie na filtrze. Wyróżnia się dwa rodzaje filtracji: piaskową i membranową. Filtracja piaskowa polega na usunięciu zawieszonych ciał stałych i trwałego zmętnienia, a filtracja membranowa polega na usunięciu mikrozanieczyszczeń i patogenów. Technologie te, ze względu na wielkość cząsteczek przepuszczanych są podzielone na: mikrofiltrację, ultrafiltrację, nanofiltrację i odwróconą osmozę. Mikro- i ultrafiltracje stosuje się w warunkach niskiego ciśnienia w celu wstępnego oczyszczenia, a nanofiltracja i odwrócona osmoza są stosowane w wysokim ciśnieniu, aby usunąć mikrozanieczyszczenia. W przypadku większości farmaceutyków, stosuje się membrany używane w procesach nanofiltracji i odwróconej osmozy. Przeprowadzone badania potwierdzają, że membrany nanofiltracyjne zatrzymują wiele leków ze względu na wielkość porów i adsorpcję hydrofobową (Barrett 2015). O przebiegu procesu decydują: wartości pH środowiska, temperatura oraz poziom stężenia zanieczyszczeń. (Bolong i in. 2009). Technologie

membranowe wykazują wyższą wydajność usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych i mogą się okazać skuteczniejsze od tradycyjnych metod usuwania farmaceutyków (Taheran i in. 2016).

Do **metod chemicznych** zalicza się między innymi zaawansowane procesy utleniania, do których należą: ozonowanie, fotoliza, fotokataliza oraz utlenianie odczynnikami Fentona. Metody zaawansowanego utleniania są alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków. Charakterystyczne dla tych procesów jest generowanie rodników hydroksyloowych lub innych reaktywnych form tlenu. Rodnik hydroksyloowy reaguje z zanieczyszczeniami organicznymi w sposób nieselektywny i szybki, co pozwala utlenić je przekształcając zanieczyszczenie w zmineralizowane produkty. Zaawansowane procesy utleniania dzielą się na jednorodne i niejednorodne oraz wspomagane lub niewspomagane promieniowaniem elektromagnetycznym. Do wytworzenia reaktywnych rodników wykorzystuje się różne źródła światła, utleniacze oraz fotokatalizatory (Kaur i in. 2016).

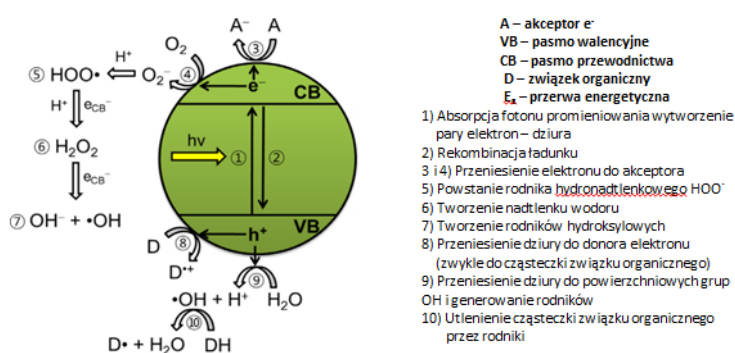
Ozonowanie polega na utlenianiu mikrozanieczyszczeń w bezpośredniej reakcji z ozonem lub pośrednio po wytworzeniu rodników hydroksyloowych, które wchodzi w reakcje z zanieczyszczeniami. Ozonowanie jest najpopularniejszym procesem utleniania, który prowadzi do usunięcia większości farmaceutyków z wody. Stopień degradacji zanieczyszczeń zależy od ilości wygenerowanych rodników hydroksyloowych. Na szybkość tych reakcji ma wpływ obecność tzw. zmiataczy wolnych rodników, które nazywane są akceptorami rodników. Niekontrolowany proces ozonowania może prowadzić do powstawania bardziej toksycznych produktów niż substancje wyjściowe (Wang, Wang 2016). Działanie promieniowania UV na cząsteczki ozonu przyspiesza rozkład ozonu do rodników hydroksyloowych i cały proces ozonowania (Barrett 2015). Bezpośrednie zastosowanie ozonu w celu degradacji farmaceutyków w wodzie, jest odpowiednie dla związków z podwójnym wiązaniem, pierścieniem aromatycznym lub atomem azotu lub siarki w cząsteczce. W przypadku związków bez miejsca reaktywnego w cząsteczce skuteczniejsza jest degradacja przy udziale rodników hydroksyloowych, powstających z ozonu lub nadtlenu wodoru z jednoczesnym zastosowaniem promieniowania UV (Trousil i in. 2010). Kosiniak M. badał skuteczność usuwania diklofenaku ze ścieków oczyszczonych przy wykorzystaniu polskiej techniki ozonowania. Przeprowadzone badania dowiodły, że zastosowanie tej technologii pozwoliło uzyskać niemal 98% redukcji diklofenaku. W dodatku nie zaobserwowano powstawania produktów pośrednich tych reakcji co sugeruje, że nie powstają niepożądane produkty pośrednie. Faktem jest jednak, że prowadzenie procesu ozonowania ścieków i jego optymalizacja zależy ściśle od rodzaju ścieków wypływających z osadników wtórych dlatego dla każdej oczyszczalni proces ten powinien być odpowiednio zoptymalizowany (Kosiniak 2019)

Fotoliza powoduje rozpad cząsteczek w wyniku absorpcji światła i prowadzi do produktów pośrednich, a następnie do trwałych produktów wtórnych. Wiele związków jest wrażliwych na oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego. Zwykle proces fotolizy jest prowadzony przy użyciu nisko- lub średniociśnieniowej lampy rtęciowej (Kaur i in, 2016).

Fotokataliza może być homogeniczna lub heterogeniczna w zależności czy użyty fotokatalizator jest w tym samym stanie skupienia czy w innym niż układ reakcyjny. Fotokataliza heterogeniczna polega na rozpadzie cząsteczek zanieczyszczeń pod wpływem rodników generowanych przez oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z powierzchnią fotokatalizatora. Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem półprzewodnikowym jest tlenek tytanu(IV) w postaci mieszaniny rutyli i anatazu oraz tlenek cynku. TiO_2 Charakteryzuje się niską toksycznością i wysoką stabilnością fotochemiczną. Ten fotokatalizator jest szeroko stosowany do uzdatniania wody. Mechanizm fotokatalizy polega na absorpcji promieniowania o odpowiedniej długości fali i energii przez TiO_2 . W wyniku tego procesu elektrony ulegają wzbudzeniu i przechodzą z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa tego półprzewodnika. Powoduje to pojawienie się dziur elektronowych o ładunku dodatnim w paśmie walencyjnym i wytworzenie wolnych elektronów w paśmie przewodnictwa. Tlen, który jest rozpuszczony w wodzie może reagować z elektronami z pasma przewodnictwa, tworząc tym samym cząsteczki H_2O_2 , rozkładane następnie do jonów hydroksyloowych, a jony te mogą reagować z dziurami z pasma walencyjnego w wyniku czego powstają rodniki hydroksyloowe. Dziury z pasm walencyjnych mogą także reagować z cząsteczkami

wody, wytwarzając rodniki hydroksylowe, które są zdolne do utleniania zanieczyszczeń. Mechanizm ten przedstawia rysunek 1. Minimalna energia niezbędna do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa tlenku tytanu(IV) wynosi 3,2 eV, co oznacza, że do zainicjowania reakcji fotokatalizy może dojść pod wpływem promieniowania z zakresu UV. Jest to podstawowe organicznie dla tej metody degradacji zanieczyszczeń. Wyjściem z sytuacji jest modyfikowanie powierzchni TiO_2 w taki sposób, aby wykorzystać promieniowanie w zakresie widzialnego. Zabiegi te obejmują: modyfikowanie powierzchni adsorpcyjnej TiO_2 surfaktantami i polimerami, modyfikacje barwnikami struktury TiO_2 , osadzanie metali szlachetnych takich jak np. srebro, domieszkowanie atomami metali i niemetałów, synteza heterogenicznych kompozytów z np. siarczkiem kadmu(II), synteza z nanomateriałami takimi jak nanorurki węglowe czy nanoszenie nanocząstek TiO_2 na powierzchnie minerałów ilastych takich jak np. haloizyt (Szczepanik i in. 2017; Park i in. 2013).

Cały proces fotokatalicznego utleniania można zilustrować rysunkiem.



Rys. 1. Schemat procesu fotokatalicznej degradacji z zastosowaniem TiO_2 . (Park 2013).

Reakcje fotokatalicznego utleniania diklofenaku i ibuprofenu z zastosowaniem TiO_2 i ZnO prowadzili Kudlek i inni. Stwierdzono, że zastosowanie wyżej wymienionych fotokatalizatorów półprzewodnikowych znacznie wpływa na poprawę szybkości procesu degradacji tych farmaceutyków w porównaniu z procesem fotolizy. Analiza wyników pomiarów eksperymentalnych: widm UV-Vis oraz stężenia ogólnego węgla organicznego dowiodła, że nie można uzyskać całkowitego rozkładu badanych związków (Kudlek i in. 2005).

Utlenianie odczynnikiem Fentona polega na zastosowaniu mieszaniny H_2O_2 i jonów Fe^{2+} , która powoduje powstawanie rodników hydroksylowych przez katalityczny rozkład nadtlenu wodoru w środowisku kwaśnym. Efekt zachodzącej reakcji można zapisać jako równaniem $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$. Reakcje utleniania z odczynnikiem Fentona prowadzi się w temperaturze otoczenia a jej efektywność zależy od takich parametrów jak pH roztworu, temperatury, początkowego stężenia jonów Fe^{2+} i H_2O_2 (Zaleska, Grabowska 2008). Mendez –Arriga F. i inni badali rozkład ibuprofenu w reakcji z zastosowaniem odczynnika Fentona. Zbadano, że istnieje możliwość efektywnego usuwania ibuprofenu i produktów pośrednich powstających podczas degradacji z zastosowaniem reakcji Fentona. (Fabiola i in. 2010).

4. Podsumowanie i wnioski

Wśród wielu metod usuwania farmaceutyków ze środowiska wodnego, największe nadzieje pokłada się w adsorpcji oraz degradacji fotokatalicznej. Ze względu jednak na wpływ wielu czynników na proces adsorpcji, metoda ta ma swoje ograniczenia. Fotokataliza, okazuje się więc być skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych, nie wymaga drogiej aparatury a sam proces jest szybki i skuteczny.

5. Literatura

- Akhtar J, Amin N, Shahzad K (2016) A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment* 57: 12842–12860.
- Baccar R i in. (2012) Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*. 211–212: 310–317.
- Barrett L (2015) *Wastewater treatment: processes, management strategies and environmental/health impacts*. Nova Science Pub Inc. London.
- Bolong N i in. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*. 239: 229–246.
- Coimbra R i in. (2016) Adsorptive removal of diclofenac from ultrapure and wastewater: a comparative assessment on the performance of a polymeric resin and activated carbons. *Desalination Water Treatment*. 57: 27914-27923.
- Fabiola i in (2010) Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research*. 2: 589-595.
- Kaur A, Umar A, Kansal S (2016) Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs *Applied Catalysis A General*. 510: 134–155.
- Kosiniak M (2019) Badanie skuteczności usuwania diklofenaku ze ścieków oczyszczonych przy wykorzystaniu polskiej technologii ozonowania. *Wodociągi i kanalizacja*. 3: 34-38.
- Kudelek E, Brożek A, Dudziak A (2005) Fotodegradacja wybranych substancji farmaceutycznych w środowisku wodnym. *Inżynieria środowiska – Młodym okiem*. 11: 41-65
- Mansour F i in. (2018) The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 17: 109–145.
- Oh H i in. (2013) Effect of natural organic matter on adsorption of ionic and non-ionic pharmaceuticals to granular activated carbon. *Environment Protection Engineering*. 39: 15–28.
- Park H i in. (2013) Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental application. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* 15: 1-20.
- Sheng C i in. (2016) Removal of Trace Pharmaceuticals from Water using coagulation and powdered activated carbon as pretreatment to ultrafiltration membrane system. *Science of the Total Environment*. 550: 1075–1083.
- Stefanakis A, Becker J (2015) A Review of Emerging Contaminants in Water. *Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability*. 3: 57–82.
- Szczepaniak B i in. (2017) Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water. *Applied Clay Science*. 149: 118-126.
- Szymonik A, Lach J (2012) Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych. *Inżynieria i ochrona środowiska*. 15: 249-263.
- Taheran M i in. (2016) Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters. *Science of the Total Environment*. 547: 60-77.
- Trousil V, Palarčík J, Environmentálního Ú (2010) Removal of pharmaceuticals from waste water. *Environment International*. 15-26.
- Wang J, Wang S, (2016), Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*. 182: 620–640.
- Zaleska A, Grabowska E (2008) *Podstawy technologii chemicznej, Nowoczesne procesy utleniania – ozonowanie, utlenianie fotokatalityczne, reakcja Fentona*. Wydawnictwo Politechniki Gdańskie. Gdańsk.

10. Spektroskopia Ramana ksantofili wbudowanych do błon lipidowych

Raman spectroscopy of xanthophylls incorporated into lipid membranes

Sęk Alicja

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Aleksandra Szczeń

Sęk Alicja: alicja.sek@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa Kluczowe: luteina, zeaksantyna, *mezo*-zeaksantyna, liposomy, obrazowanie ramanowskie

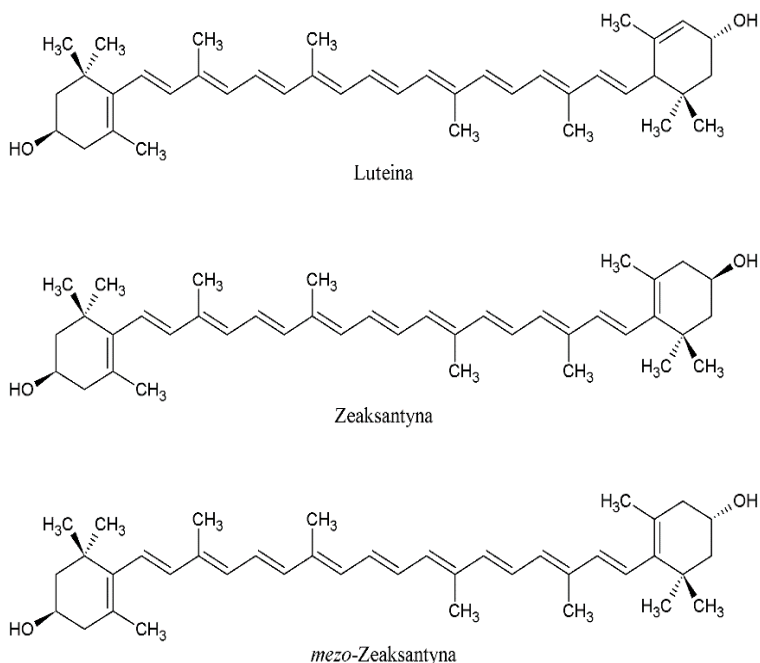
Streszczenie

Luteina, zeaksantyna i *mezo*-zeaksantyna to barwniki ksantofilowe posiadające szczególne znaczenie dla człowieka. Gromadzą się one bowiem selektywnie w plamce żółtej oka, gdzie dzięki swoim unikalnym cechom chronią siatkówkę oka przed fotouszkodzeniami. Warunkuje to ostatecznie prawidłowe funkcjonowanie narządu wzroku. Wymienione wcześniej ksantofile, jako silne przeciwutleniacze, działają korzystnie nie tylko na siatkówkę oka, ale również na szereg innych tkanek ludzkiego organizmu, co przyczynia się do ochrony przed takimi schorzeniami jak: choroby neurodegeneracyjne, choroby układu krążenia czy choroby skóry. Jak się okazuje, mogą one również zmniejszać ryzyko wystąpienia chorób nowotworowych. Nie dziwi więc fakt, iż badania dotyczące ksantofili cieszą się dużą popularnością wśród naukowców. Często, aby odzwierciedlić warunki środowiska, w których naturalnie funkcjonują, związki te wbudowywane są w modelowe błony biologiczne, po czym zostają szczegółowo przeanalizowane. Jedną z technik stosowanych do tego celu jest spektroskopia Ramana, której podstawę stanowi zjawisko rozpraszania światła.

1. Wstęp

Wśród szeregu występujących w przyrodzie barwników ksantofilowych, takich jak: flawoksantyna, kryptoksantyna, wiolaksantyna, kantaksantyna czy astaksantyna, dwa są szczególnie interesujące – luteina i zeaksantyna. Gromadzą się one bowiem w organizmie człowieka bardzo selektywnie w siatkówce oka (głównie w plamce żółtej oka), gdzie dzięki swoim unikatowym właściwościom zapewniają prawidłowe funkcjonowanie narządu wzroku (Krinsky i in. 2003). Zmysłu, który jest tak ważny dla człowieka. Pierwszą z ich wyjątkowych cech jest zdolność do pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego obejmującego swoim zakresem światło niebieskie, a także częściowa absorpcja promieniowania ultrafioletowego, co tym samym czyni je filtrem szkodliwego dla oka promieniowania krótkofalowego. Są ponadto silnymi, naturalnymi przeciwutleniaczami. A dostarczane wraz z codziennym pożywieniem, chronią ludzki organizm przed powstawaniem wolnorodnikowych schorzeń. Zarówno tych, dotyczących narządu wzroku: zaćmy i zwyrodnienia plamki żółtej oka, ale również schorzeń neurodegeneracyjnych, chorób układu krążenia, chorób skóry czy chorób nowotworowych.

Oprócz luteiny i zeaksantyny plamka żółta oka zawiera w sobie jeszcze trzeci związek z grupy ksantofili – *mezo*-zeaksantynę. Jest to stereoizomer zeaksantyny (izomer różniący się ułożeniem przestrzennym), pojawiający się w organizmie człowieka zazwyczaj w wyniku metabolicznych przemian luteiny. Co ciekawe, rozkład poszczególnych barwników występujących w plamce żółtej jest ściśle określony i wygląda następująco: w centralnej części plamki największą koncentrację wykazuje *mezo*-zeaksantyna, w strefach peryferyjnych dominuje luteina, natomiast zeaksantyna wypełnia przestrzeń między luteiną a *mezo*-zeaksantyną (Bone i in. 1997). Pod względem budowy chemicznej wszystkie omawiane wyżej substancje są do siebie bardzo podobne (patrz Rys. 1). Posiadają również tożsame charakterystyki właściwości fizycznych. Na uwagę zasługuje jednak fakt, iż ze względu na dłuższy układ sprzężonych wiązań podwójnych, zeaksantyna oraz *mezo*-zeaksantyna są formami nieco bardziej stabilnymi, a dodatkowo są efektywniejszymi przeciwutleniaczami w porównaniu do luteiny (Gorusupudi i Bernstein 2016).



Rys. 1. Wzory strukturalne ksantofili obecnych w siatkówce oka.

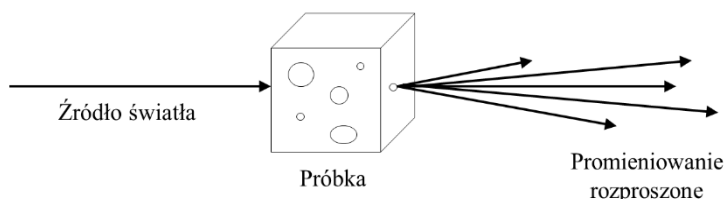
2. Opis zagadnienia wraz z przeglądem literatury

W błonach biologicznych ksantofile występuwać mogą jako składniki fazy lipidowej (ze względu na posiadane właściwości hydrofobowe) lub w postaci kompleksów białkowych (Sujak i in. 2000). Wobec tego, ich analiza z wykorzystaniem modelowych błon biologicznych pomaga zdobyć informacje na temat złożonych procesów, mających miejsce wewnątrz żywych organizmów. Doskonałym modelem naturalnych błon biologicznych są liposomy – pęcherzykowate struktury tworzące się samoistnie z fosfolipidów. Struktury te wypełnione są wodą lub roztworem wodnym, a otoczone dwuwarstwą lipidową, analogiczną pod względem budowy do błony biologicznej. Istnieje szereg technik otrzymywania liposomów, takich jak: hydratacja cienkiego filmu lipidowego, sonifikacja, dializa detergentowa czy też elektroformacja. Każda z nich prowadzi jednak do powstania liposomów, które mogą różnić się między sobą wielkością i ilością warstw lipidowych. Dlatego przed wyborem metody należy zastanowić się, na jaki rodzaj liposomów produkcja ma być ukierunkowana.

Wbudowane w błonę lipidową ksantofile wpływają na jej grubość, płynność, przepuszczalność i temperaturę przejścia fazowego (Gruszecki i Strzalka 2005). Ważnym zagadnieniem jest ponadto lokalizacja i orientacja ksantofili w dwuwarstwie lipidowej, gdyż właśnie te dwie własności bezpośrednio regulują interakcję barwnik–lipid (Gruszecki 2004). W tym miejscu należy zaznaczyć, iż ksantofile powinny wpływać na właściwości fizyczne błony lipidowej głównie wtedy, gdy są w niej rozpuszczone w postaci monomerów. Natomiast nierozpuszczone cząsteczki karotenoidów, tworzące agregaty w obrębie dwuwarstwy lipidowej czy też kryształy poza dwuwarstwą lipidową, nie powinny mieć wpływu na właściwości błon (Wisniewska i in. 2006). W celu analizy wpływu ksantofili na wymienione powyżej cechy błon biologicznych przeprowadzono cykl badań wykorzystujących różne metody badawcze: skaningową kalorymetrię różnicową, spektroskopię UV-Vis, spektroskopię elektronowego rezonansu paramagnetycznego, spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopię FT–IR, metodę warstwy monomolekularnej, a także spektroskopię ramanowską, która jest tematem niniejszej pracy.

Podstawę spektroskopii Ramana stanowi zjawisko rozpraszania światła. Jest to jeden z trzech (obok absorpcji i emisji) efektów oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią,

mający miejsce wtedy, gdy energia fotonu oddziałującego z badaną molekułą nie odpowiada różnicy stacjonarnych poziomów energetycznych cząsteczki. W efekcie wzbudzenia drgań cząsteczki następuje wypromieniowanie wtórnych fal elektromagnetycznych, zwanych promieniowaniem rozproszonym. Przy czym, gdy promieniowanie rozproszone charakteryzuje się energią równą energii promieniowania padającego, to zjawisko nazywa się rozpraszaniem Rayleigha, rozpraszaniem Ramana zaś wtedy, gdy energia promieniowania rozproszonego różni się od energii promieniowania padającego. Istotą tego zjawiska ukazuje Rys. 2. Pomiar rozpraszania ramanowskiego prowadzi do otrzymania widma Ramana, składającego się z pasm specyficznych dla rozważanego układu, co umożliwia na przykład identyfikację nieznannej substancji. Ze względu na liczne zalety, takie jak: niedestrukcyjność, bezinwazyjność, możliwość analizy większości materiałów czy łatwość przygotowania próbki, technika ta znalazła szereg zastosowań w różnych dziedzinach nauki – w biologii i mikrobiologii, medycynie i farmacji, chemii, materiałoznawstwie, geologii i gemmologii, w badaniach sztuki i dziedzictwa historycznego, w badaniach materiałów węglowych i półprzewodników, a również w kryminalistyce.

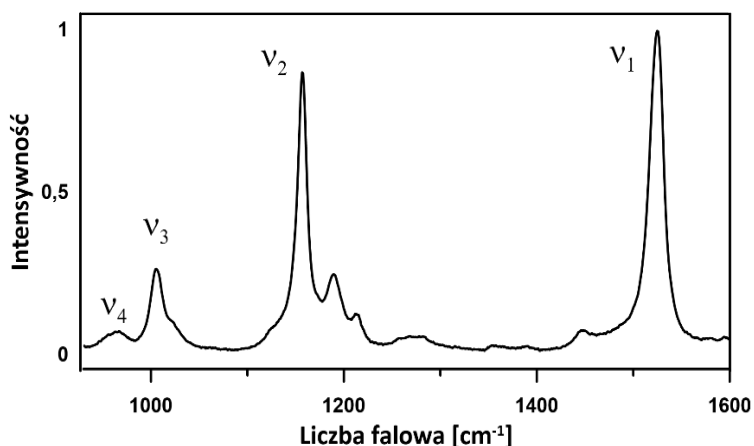


Rys. 2. Schematyczne przedstawienie zjawiska rozpraszania światła.

Kluczowym udoskonaleniem klasycznej spektroskopii ramanowskiej jest tak zwana rezonansowa spektroskopia Ramana (Chowdhury 2018). Technika ta polega na zastosowaniu w eksperymencie światła laserowego dostrojonego pod względem częstości do zakresu elektronowej absorpcji badanej cząsteczki. Istotą jest więc przeprowadzenie eksperymentu z użyciem promieniowania wzbudzającego o długości fali ściśle dobranej do analizowanego układu. Przed rozpoczęciem badań ramanowskich należy zarejestrować widmo absorpcji próbki, aby określić, w jakim zakresie pochłanianie jest najefektywniejsze. Ponadto, dobrze jest dokonać pomiaru widma fluorescencji, a ostatecznie źródło promieniowania w spektroskopii Ramana dobrać tak, by linia wzbudzająca leżała możliwie najbliższej maksimum pasma absorpcji, z kolei daleko od maksimum pasma fluorescencji. Poskutkuje to zwiększeniem czułości pomiarów i otrzymaniem widm Ramana charakteryzujących się wysoką jakością. W przypadku luteiny, zeaksantyny i mezo-zeaksantyny, dla których absorpcja przy zastosowaniu standardowych rozpuszczalników jest maksymalna przy długości fali około 450 nm (Rodriguez-Amaya i Kimura 2004), satysfakcjonujące widma Ramana otrzymuje się przy zastosowaniu linii wzbudzającej 488 nm czy też 514 nm.

Widmo Ramana barwników ksantofilowych składa się z czterech głównych pasm, co można zobaczyć na rysunku nr 3. Przedstawia on widmo ramanowskie całkowicie-*trans* zeaksantyny rozpuszczonej w tetrahydrofuranie (THF) zarejestrowane w temperaturze pokojowej z użyciem linii widmowej 488 nm lasera argonowego. Widoczne pasmo ν_1 jest efektem drgań rozciągających wiązań podwójnych C=C występujących w cząsteczce. Jego położenie na skali liczb falowych jest bezpośrednio związane z długością układu sprzężonych wiązań podwójnych (Arteni i in. 2015). Pasma ν_2 jest efektem drgań rozciągających, tym razem, pojedynczych wiązań C–C sprzężonych z drganiami C–H w płaszczyźnie albo z trybami rozciągania C–CH₃. Pasma ν_3 wskazuje zaś na drgania wahadłowe grup metylowych (odbywające się w płaszczyźnie cząsteczki), a ν_4 na drgania wachlarzowe grup =C–H (odbywające się poza płaszczyzną cząsteczki). Warto dodać, iż ostatnie z drgań jest formalnie zakazane dla omawianych tu ksantofili ze względu na ich płaską budowę (Arteni i in. 2015). Dlatego też na dołączonym widmie dostrzec można jedynie szeroki i mało intensywny sygnał ramanowski. Arteni i in. (2015) porównali rezonansowe widma Ramana zeaksantyny i luteiny zarejestrowane po rozpuszczeniu tych związków w rozpuszczalniku oraz widma Ramana plamki żółtej oka i zaobserwowali znaczną różnicę w wyglądzie pasma ν_4 . Zwrócili więc

uwagę na to, że położenie i kształt pasma ν_4 w bardziej złożonych układach (np. w próbkach biologicznych) może być niezaprzeczalnym dowodem na występowanie odkształceń w węglowym szkielecie karotenoidu, spowodowanych oddziaływaniem badanego obiektu z pozostałymi składnikami układu. Cytowany artykuł wskazuje również na różnice widm ramanowskich w zależności od wyboru linii laserowej czy też w zależności od temperatury prowadzenia pomiaru. Zmiana promieniowania wzbudzającego z linii 488 nm na 514 nm poskutkowało przesunięciem pasma ν_1 w kierunku niższych liczb falowych. Obniżenie temperatury z temperatury pokojowej do 77 K spowodowało zaś, po pierwsze – wyraźne zwężenie pasma ν_1 , a po drugie – jego przesunięcie w stronę wyższych liczb falowych. Nasuwa się więc wniosek, iż aby móc rzetelnie i wiarygodnie porównać ze sobą dwa widma Ramana, konieczna jest wiedza na temat warunków prowadzenia pomiarów.



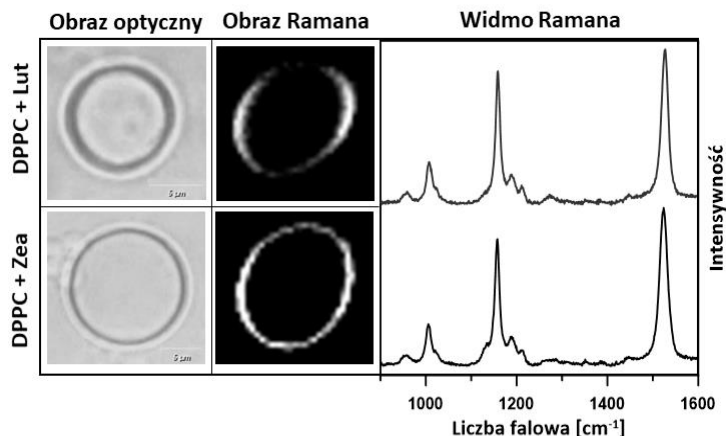
Rys. 3. Widmo Ramana całkowicie-*trans* zeaksantyny rozpuszczonej w tetrahydrofuranie

Rezonansowa spektroskopia ramanowska została wykorzystana przez grupę badaczy ze Stanów Zjednoczonych do skonstruowania aparatury umożliwiającej określenie stężenia luteiny i zeaksantyny w siatkówce oka chętnych do przebadania pacjentów (Gellermann 2002). Było to możliwe przede wszystkim ze względu na niedestrukcyjny charakter oraz wysoką czułość tej metody. Nowatorski sprzęt ramanowski wyposażono w promieniowanie wzbudzające z zakresu długości fali 488 nm, charakteryzujące się niewielką mocą (0,5 mW) tak, by zminimalizować ryzyko szkodliwej interakcji światła laserowego na oko. W badaniach zaobserwowano, że wraz z wiekiem następuje spadek średniego poziomu barwników ksantofilowych w plamce żółtej oka. W innym cyklu, analogicznym badaniom poddano grupę ludzi ze zmianami patologicznymi plamki żółtej oka, u których rozwijała się choroba zwyrodnieniowa plamki żółtej (AMD, ang. *Age-related Macular Degeneration*) i osoby bez widocznych zmian chorobowych, których wiek odpowiadał wiekowi tych pierwszych (Bernstein i in. 2002). Pacjenci chorzy na AMD, którzy nie brali udziału w dodatkowej suplementacji luteiną ani zeaksantyną wykazali o 32% niższe zawartości ksantofili w siatkówce oka w porównaniu z rówieśnikami, którzy nie skarżyli się na przykre dolegliwości oczu. Natomiast wyniki pacjentów chorych na AMD, których leczenie wsparte było codzienną suplementacją luteiny w ciągu przynajmniej trzech miesięcy od postawienia diagnozy, nie odbiegały od normy wiekowej – były wysoce porównywalne z wynikami pacjentów zdrowych. Uzyskane rezultaty potwierdziły wcześniejsze założenia o tym, iż wysoka zawartość barwników ksantofilowych w siatkówce oka czy też spożywanie dużych ilości luteiny i zeaksantyny obniżają ryzyko zachorowań na zwyrodnienie plamki żółtej oka (Seddon 1994).

Idąc dalej, nowe możliwości badań lokalizacji i orientacji ksantofili w dwuwarstwie lipidowej niesie obrazowanie ramanowskie. Obrazowanie posiada bowiem dodatkowo (w porównaniu do tradycyjnej spektroskopii ramanowskiej) zaletę generowania obrazów chemicznych z zadanych przez operatora, wybranych obszarów analizowanej próbki. Tym sposobem

daje możliwość dokładnego poznania rozkładu poszczególnych składników występujących w próbce i unaocznia ten rozkład. Grudziński i in. w 2017 roku, wykorzystując technikę obrazowania ramanowskiego, przedstawili lokalizację oraz orientację luteiny i zeaksantyny w liposomach utworzonych z 1,2-dimirystoilo-sn-glicero-3-fosfocholino (DMPC). Badanym materiałem były olbrzymie jednowarstwowe pęcherzyki (GUV, ang. *Giant Unilamellar Vesicles*) otrzymane w wyniku procesu elektroformacji, które następnie przeanalizowano z wykorzystaniem mikroskopu ramanowskiego. Zawartość wbudowanych do błony lipidowej barwników ksantofilowych wynosiła 0,5% (molowo) w stosunku do stężenia lipidu, co zapewniło ich monomeryczną organizację. W doświadczeniu, jako źródło wzbudzenia sygnału ramanowskiego użyto lasera argonowego 457 nm o mocy 70 μW , ponadto zastosowano: siatkę dyfrakcyjną 2400 linii mm^{-1} , immersyjny obiektyw Olympus o sześćdziesięciokrotnym powiększeniu i aperturze numerycznej równej 1,2 oraz detektor Newton 970 firmy Andor. Wybrane do analizy obszary przeskanowano w zakresie spektralnym od 350 do 1900 cm^{-1} , a czas akwizycji pojedynczego widma wynosił 0,1 s. Otrzymane przez Autorów wyniki wykazały najwyższą intensywność sygnału ramanowskiego, pochodzącego od cząsteczek luteiny i zeaksantyny, w lewej i prawej części przekroju mikroskopowego liposomów. Natomiast zarejestrowane w trakcie obrazowania widma Ramana potwierdzają, że – po pierwsze, barwniki ksantofilowe wbudowane zostały w błonę lipidową efektywnie, po drugie – cząsteczki barwników występują w błonie w organizacji monomerycznej. Ponadto, w związku z faktem, iż pomiarowe światło laserowe charakteryzuje się polaryzacją liniową w kierunku równoległym do dolnej i górnej krawędzi obrazu oraz na podstawie nierównomiernego rozkładu intensywności sygnału ramanowskiego, stwierdzić można, iż chromofory analizowanych barwników lokalizują się prostopadle w stosunku do płaszczyzny błony lipidowej.

Analogiczne wyniki uzyskuje się, obrazując za pomocą spektroskopii ramanowskiej olbrzymie jednowarstwowe liposomy utworzone z 1,2-dipalmitoilo-sn-glicero-3 fosfocholino (DPPC) i zawierające luteinę bądź zeaksantynę. Eksperyment przeprowadzony został podobnie do tego opisanego powyżej: liposomy utworzono w wyniku procesu elektroformacji i zobrazowano za pomocą mikroskopu ramanowskiego. Zastosowano siatkę dyfrakcyjną 2400 linii mm^{-1} , immersyjny obiektyw Olympus o sześćdziesięciokrotnym powiększeniu i aperturze numerycznej równej 1,2 oraz detektor Newton 970 firmy Andor. Wybrane do analizy obszary przeskanowano w zakresie spektralnym od 350 do 1900 cm^{-1} , a czas akwizycji pojedynczego widma wynosił 0,05 s. Jednak, jako promieniowanie wzbudzające został użyty tym razem laser 488 nm o mocy 5 μW . Uzyskane wyniki przedstawia Rys. 4. Jak widać, najintensywniejszy sygnał ramanowski znów skupiony jest w obrębie bocznych sfer liposomów (pomimo wykorzystania w eksperymencie innego fosfolipidu), a więc cząsteczki barwników również w tym przypadku układają się prostopadle w stosunku do błony lipidowej. Otrzymane wyniki są więc spójne z podanymi wcześniej (Grudziński i in. 2017).



Rys. 4. Wyniki obrazowania ramanowskiego pojedynczych liposomów zawierających barwniki ksantofilowe wbudowane do fazy lipidowej

3. Podsumowanie

Przedstawione w niniejszej pracy rozważania potwierdzają, że spektroskopia ramanowska jest doskonałym narzędziem analizy barwników ksantofilowych. Co więcej, daje ona możliwość prowadzenia badań o różnym stopniu zaawansowania. Na pomiarach standardowych próbek stałych czy rozpuszczonych w rozpuszczalniku zaczynając, a kończąc na wysokorozdzielczym obrazowaniu rzeczywistych tkanek ludzkich. Naukowcy w dzisiejszych czasach wykorzystują obrazowanie ramanowskie

w różnych dziedzinach badawczych, a postęp w dziedzinie spektroskopii Ramana ksantofili występujących w siatkówce oka człowieka – luteiny, zeaksantyny i *mezo*-zeaksantyny, ma szansę przyczynić się do poznania mechanizmów molekularnych, na drodze których chronią one siatkówkę oka przed uszkodzeniami. Wiadome jest bowiem, że ich obecność w siatkówce oka wpływa pozytywnie na funkcjonowanie narządu wzroku, ale do tej pory nie został poznany mechanizm ich pracy. Informacja na ten temat jest szczególnie istotna z punktu widzenia profilaktyki oraz leczenia chorób narządu wzroku, w tym postępującej i szerzącej się choroby zwyrodnieniowej plamki żółtej oka, która niesie ryzyko całkowitej i nieodwracalnej utraty widzenia.

Podziękowanie

Serdeczne podziękowania kieruję w stronę Fundacji na rzecz Nauki Polskiej finansującej projekt TEAM/2016-3/21.

4. Literatura

- Arteni AA, Fradot M, Galzerano D i in. (2015) Structure and conformation of carotenoids in human retinal macular pigment. *Plos One* 10 (8): 1-11.
- Bernstein PS, Zhao D-Y, Wintch SW i in. (2002) Resonance Raman Measurement of Macular Carotenoids in Normal Subjects and in Age-related Macular Degeneration Patients. *Ophthalmology* 109 (10): 1780-1787.
- Bone RA, Landrum JT, Friedes LM i in. (1997) Distribution of lutein and zeaxanthin stereoisomers in the human retina. *Experimental Eye Research* 64: 211-218.
- Chowdhury J (2018) Resonance Raman Spectroscopy: Principles and Applications. *Molecular and Laser Spectroscopy: Advances and Applications*: 147-164.
- Gellermann W, Ermakov IV, Ermakova MR i in. (2002) In vivo resonant Raman measurement of macular carotenoid pigments in the young and the aging human retina. *Journal of the Optical Society of America A* 19 (6): 1172-1186.
- Gorusupudi A, Bernstein PS (2016) Macular carotenoids: human health aspects. *Carotenoids: Nutrition, Analysis and Technology*: 59-68.
- Grudzinski W, Nierzwicki L, Welc R i in. (2017) Localization and orientation of xanthophylls in a lipid bilayer. *Scientific Reports* 7 (9619): 1-10.
- Gruszecki WI, Strzalka K (2005) Carotenoids as modulators of lipid membrane physical properties. *Biochimica et Biophysica Acta* 1740: 108-115.
- Gruszecki WI (2004) Carotenoid orientation: role in membrane stabilization. *Carotenoids in Health and Disease*: 151-164.
- Krinsky NI, Landrum JT, Bone RA (2003) Biologic mechanisms of the protective role of lutein and zeaxanthin in the eye. *Annual Review of Nutrition* 23: 171-201.
- Rodriguez-Amaya DB, Kimura M (2004) *HervestPlus handbook for carotenoid analysis*.
- Seddon JM, Ajani UA, Sperduto RD (1994) Dietary carotenoids, vitamins A, C, and E, and advanced age-related macular degeneration. *Eye Disease Case-Control Study Group. Journal of the American Medical Association* 272 (18): 1413-1420.
- Sujak A, Okulski W, Gruszecki WI (2000) Organisation of xanthophyll pigments lutein and zeaxanthin in lipid membranes formed with dipalmitoylphosphatidylcholine. *Biochimica et Biophysica Acta* 1509: 255-263.
- Wisniewska A, Widomska J, Subczynski WK (2006) Carotenoid-membrane interactions in liposomes: effect of dipolar, monopolar, and nonpolar carotenoids. *Acta Biochimica Polonica* 53 (3): 475-484.

11. Potencjał elektrokinetyczny liposomów

The electrokinetic potential of liposomes

Sęk Alicja

Zakład Zjawisk Międzyfazowych, Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Opiekun naukowy: dr hab. Aleksandra Szcześ

Sęk Alicja: alicja.sek@poczta.umcs.lublin.pl

Słowa Kluczowe: podwójna warstwa elektryczna, potencjał dzeta, błona biologiczna, dwuwarstwa lipidowa, fosfolipidy

Streszczenie

Organizm człowieka budują biliony komórek. Są one podstawowymi jednostkami jego struktury. Elementem każdej prawidłowo funkcjonującej komórki zwierzęcej jest błona komórkowa, oddzielająca jej wnętrze od środowiska zewnętrznego i pełniąca przy tym szereg kluczowych funkcji takich jak ochrona przed szkodliwym działaniem czynników fizycznych i chemicznych, regulacja transportu różnorodnych substancji, reakcja na bodźce zewnętrzne czy też kataliza reakcji metabolicznych. Nie dziwi więc fakt, iż liposomy, jako modelowe błony biologiczne, cieszą się dużym zainteresowaniem wśród badaczy z różnych dziedzin nauki. Niniejsza praca stanowi przegląd wiadomości dostępnych w literaturze naukowej na temat potencjału elektrokinetycznego liposomów. Potencjał elektrokinetyczny jest bowiem kluczowym parametrem pomocnym przy określaniu ogólnych właściwości powierzchniowych błon liposomalnych.

1. Wstęp

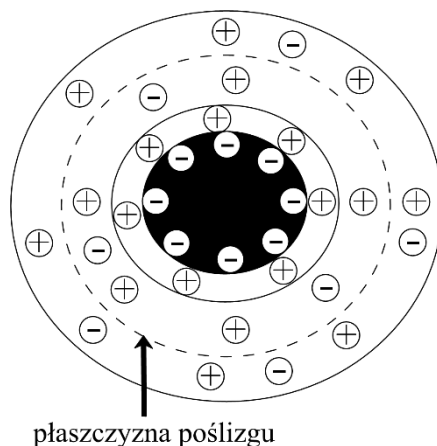
Liposomy są zamkniętymi, pęcherzykowatymi strukturami, których szkielet zewnętrzny tworzony jest przez jedną lub wiele podwójnych warstw lipidowych (Akbarzadeh i in. 2013). Przy czym wówczas, gdy w skład liposomu wchodzi jedna dwuwarstwa lipidowa nazywa się je jednowarstwowymi (UV, ang. *Unilamellar Vesicles*), gdy zaś wiele dwuwarstw – wielowarstwowymi (MLV, ang. *Multilamellar Vesicles*). Dodatkowo, istnieje klasyfikacja liposomów, bazująca na ich wielkości. Wyróżnia się wtedy małe liposomy jednowarstwowe (SUV, ang. *Small Unilamellar Vesicles*), których rozmiar mieści się w granicy od 0,02 μm do 0,03 μm , duże liposomy jednowarstwowe (LUV, ang. *Large Unilamellar Vesicles*) o rozmiarach od 0,05 μm do 1 μm oraz olbrzymie liposomy jednowarstwowe (GUV, ang. *Giant Unilamellar Vesicles*), których średnica jest nie mniejsza niż 1 μm . Poszczególne typy liposomów otrzymywane są różnorodnymi technikami, posiadają odmienne właściwości i stosowane są do innych celów.

Jako że pomiędzy strukturą omawianych dwuwarstw lipidowych a budową naturalnych błon komórkowych występuje ścisła analogia, liposomy stały się doskonałym modelem błon biologicznych i są chętnie wykorzystywane w badaniach naukowych. Szczególnie w tych, w których kluczowe znaczenie odgrywa rzeczywiste odwzorowanie warunków występujących wewnątrz żywych organizmów. Oprócz tego liposomy znalazły zastosowanie w przemyśle kosmetycznym (jako składniki preparatów nawilżających ze zdolnością pokonywania bariery naskórka) i farmaceutycznym (jako nośniki leków czy też suplementów diety).

Najczęstszym budulcem błon lipidowych są fosfolipidy, glikolipidy i sterole. Szczególną cechą tych związków jest amfifilowy charakter, który wynika bezpośrednio z ich budowy chemicznej. Posiadają one bowiem hydrofilowe głowy charakteryzujące się powinowactwem do rozpuszczalników polarnych oraz hydrofobowe końce, które rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych. To właśnie amfifilowość warunkuje spontaniczne tworzenie się dwuwarstwowych struktur, które z kolei, dążąc do osiągnięcia najniższego stanu energetycznego, zamykają się w sferyczne liposomy. Tym samym, region hydrofilowy cząsteczki odgranicza się samoistnie od regionu hydrofobowego. Część polarną cząsteczek amfifilowych stanowić może grupa hydroksylowa

czy też łańcuch węglowodanowy, część niepolarną zaś – łańcuchy węglowodorowe, a dokładniej reszty kwasów tłuszczowych. Ilość łańcuchów węglowodorowych oraz ich charakter (nasycony lub nienasycony) to cechy, które mają wpływ na takie właściwości błony lipidowej jak na przykład: ładunek, stabilność, płynność i sztywność (Akbarzadeh i in. 2013). Te zaś są znaczące w procesie aplikacyjnym (Lasic 1998).

Jedną z wielkości pomocnych do określenia właściwości powierzchniowych cząstek koloidalnych, a w tym liposomów, jest potencjał elektrokinetyczny. Potencjał elektrokinetyczny, zwany inaczej potencjałem dzeta (potencjał ζ) jest potencjałem elektrycznym cząstki poruszającej się w polu elektrycznym, który występuje w tak zwanej płaszczynie poślizgu, patrz Rys. 1. (Kaszuba i in. 2010).



Rys. 1. Model podwójnej warstwy elektrycznej cząstki ujemnie naładowanej

Badania pokazują, iż w większości przypadków płaszczyna ta znajduje się w obrębie części dyfuzyjnej podwójnej warstwy elektrycznej i jest niejako łącznikiem nieruchomej warstwy adsorpcyjnej oraz poruszającej się warstwy dyfuzyjnej (Bhattacharjee 2016).

Znajomość potencjału elektrokinetycznego jest kluczowa, gdyż wpływa on bezpośrednio na występowanie oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami układu koloidalnego i decyduje o zjawiskach powierzchniowych, mających miejsce na granicy faz. Przykładem są procesy agregacji – koagulacja czy flokulacja (Adachi 1995). Ogólnie przyjęta klasyfikacja określa, iż w przypadku układów wysoce stabilnych potencjał elektrokinetyczny wynosi nie mniej niż ± 30 mV (Bhattacharjee 2016). Choć spotykane są układy stabilne, które charakteryzują się niskimi wartościami potencjału dzeta, jak na przykład w przypadku krzemionki koloidalnej. Co istotne, wartość potencjału elektrokinetycznego zależy od szeregu czynników takich jak: pH, siła jonowa czy stężenie. Okazuje się, że w zależności od odczynu roztworu potencjał dzeta może stawać się bardziej pozytywny lub negatywny. Kiedy pH staje się bardziej kwasowe, potencjał rośnie w kierunku wartości dodatnich. Natomiast, gdy pH jest zasadowe, potencjał elektrokinetyczny staje się bardziej ujemny. Siła jonowa wpływa zaś tak na wielkość potencjału dzeta, że gdy ta wzrasta, potencjał maleje. Jest to konsekwencją większego upakowania podwójnej warstwy elektrycznej w miarę wzrostu siły jonowej. Idąc dalej, wzrost stężenia może dwojako wpływać na wielkość potencjału elektrokinetycznego, co jest zależne zarówno od występującej adsorpcji powierzchniowej, jak i wpływu podwójnej warstwy elektrycznej (Bhattacharjee 2016). Gdy dominującym zjawiskiem jest adsorpcja powierzchniowa, wzrost stężenia prowadzi do wzrostu adsorpcji, więc potencjał dzeta rośnie. Gdy przeważa efekt podwójnej warstwy elektrycznej i zmniejszanie jej grubości przy wzroście stężenia elektrolitu – potencjał maleje.

Procedura wyznaczania potencjału elektrokinetycznego opiera się w pierwszym kroku na określeniu ruchliwości elektroforetycznej badanych cząstek. W tym celu stosować można metodę

dynamicznego rozpraszania światła lub technikę elektroakustyczną, przy czym ta pierwsza wykorzystywana jest znacznie szerzej. Zostanie więc opisana w niniejszej pracy. W wyniku działania pola elektrycznego cząstki koloidalne zaczynają się poruszać, co skutkuje (charakterystycznym dla danej cząstki) rozpraszaniem światła laserowego. Jako, że rozproszone światło wykazuje zmienioną w stosunku do wiązki lasera częstotliwość, a różnica między nimi jest proporcjonalna do prędkości migracji danej cząstki (V), możliwe jest wyznaczenie wspomnianej wcześniej ruchliwości elektroforetycznej na podstawie równania:

$$\mu_e = \frac{V}{E}, \quad (1)$$

gdzie: μ_e to ruchliwość elektroforetyczna, a E – natężenie pola elektrycznego. Następnie ruchliwość elektroforetyczna przeliczana jest automatycznie na potencjał elektrokinetyczny przy zastosowaniu równania Henry'ego – równanie (2), równania Helmholtza-Smoluchowskiego – równanie (3) lub równania Hückla – równanie (4), w zależności od stosunku grubości podwójnej warstwy elektrycznej do promienia cząstki:

$$\mu_e = \frac{2 \varepsilon \zeta f(\kappa a)}{3 \eta}, \quad (2)$$

$$\mu_e = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (3)$$

$$\mu_e = \frac{2 \varepsilon \zeta}{3 \eta}. \quad (4)$$

W powyższych równaniach ε to przenikalność elektryczna roztworu, η to lepkość roztworu, a wyrażenie $f(\kappa a)$ – funkcja Henry'ego.

2. Opis zagadnienia wraz z przeglądem literatury

Dostępna w świecie nauki literatura na temat potencjału elektrokinetycznego liposomów opiera się głównie na dwóch aspektach: po pierwsze, badany jest potencjał dzeta liposomów o różnym składzie warstwy lipidowej i o różnych rozmiarach, po drugie – coraz częściej do warstwy lipidowej wbudowywana jest substancja dodatkowa, która ma szansę wpływać pozytywnie na jej właściwości, warunkując następnie zaawansowane możliwości wykorzystania. Spotykane są ponadto doniesienia potwierdzające wspomniane wcześniej teoretyczne przewidywania wpływu czynników, takich jak temperatura czy odczyn pH na wartość potencjału elektrokinetycznego.

Przykładem mogą być badania Naukowców z Argentyny (Morini i in. 2015), którzy poddali analizie liposomy otrzymane z wykorzystaniem 1,2-dimirystoilo-sn-glicero-3-fosfocholiny (DMPC), dipalmitoilofosfatydylochliny (DPPC) oraz 1,2-dimirystoilo-sn-glicero-3-fosfoetanolaminy (DMPE). Dokonali oni szeregu pomiarów z wykorzystaniem odmiennych warunków, zarówno pod względem temperatury, medium dyspergującego, jak i rozmiaru analizowanych liposomów. Okazało się, że wszystkie rozważane zmienne wpływały na końcowy wynik potencjału elektrokinetycznego, co potwierdza, iż w celu rzetelnego porównania właściwości dwóch różnych układów koloidalnych należy zadbać o pełne odzwierciedlenie wszystkich parametrów pomiarowych.

W kolejnym eksperymencie, o którym warto wspomnieć, scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne liposomów otrzymanych z wybranych naturalnych fosfolipidów, które różniły się między sobą składem chemicznym (Otto i in. 2018). Fosfolipidy te zawierały między innymi różne ilości fosfatydylochliny oraz fosfatydyloetanolaminy. Potencjał elektrokinetyczny zmierzono dla liposomów o stężeniu lipidów równym $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ zawieszonych w dejonizowanej wodzie (pH = 6,2) w temperaturze 20°C , przy czym preparatyka liposomów odbywała się porównawczo w temperaturze pokojowej i w 50°C . Uzyskane przez Autorów wyniki prezentuje Tab. 1, w której umieszczono również wyniki pomiarów dla liposomów utworzonych z DPPC i 1-palmitoilo-2-oleoilo-sn-glicero-

3-fosfocholino (POPC). Jak widać najwyższe bezwzględne wartości potencjału elektrokinetycznego prezentują struktury o najniższej zawartości fosfatydylocholino. Sugeruje to, iż wówczas procesy agregacji między cząstkami układu są mocno zredukowane, a dyspersja wykazuje ogólną stabilność. Co ciekawe, przeprowadzone równoległe badania grubości dwuwarstw lipidowych wykazały korelację z otrzymanymi wartościami potencjałów dzeta – liposomy utworzone z lipidów nazwanych jako S 45 posiadały najbardziej oddalone od siebie dwuwarstwy lipidowe, a to dodawało im sztywności.

Tab. 1. Wyniki opisanego eksperymentu (Otto i in. 2018).

Próbka	Zawartość fosfatydylocholino [g/100g]	Zawartość fosfatydyloetanolaminy [g/100g]	Zawartość lizofosfatydylocholino [g/100g]	Potencjał elektrokinetyczny [mV]	
				25°C	50°C
S 45	57,4	16	1,5	-26,5 ± 2,5	-73,7 ± 3,9
E 80S	70,1	15	2	-6,70 ± 0,9	-38,1 ± 2,3
S 100	96,7	0,1	0,7	-5,78 ± 0,6	-25,0 ± 6,9
P 100	97,4	0,1	0,3	-6,90 ± 0,4	-14,1 ± 4,4
DPPC				-	-13,7 ± 2,3
POPC				-2,80 ± 0,3	-5,30 ± 1,5

W innej pracy (Jovanović i in. 2018) doszukać się można interesujących wniosków na temat wpływu fosfolipidów DPPC, POPC i mieszanki fosfolipidów o nazwie Lipoid oraz dwóch steroli – cholesterolu i β -sitosterolu, a także stężenia analizowanych steroli, na potencjał elektrokinetyczny i pozostałe właściwości błon liposomalnych takie jak: płynność, rozmiar czy podatność na utlenianie. Dzięki pomiarom potencjału elektrokinetycznego wielowarstwowych i małych jednowarstwowych liposomów przeprowadzonym w temperaturze 25°C po rozcieńczeniu próbek w ultraczystej wodzie okazało się, że:

- A. w zastosowanych warunkach eksperymentalnych potencjał elektrokinetyczny liposomów zbudowanych jedynie z DPPC jest dodatni, a tworzonych jednoskładnikowo przez POPC czy komercyjną mieszankę fosfolipidów o nazwie Lipoid – ujemny; zostało to wytłumaczone faktem występowania powyższych lipidów w odmiennych postaciach fazowych w danej temperaturze,
- B. potencjał elektrokinetyczny liposomów wielowarstwowych i małych jednowarstwowych liposomów różni się nieco między sobą, jednak w przypadku DPPC różnice są zdecydowanie mniejsze niż w przypadku POPC i Lipoidu,
- C. zmniejszenie rozmiarów liposomów prowadzi do obniżenia bezwzględnej wartości potencjału elektrokinetycznego, co oznacza przewagę stabilnościową liposomów większych nad mniejszymi,
- D. dodatek steroli podczas formowania błon liposomalnych skutkuje zwiększeniem ich stabilności; uwidacznia się to poprzez wzrost wartości absolutnej potencjału dzeta.

Pozytywny efekt wywołany obecnością steroli w błonie lipidowej zachęca do ich stosowania na większą skalę. Wydaje się to być przydatne zwłaszcza w sytuacjach, gdy trwałość liposomów jest parametrem decydującym o ich funkcjonalności. Opisane wyżej badania nie są jedynymi potwierdzającymi postawioną tu hipotezę. Analogiczną poprawę stabilności liposomów utworzonych z DPPC uzyskali bowiem również inni Naukowcy – tym razem przy zastosowaniu nie samego β -sitosterolu, lecz jego związków (Kafle i in. 2018). Już bardzo niewielki dodatek wybranego związku sterolu, bo w stosunku molowym 0,05:1 w porównaniu do ilości DPPC, spowodował znaczny skok wartości potencjału elektrokinetycznego z około -10 mV do -60 mV. Co ciekawe, kolejne zwiększanie ilości sterolu w stosunku do DPPC do końcowego poziomu 0,5:1 nie powodowało już znaczących zmian i wykazywało porównywalne wartości potencjałów.

Sterole nie są jednak jedynymi związkami, których wbudowanie do błony lipidowej rzutuje na jej naturę. Na przestrzeni ostatnich lat pojawiło się również zainteresowanie wpływem związków przeciwutleniających na charakterystykę błon liposomalnych. Spodziewano się bowiem, iż

przeciwutleniacz ma predyspozycje do opóźnienia lub nawet całkowitego wstrzymania peroksydacji lipidów budujących błony biologiczne i nie dopuści tym samym do zmian przepuszczalności i stabilności błon, czy też nie zaburzy prawidłowości ich funkcjonowania spowodowanych oddziaływaniem z reaktywnymi formami tlenu. Jednymi z przebadanych liposomów były te utworzone z fosfatydylocholino wyizolowanej z żółtka jaja (EYPC), zawierające różne ilości luteiny jako substancji o właściwościach przeciwutleniających (Tan i in. 2013). Co ważne, w jednym cyklu dokonano zarówno pomiarów potencjału elektrokinetycznego, jak i oszacowania poziomu utlenienia lipidu w liposomach z zawartością wagową luteiny 0, 1, 2, 5 i 10 % w stosunku do EYPC. Przy czym wnioski na temat peroksydacji formułowano na podstawie ilości malondialdehydu (MDA), produktu utleniania kwasów tłuszczowych w liposomach, po przeprowadzeniu charakterystycznej reakcji chemicznej. Tabela 2 przedstawia wyniki tego doświadczenia. Jak widać, dodatek luteiny zminimalizował utlenianie lipidu (mniejsze ilości MDA niż w przypadku liposomów niezawierających luteiny), co wiązało się ze wzrostem wartości bezwzględnej potencjału dzeta. Najefektywniejsze działanie luteiny zaobserwowano dla stężenia 2%.

Tab. 2. Wyniki opisanego eksperymentu (Tan i in. 2013).

Zawartość luteiny [% m/m]	Ilość MDA [ng/ml]	Potencjał elektrokinetyczny [mV]
0	10,1 ± 0,54	-3,41 ± 0,13
1	2,92 ± 0,14	-3,74 ± 0,02
2	2,01 ± 0,07	-7,29 ± 0,08
5	3,21 ± 0,26	-4,57 ± 0,15
10	4,63 ± 0,53	-7,18 ± 0,12

Przebadano również właściwości przeciwnadkwasotwórcze kwasu galusowego, przeciwutleniacza z grupy kwasów fenolowych (Salcedo i in. 2014) oraz hydrolizatów zeiny i ekstraktu z szałwii (Li i in. 2017). W pierwszym przypadku materiałem badawczym były duże jednowarstwowe liposomy, które otrzymano przy użyciu lipidu DMPC. Do pomiaru potencjału elektrokinetycznego dobrano temperaturę $22 \pm 2^\circ\text{C}$ i pH mieszczące się w zakresie 4 – 4,5. Stężenie lipidu w liposomach było stałe i wynosiło $33 \mu\text{M}$, natomiast stężenie kwasu galusowego zmieniano od 0 do $0,83 \mu\text{M}$. Oprócz pomiarów potencjału dzeta przeprowadzono spektrofotometryczny eksperyment, który pozwolił na określenie reaktywności kwasu galusowego z modelowym wolnym kationorodnikiem ABTS⁺. Potencjał elektrokinetyczny liposomów z DMPC bez dodatku kwasu galusowego był ujemny i wynosił około -20 mV , a dodatek kwasu sprzyjał występowaniu jeszcze bardziej ujemnego potencjału, co jest zgodne z efektem obserwowanym wcześniej. W przypadku drugim małe jednowarstwowe układy liposomalne tworzono z lecytyny sojowej i poddawano następnie pomiarom potencjału elektrokinetycznego w temperaturze 22°C przy różnych warunkach stresu oksydacyjnego. Przebadano:

- A. próbkę kontrolną (liposomy bez stresu oksydacyjnego),
- B. liposomy utleniane,
- C. liposomy utleniane w obecności ekstraktu z szałwii,
- D. liposomy utleniane w obecności hydrolizatów zeiny,
- E. liposomy utleniane w obecności mieszaniny ekstraktu z szałwii i hydrolizatów zeiny.

Najwyższą wartością absolutną potencjału dzeta charakteryzowała się próbka kontrolna, najniższą zaś próbka utleniana bez dodatku substancji przeciwutleniających. Oznacza to, iż utlenianie liposomów z pewnością prowadzi do zmniejszenia ich stabilności. Obecność substancji o właściwościach przeciwutleniających chroni zaś liposomy przed degeneracją, co objawia się mniejszymi zmianami potencjału elektrokinetycznego w stosunku do wartości wyjściowej, przy czym wpływ hydrolizatów zeiny i ekstraktu z szałwii okazał się najefektywniejszy, gdy zostały wykorzystane łącznie.

Innym zastosowaniem badań potencjału elektrokinetycznego liposomów jest analiza przebiegu reakcji enzymatycznych z udziałem lipidu, który tworzy dwuwarstwowy pęcherzyk. Przykładowo, potencjał dzeta liposomów utworzonych z DPPC oraz 1,2-dioleilo-sn-glicero-3-fosfocholiny (DOPC) mierzono w obecności fosfolipazy C (Chibowski i Szcześ 2016). Fosfolipaza C to enzym, który katalizuje hydrolizę wiązania estrowego w fosfatydylocholinie. Doświadczenie prowadzono w dwóch temperaturach: 20°C i 37°C oraz w dwóch elektrolitach: 1 mM NaCl o pH równym 6,2 i w buforze fosforanowym o pH równym 8,1. W kontekście tego eksperymentu okazało się, że potencjał dzeta nie jest zbyt wrażliwy na zmiany przebiegające podczas katalizowanej przez fosfolipazę C reakcji hydrolizy utworzonych liposomów – zwłaszcza w przypadku pomiarów z wykorzystaniem buforu fosforanowego. Udało się jednak zauważyć różnice we właściwościach samych liposomów, które różniąc się stopniem nasycenia lipidu (lipid DPPC jest zbudowany z dwóch w pełni nasyconych łańcuchów kwasów tłuszczowych, lipid DOPC w swojej strukturze posiada dwa wiązania nienasycone), ulegały hydrolizie w innym tempie, liposomy z DPPC wolniej, a te utworzone z DOPC szybciej. Potwierdzono tym samym, iż liposomy utworzone z DOPC są hydrolizowane łatwiej.

Ze względu na zdolność liposomów do zamykania i transportu w swoim wnętrzu różnorodnych substancji aktywnych biologicznie prowadzone są nieraz modyfikacje ich powierzchni, mające na celu poprawę wybranych cech. Przykładem substancji biologicznie aktywnej jest kurkumina. Jest to substancja powszechnie znana, charakteryzująca się licznymi korzystnymi dla zdrowia człowieka właściwościami: zmniejsza stres oksydacyjny, łagodzi stany zapalne, a nawet przypuszcza się, że spowalnia rozwój chorób nowotworowych. Jest ona jednak słabo przyswajalna przez ludzki organizm. Sytuacja poprawia się, gdy występuje w formie liposomalnej – wówczas zyskuje na biodostępności. Niestety, kurkumina w dużej mierze wycieka z błon lipidowych (Barry i in. 2009). Efekt ten można zredukować właśnie dodatkową modyfikacją powierzchniową liposomów. Podjęto na przykład próby ulepszenia liposomów zawierających kurkuminę poprzez pokrycie gumą guar oraz jej formą kationową, gdzie jedną z wykorzystanych technik badawczych był pomiar potencjału elektrokinetycznego przygotowanych układów liposomalnych (Pu i in. 2018).

3. Podsumowanie

Niniejsza praca stanowi potwierdzenie, iż potencjał elektrokinetyczny jest istotnym parametrem pomocnym przy określaniu właściwości fizykochemicznych błon liposomalnych. Te natomiast są kluczowe przy rozważaniach na temat ich aspektów aplikacyjnych. Największą użyteczność potencjału elektrokinetycznego można dostrzec w badaniach stabilnościowych pęcherzyków lipidowych, które zresztą pojawiają się w literaturze najczęściej, a dotyczą szeregu substancji – różnorodnych lipidów, które stanowią szkielet zewnętrzny liposomu, przeciwutleniaczy, których wbudowanie w dwuwarstwę lipidową przyczynia się do poprawy funkcjonowania analizowanego układu czy też białek, biorących udział w enzymatycznych reakcjach lipidów. Od momentu odkrycia w drugiej połowie XX wieku, liposomy zdążyły zrewolucjonizować nie tylko świat nauki, ale również przemysł. Zwłaszcza kosmetyczny i farmaceutyczny. Wszystko, dzięki swoim szlagierowym cechom – biokompatybilności, biodegradowalności i nietoksyczności. Wymienione wyżej właściwości połączone z przystępnymi, nieskomplikowanymi metodami ich analizy (takimi jak pomiary potencjału elektrokinetycznego) zachęcają do prowadzenia dalszych badań i projektowania nowych ścieżek zastosowań liposomów.

Podziękowanie

Serdeczne podziękowania kieruję w stronę Fundacji na rzecz Nauki Polskiej finansującej projekt TEAM/2016-3/21.

4. Literatura

Adachi Y (1995) Dynamic aspects of coagulation and flocculation. *Advances in Colloid and Interface Science* 56: 1-31.

- Akbarzadeh A, Rezaei-Sadabady R, Davaran S i in. (2013) Liposome: classification, preparation, and applications. *Nanoscale Research Letters* 8 (102): 1-9.
- Barry J, Fritz M, Brender JR i in. (2009) Determining the effects of lipophilic drugs on membrane structure by solid-state NMR spectroscopy: the case of the antioxidant curcumin. *Journal of the American Chemical Society* 131 (12): 4490-4498.
- Bhattacharjee S (2016) DLS and zeta potential - what they are and what they are not? *Journal of Controlled Release* 235: 337-351.
- Chibowski E, Szcześ A (2016) Zeta potential and surface charge of DPPC and DOPC liposomes in the presence of PLC enzyme. *Adsorption* 22: 755-765.
- Jovanović AA, Balanc BD, Ota A i in. (2018) Comparative effects of cholesterol and β -sitosterol on the liposome membrane characteristics. *European Journal of Lipid Science and Technology* 120 (1800039): 1-11.
- Kafle A, Akamatsu M, Bhadani A i in. (2018) Effects of β -sitosteryl sulfate on the properties of DPPC liposomes. *Journal of Oleo Science* 67 (12): 1511-1519.
- Kaszuba M, Corbett J, Watson FM i in. (2010) High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. *Philosophical Transactions of The Royal Society A* 368: 4439-4451.
- Lasic DD (1998) Novel applications of liposomes. *Trends in Biotechnology* 16 (7): 307-321.
- Li Y, Liu H, Han Q i in. (2017) Cooperative antioxidative effects of zein hydrolysates with sage (*Salvia officinalis*) extract in a liposome system. *Food Chemistry* 222: 74-83.
- Morini MA, Sierra MB, Pedroni VI i in. (2015) Influence of temperature, anions and size distribution on the zeta potential of DMPC, DPPC and DMPE lipid vesicles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 131: 54-58.
- Otto F, Brezesinski G, Van Hoogevest P i in. (2018) Physicochemical characterization of natural phospholipid excipients with varying PC content. *Colloids and Surfaces A* 558: 291-296.
- Pu C, Tang W, Li X i in. (2019) Stability enhancement efficiency of surface decoration on curcumin-loaded liposomes: Comparison of guar gum and its cationic counterpart. *Food Hydrocolloids* 87: 29-37.
- Salcedo CL, Frías MA, Cutro AC i in. (2014) Antiradical activity of gallic acid included in lipid interphases. *Biochimica et Biophysica Acta* 1838: 2656-2661.
- Tan C, Xia S, Xue J i in. (2013) Liposomes as vehicles for lutein: preparation, stability, liposomal membrane dynamics, and structure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61: 8175-8184.

12. Rozpoznanie molekularne jonów obojnaczych przez receptory oparte o etery koronowe

Molecular recognition of zwitterions by receptors based on crown ethers

Walczak Wojciech, Zakrzewski Maciej

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Opiekun naukowy: dr hab. Piotr Piątek

Wojciech Walczak: wwalczak@chem.uw.edu.pl

Słowa kluczowe: chemia supramolekularna, rozpoznanie molekularne, chemia organiczna

Streszczenie

Wiele związków biologicznie czynnych, w środowisku wodnym, występuje w formie jonów obojnaczych. Zwitterjony takie jak kwas γ -aminomasłowy (GABA), tauryna czy kwas glutaminowy odgrywają ważną rolę jako neurotransmitery. Do tej pory otrzymano niewiele receptorów molekularnych zdolnych do kompleksowania zwitterjonów w polarnym środowisku wodnym. Spowodowane jest to silną solwatacją jonów obojnaczych oraz trudnością w zaplanowaniu receptora, zawierającego w swojej strukturze zarówno grupę wiążącą dodatkowo naładowaną grupę amoniową, jak i ugrupowanie wiążące ujemnie naładowaną część gościa. W niniejszej pracy przedstawiono najnowsze przykłady receptorów molekularnych, opartych o etery koronowe, zdolnych do rozpoznania molekularnego jonów obojnaczych w silnie polarnych rozpuszczalnikach wodno-organicznych.

1. Wstęp

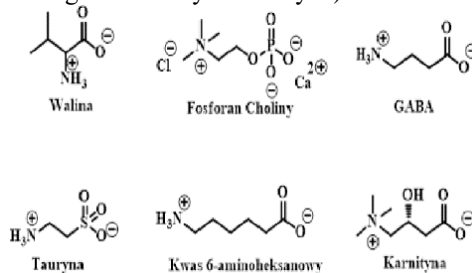
Koncepcja rozpoznania molekularnego zajmuje szczególne miejsce w chemii supramolekularnej, określanej przez jej współtwórcę Jean-Marie Lehna jako chemia wykraczająca poza molekułę. W procesie rozpoznania molekularnego jedna z substancji (zwana gospodarzem) oddziałuje z cząsteczką innej substancji (zwaną gościem) tworząc kompleks. Oddziaływania gość-gospodarz mają charakter niekowalencyjny, co umożliwia utworzenie i rozpad kompleksu. Dla badaczy jest to o tyle interesujące, że taki model interakcji występuje we wszystkich strukturach biologicznych budujących i regulujących pracę organizmu, takich jak: białka, kwasy nukleinowe czy przekaźniki nerwowe. Obiektem zainteresowań chemii supramolekularnej jest badanie receptorów mających zdolność do kompleksowania kationów metali alkalicznych, a ostatnio również anionów. Dużo mniejszym zainteresowaniem cieszą się jony obojnacze, a jony tego typu, takie jak kwas γ -aminomasłowy (GABA), kwas glutaminowy czy tauryna odgrywają ważną rolę w przekazywaniu sygnałów nerwowych. Tak więc, synteza i badania kompleksotwórcze receptorów molekularnych zdolnych do wiązania zwitterjonów, jest bardzo ciekawym lecz trudnym zadaniem badawczym. Główna trudność polega na zapewnieniu jednoczesnego kompleksowania dwóch przeciwnie naładowanych części zwitterjonu. Dodatkowo jony obojnacze nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, tak więc proces rozpoznania molekularnego musi przebiegać w środowisku wodnym. W związku z tym receptor jonów obojnaczych musi zawierać w swojej strukturze zarówno domenę wiążącą część kationową, jak i ugrupowanie wiążące anionową część gościa. Dodatkowym wyzwaniem pozostaje stworzenie receptora rozpuszczalnego w roztworze wodnym lub wodno-organicznym.

2. Opis zagadnienia

Rozpoznanie molekularne w środowisku wodnym jest coraz bardziej rozwijaną dziedziną chemii supramolekularnej, ponieważ badanie oddziaływań niekowalencyjnych takich jak wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne, efekt hydrofobowy, oddziaływania π - π , czy siły van der Waalsa w środowisku wodnym, jest niezbędne do lepszego zrozumienia i kontrolowania podobnych

procesów zachodzących w naturze (Oshovsky i in. 2007). Ponadto woda jest tanim, szeroko dostępnym i nietoksycznym, przyjaznym dla środowiska rozpuszczalnikiem. Ze względu na swoje niezwykle właściwości woda zapewnia wiele możliwości, ale równocześnie stanowi ogromne wyzwanie, z którym badacze do dzisiaj nie mogą sobie poradzić.

Cząsteczki wody tworzą dynamiczną sieć wiązań wodorowych, powodując silne przyciąganie pomiędzy sąsiadującymi molekułami (Ludwig 2001). Silnie polarne związki umieszczone w roztworze wodnym, są otaczane - solwatowane przez cząsteczki wody, co z kolei wpływa na ich właściwości. Z drugiej strony, związki niepolarne wykazują duże wzajemne powinowactwo, co prowadzi do tworzenia agregatów. Odpowiedzialne za to zjawisko to tak zwany efekt hydrofobowy, który składa się z dwóch energetycznych składowych: entalpii i entropii. Entalpowy efekt hydrofobowy wynika ze stabilizacji cząsteczek wody, które są przenoszone z hydrofobowej wnęki gospodarza na zewnątrz kompleksu gość-gospodarz. Entropowy efekt hydrofobowy wynika z faktu, że w roztworze z dwóch cząsteczek - gościa i gospodarza powstaje jedna cząsteczka, czyli kompleks. Łączenie hydrofobowych części gospodarza z gościem w polarnym środowisku, może więc skutkować zmniejszeniem całkowitej energii układu. Obecnie kładzie się duży nacisk na wykorzystanie efektu hydrofobowego, jako głównej siły odpowiedzialnej za efektywne tworzenie kompleksów gość-gospodarz w środowisku wodnym. Najczęściej prowadzone są badania nad kompleksowaniem anionów, kationów lub par jonowych przez receptory molekularne. W przyrodzie można spotkać jeszcze jedną bardzo interesującą grupę związków obdarzonych ładunkami, a mianowicie jony obojnacze. Charakteryzują się one obecnością dwóch grup funkcyjnych oddzielonych krótkim łańcuchem węglowym, które w odpowiednim pH przechodzą w formę zjonizowaną o przeciwnych ładunkach (Rys. 1). Jony obojnacze pełnią wiele funkcji w przyrodzie, między innymi jako elementy budulcowe (aminokwasy) czy neuroprzekaźniki (kwas γ -aminomasłowy (GABA), kwas glutaminowy lub tauryna).



Rys. 1. Przykładowe struktury jonów obojnych.

Do tej pory otrzymano niewiele receptorów molekularnych zdolnych do kompleksowania zwitterjonów w polarnym środowisku wodnym. Spowodowane jest to silną solwatacją jonów obojnych oraz trudnością w zaplanowaniu receptora, zawierającego w swojej strukturze zarówno grupę wiążącą dodatnio naładowaną grupę, jak i ugrupowanie wiążące ujemnie naładowaną część gościa. W poniższej pracy przedstawię tylko przykłady receptorów zawierające w swojej strukturze etery koronowe oraz grupę guanidyniową, co umożliwia jednoczesne kompleksowanie zarówno części dodatnio, jak i ujemnie naładowanej jonów obojnych. Warto wspomnieć, że istnieją inne receptory zwitterjonów najczęściej aminokwasów, jednak kompleksują one tylko jedną część gościa, najczęściej anionową. W takich przypadkach grupa aminowa zabezpieczona jest grupą ochronną, na przykład tert-butoksykarbonylową (Boc).

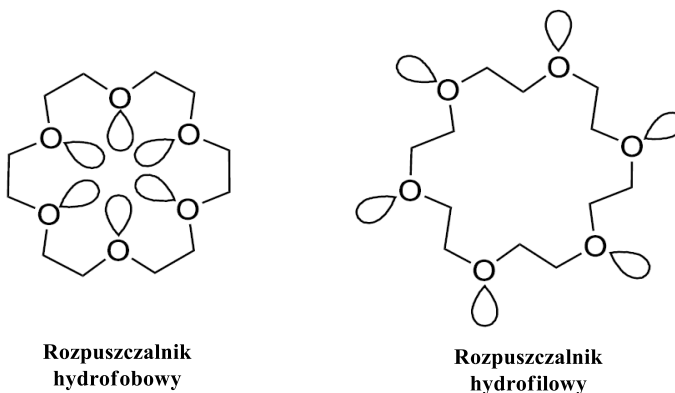
3. Przegląd literatury

Etery koronowe są to związki, które oprócz kationów metali alkalicznych stosunkowo dobrze wiążą pierwszorzędowy kation amoniowy, obecny w większości jonów obojnych (Miller i in. 1989). Bardzo ważna jest jednak wielkość eteru. Największe powinowactwo do kationu amoniowego wykazuje 18-korona-6 (Tab. 1). Dodatkowo etery koronowe rozpuszczają się zarówno w polarnych, jak i niepolarnych rozpuszczalnikach. Jednak w zależności od środowiska zmienia się

dostępność wolnych par elektronowych heteroatomów. W rozpuszczalnikach polarnych wolne pary elektronowe skierowane są na zewnątrz, natomiast w niepolarnych do wewnątrz luki molekularnej (Pedersen i in. 1972). Warto zwrócić uwagę na drastyczne zmniejszenie wartości stałej trwałości kompleksu 18-korony-6 z jonem benzylo-amoniowym przy zmianie rozpuszczalnika z metanolu na wodę. Świadczy to dobitnie o trudności w kompleksowaniu jonów w środowisku wodnym.

Tab. 1. Porównanie stałych trwałości eterów koronowych z chlorkiem benzylo-amoniowym.

Eter Koronowy	Rozpuszczalnik	logK _a [M ⁻¹]
12-korona-4	Metanol	0,8
15-korona-5	Metanol	2,74
18-korona-6	Metanol	4,43
18-korona-6	Woda	1,44
18-korona-6	DMSO	1,34



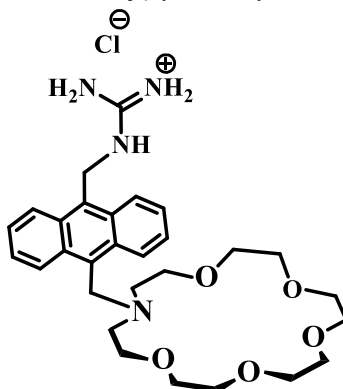
Rys. 2. Konformacje 18-korony-6 w zależności od środowiska.

Pochodne eterów koronowych - azakorony, w których oprócz atomów tlenu znajdują się atomy azotu, również wykazują powinowactwo do jonów amoniowych (Lehn 1980). W przypadku triaza 18-korony-6 zamiana trzech heteroatomów powoduje większą selektywność względem kationu amoniowego, niż dla kationu potasu. Odwrotną selektywność wykazuje wyjściowa 18-korona-6 (Tab. 2). Obecność atomów azotu stwarza dodatkowe możliwości do dalszej funkcjonalizacji eteru koronowego. Poprzez alkirowanie azotu, można wprowadzić dodatkowe ugrupowania, odpowiedzialne za wzmocnienie kompleksowania kationu lub zupełnie inne grupy wiążące, na przykład anion. Takie połączenie dwóch domen wiążących w bliskiej odległości stanowi doskonałą platformę do stworzenia receptorów jonów obojnaczych.

Tab. 2. Porównanie stałych trwałości eterów koronowych z różnymi gośćmi (MeOH/H₂O 9:1).

Eter Koronowy	K _a [M ⁻¹]				
	Na ⁺	K ⁺	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ CH ₂ NH ₃ ⁺	PhCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺
18-korona-6	3 200	1,7×10 ⁵	2 100	1 600	1 500
diaza 18-korona-6	1 200	12 500	2 200	1 500	2 000
triaz 18-korona-6	1 300	6000	65 000	31 000	50 000

W 1996 roku de Silva i współpracownicy otrzymali chemosensor (Rys. 3), wykrywający kwas γ -aminomasłowy (GABA) (de Silva i in. 1996). Ten jon obojnaczy pełni funkcję głównego neuroprzekaźnika o działaniu hamującym w całym układzie nerwowym (Nicoll i in. 1990).



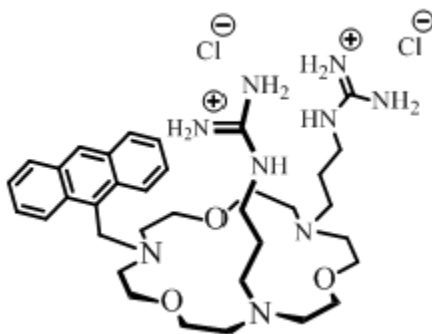
Rys. 3. Receptor molekularny opracowany przez grupę badawczą de Silvy.

Receptor składa się z monoaza-18-korony-6, jako części kompleksującej kation amoniowy oraz grupy guanidyniowej, która jest doskonałym ugrupowaniem wiążącym oksoaniony, takie jak karboksylany. Obie części połączono łącznikiem antracenyowym. Tak zaprojektowany receptor, pozwala na skorzystanie z mechanizmu PET (ang. Photoinduced Electron Transfer), ponieważ posiada układ receptorowy (eter koronowy z wolną parą elektronową na atomie azotu) i sygnałowy (fluorofor antracenyowy). W wolnym receptorze para elektronowa atomu azotu całkowicie wygasza proces PET. W wyniku wiązania gościa przez receptor, w którym uczestniczy para elektronowa atomu azotu, następuje odblokowanie procesu PET i wzrost fluorescencji (Da Silva i in. 2003). Główną zaletą tego mechanizmu jest prostota oraz wysoka czułość na obecność gościa. Stałe trwałości kompleksów zostały wyznaczone w mieszaninie rozpuszczalników MeOH/H₂O (3:2) w pH 9.5. Zastosowanie odpowiedniego pH jest konieczne do właściwego działania mechanizmu PET, ponieważ w pH=9.5 atom azotu jest zdeprotonowany, przez co może oddać wolną parę elektronową do pierścieni aromatycznych fluoroforu. Dodatkowo jony obojnacze występują w formie izoelektrycznej tylko w odpowiednim pH. Jak się okazało w tych warunkach stała trwałości kompleksu receptora (Rys.3) z GABA jest mała i wynosi 36 M⁻¹. Natomiast dłuższy o jeden atom węgla kwas 5-aminowalerianowy jest prawie trzy razy mocniej kompleksowany K_a=84 M⁻¹. Dla tych dwóch związków wykonano miareczkowania ¹H NMR w mieszaninie rozpuszczalników CDCl₃/CD₃OD (3:2), podczas którego obserwowano zmiany przesunięć chemicznych dla protonów β -metylenowych GABA, które przesunęły się w kierunku słabszego pola od δ =1.87 do δ =1.13. Niestety autorzy nie podali stałych trwałości uzyskanym w tych eksperymentach. Warto jednak podkreślić, że pomiary ¹H NMR były wykonywane w dużo mniej polarnym środowisku niezawierającym wody.

Rozwinięciem idei de Silvy jest praca z 2002 roku (Sasaki i in. 2002). Opisano w niej chemosensor (Rys. 4) zawierający triaza-18-koronę-6 jako część wiążącą kation amoniowy oraz dwa ugrupowania guanidyniowe, oddziałujące z ujemnie naładowaną częścią jonu obojnaczego. Znowu skorzystano z mechanizmu PET, stosując fluorofor antracenyowy. Badacze postanowili również sprawdzić, czy konieczna jest obecność dodatnio naładowanych grup guanidyniowych do prawidłowego kompleksowania GABA. W tym celu przeprowadzili badania z receptorem (Rys. 4), z zabezpieczonymi za pomocą grup ochronnych Boc, grupami guanidyniowymi.

Badania przeprowadzono w mieszaninie rozpuszczalników H₂O/MeOH (1:2) w pH=9.5. Jak się okazało, widma absorpcji obu receptorów nie wykazywały żadnych zmian pod wpływem dodawania gościa do roztworu, czy po zmianie pH. Jednakże, zaobserwowano wzrost intensywności fluorescencji. Receptor z zabezpieczonymi grupami guanidyniowymi wykazywał największy wzrost fluorescencji dla n-BuNH₃⁺ (pK_a=10,80), następnie dla lizyny (pK_a=10,53) i GABY (pK_a=10,40). Tak

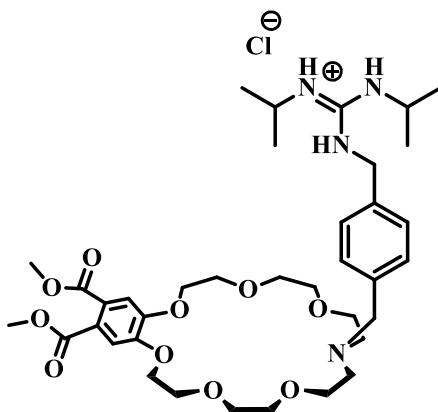
więc, wartości stałych trwałości korelują z pK_a tych związków. Natomiast receptor z dodatnio naładowanymi grupami guanidyniowymi wykazywał odwrotną zależność. Największy wzrost intensywności fluorescencji zaobserwowano dla GABA, odrobinę mniejszy dla lizyny, a najmniejszy dla $n\text{-BuNH}_3^+$. Delikatne różnicę pomiędzy GABA, a lizyną można wyjaśnić różnicą w długości łańcuchów głównych oraz poprzez oddziaływania steryczne. Grupa aminowa lizyny przeszkadza w kompleksowaniu anionu karboksylanowego przez grupy guanidyniowe. W przypadku $n\text{-BuNH}_3^+$ mniejszy wzrost fluorescencji wynika z braku grupy karboksylowej, przez co proces kompleksowania zachodzi tylko poprzez oddziaływania z eterem koronowym. Autorzy niestety nie podali stałych trwałości kompleksów, jednak przeprowadzone przez nich badania potwierdzają, że jednoczesne kompleksowanie kationu amoniowego i części anionowej zwitterjonu jest niezbędne do prawidłowego rozpoznania molekularnego przez receptor.



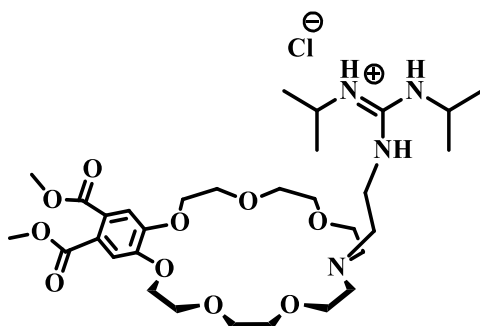
Rys. 4. Receptor molekularny opracowany przez grupę badawczą Sasakiiego.

W 2010 roku niemieccy badacze otrzymali szereg receptorów jonów obojnaczych (Spath i in. 2010). Tym razem zdecydowano się na użycie większego eteru koronowego monoaza-21-korony-7, zawierającej fluorofor. Poszczególne receptory różniły się grupą kompleksującą część anionową jonu obojnaczego oraz łącznikiem pomiędzy dwiema domenami. Najlepszy okazał się receptor A (Rys. 5) z grupą guanidyniową podstawioną dwoma podstawnikami izopropylowymi oraz łącznikiem benzylovym.

Tak skonstruowany receptor wiąże β -alaninę, GABA oraz kwas 6-aminokapronowy, który jest znanym środkiem przeciwwkrwotocznym. Badania prowadzone były w mieszaninie rozpuszczalników $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:9) w $\text{pH}=8.5$. Stałe trwałości kompleksów wyznaczono za pomocą miareczkowań UV-Vis.



Rys. 5. Receptor A.



Rys. 6. Receptor B.

Tab. 3. Stałe trwałości receptorów A i B z jonami obojnaczymi.

Jon Obojnaczy	K _a [M ⁻¹]		
	Rozpuszczalnik	Receptor A	Receptor B
β-alanina	H ₂ O/MeOH (1:9)	100	300
GABA	H ₂ O/MeOH (1:9)	500	200
Kwas 6-aminokapronowy	H ₂ O/MeOH (1:9)	400	<100

Jak widać w przedstawionej tabeli (Tab. 3) najmocniej kompleksowana jest GABA, krótsza o jeden atom węgla β-Alanina jest kompleksowana dużo słabiej. Dla porównania w receptorze B (Rys. 6) (różniącym się łącznikiem, który wpływa na odległość pomiędzy dwiema domenami wiążącymi) preferowanym gościem jest krótsza β-alanina. Im dłuższy jon obojnaczy, tym mniejsza stała trwałości kompleksu. Zmiana łącznika niesie ze sobą również inną bardzo ważną różnicę. Pierścień aromatyczny w receptorze A, dzięki wspomnianemu wcześniej efektowi hydrofobowemu, znacząco podwyższa stałe trwałości. Podobną rolę pełnią podstawniki izopropylowe w grupie guanidyniowej, które powodują "odsunięcie" cząsteczek wody z miejsca kompleksowania części anionowej gościa przez grupy guanidyniowe, co wpływa na lokalne zmniejszenie stałej dielektrycznej i w konsekwencji mocniejsze wiązanie gościa. Związek A jest do tej pory najlepszym receptorem kompleksującym jony obojnacze w środowisku wodnym, opartym na eterze koronowym i grupie guanidynowej. Należy jednak podkreślić, że wnioski przedstawione w pracy de Silvy uzyskano z widm UV-Vis, które z racji usytuowania chromofora, odzwierciedlają oddziaływania eteru koronowego z częścią kationową jonu obojnaczego.

4. Podsumowanie

Jak można zauważyć w powyższych przykładach, receptory oparte o etery koronowe są dobrymi receptorami, które kompleksują niezwykle ważne biologicznie jony obojnacze. Kluczowe jest użycie aza-eterów, co pozwala na modyfikacje cząsteczki, pozwalające na wprowadzenie dodatkowej grupy, która oddziałuje z częścią anionową gościa. Wszystkie przytoczone przykłady zawierają dodatkowo naładowaną grupę guanidyniową. Warto podkreślić, że większe stałe uzyskano dla podstawianych guanidyn, co wskazuje na kluczową rolę efektu hydrofobowego w silnie polarnych rozpuszczalnikach. Należy również pamiętać, że badania nad jonami obojnaczymi nie należą do najłatwiejszych. Trzeba mieć na uwadze, że dodatek buforu, utrzymującego stałe pH obniża stałe kompleksowania. W świetle przytoczonych przykładów, wyraźnie widać, że receptory molekularne skutecznie działające w środowisku wodnym, wciąż pozostają dużym wyzwaniem chemii supramolekularnej.

5. Literatura

De Silva AP, McCaughan B, McKinney BOF i in. (2003) Newer Optical-based Molecular Devices From Older Coordination Chemistry. Dalton Trans. 10: 1902-1913.

- De Silva AP, McVeigh C, Magire EM i in. (1996) Fluorescent Signalling of The Brain Neurotransmitter γ -aminobutyric Acid and Related Amino Acid Zwitterions. *Chem. Commun.* 0: 2191-2192.
- Lehn JM (1980) The [18]-N3O3 Aza-oxa Macrocyclic: a Selective Receptor Unit for Primary Ammonium Cations. *Tetrahedron Letters* 21: 1323-1326.
- Ludwig R (2001) Water. From Cluster to Bulk. *Angew. Chem.* 113: 1856–1876.
- Miller SR, Cleary P, Trafton JE. i in. (1989) Tribacchial Lariat Ethers, Based on 4,10,16-triaza-18-crown-6: an Apparent Limit to Sidearm Contributions in Lariat Ether Molecules. *J. Chem. Soc. Commun* 11: 608-610.
- Nicoll RA, Malenka RC, Kauer JA (1990) Functional Comparison of Neurotransmitter Receptor Subtypes in Mammalian Central Nervous System. *Physiol. Rev.* 70: 513-565.
- Oshovsky GV, Reinhoudt DN, Verboom W (2007) Supramolecular Chemistry in Water. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 2366-2393.
- Pedersen CJ, Frensdorff HK (1972) Macrocyclic Polyethers and Their Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11: 16–26.
- Sasaki S, Hashizume A, Citterio D i in. (2002) Fluororeceptor for Zwitterionic Form Amino Acids in Aqueous Methanol Solution. *Tetrahedron Letters* 43: 7243–7245.
- Spath A, Konig B (2010) Luminescent Lariat Aza-Crown Ether. *Tetrahedron* 66: 1859–1873.

13. Modyfikacja poli(chlorku winylu) napelniaczami grafenowymi- przegląd literatury

Modification of poly(vinyl chloride) with graphene fillers-literature review

Sławomir Wilczewski

Zakład Technologii Polimerów i Powłok Ochronnych, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy
Opiekun naukowy: dr hab. Jolanta Tomaszewska, prof. nadzw. UTP

Sławomir Wilczewski: slawomir.wilczewski@utp.edu.pl

Słowa Kluczowe: nanokompozyty polimerowe, PVC, tlenek grafenu, grafen

Streszczenie

Niniejsza praca przedstawia przegląd aktualnego stanu wiedzy w zakresie struktury oraz właściwości napełniaczy grafenowych tj. grafenu (GN) oraz tlenku grafenu (GO). Badania nad wykorzystaniem tych materiałów do modyfikacji tworzyw polimerowych są szeroko prezentowane w literaturze, jednak niewielka ilość publikacji dotyczy stosowania GN oraz GO do modyfikacji poli(chlorku winylu) (PVC).

Przegląd obejmuje głównie zagadnienia związane z wykorzystaniem grafenu jako nanonapełniacza nanokompozytów polimerowych na osnowie PVC. W publikacji uwzględniono metody wytwarzania nanokompozytów PVC/GN i PVC/GO oraz ich właściwości mechaniczne i termiczne.

1. Wstęp

Grafen jest nowym materiałem węglowym opisanym po raz pierwszy w 1962 roku przez Hansa-Petera Boehma. Jednak dopiero w 2004 roku Andre Geim i Konstantin Novoselev wyizolowali grafen z kawałka grafitu, za co otrzymali w 2010 roku nagrodę Nobla.

Obecnie wiadomo, że grafen zbudowany jest z pojedynczej warstwy atomów węgla ułożonych w heksagonalną sieć przypominającą plaster miodu o grubości jednego atomu. Posiada on wiele unikalnych właściwości, do których można zaliczyć wysoką wartość modułu Younga wynoszącą około 1TPa, wytrzymałość na rozciąganie około 130 GPa. Materiał ten posiada unikalne właściwości optyczne (grafen absorbuje jedynie 2,3 % światła białego) i ciepłe – jego przewodnictwo cieplne wynosi od 4840 do 5300 W m⁻¹ K⁻¹ a oporność elektryczna jest rzędu 10⁻³Ωcm. Niezwykłe właściwości grafenu sprawiają, że stanowi on intensywnie badany materiał, w szczególności w kierunku zastosowania do modyfikacji tworzyw polimerowych.

Poli(chlorek winylu) jest tworzywem termoplastycznym, który znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Stosowany jest do produkcji m.in. profili okiennych, rur, folii izolacyjnych, technicznych, spożywczych i biurowych, izolacji kabli, oraz wielu innych produktów użytkowych. Korzystne właściwości PVC, a zwłaszcza łatwość modyfikacji oraz duża dostępność i niski koszt sprawiają, że jest on atrakcyjnym materiałem do wytwarzania nanokompozytów z nanonapełniaczami węglowymi.

2. Opis zagadnienia

W 1959 roku Richard Feynman zaprezentował śmiałą ideę o kontrolowanych i zamierzonych działaniach na poziomie atomowym. Idea ta stała się podstawą do utworzenia nowej dziedziny nauki, jaką jest nanotechnologia. Podstawowym celem nanotechnologii jest wytwarzanie, charakterystyka oraz zastosowanie materiałów, których jeden z wymiarów jest mniejszy niż 100 nm. Nanomateriały, ze względu na swoje wymiary, wykazują unikalne właściwości nieosiągalne w skali makro oraz mikro wymiarowej. Nieustanny rozwój technologiczny oraz coraz większe możliwości instrumentalne przyczyniają się do ciągłego postępu w obszarze nanotechnologii. Interdyscyplinarny charakter

opisywanej dziedziny nauki oraz aktywność naukowa w jej obszarze sprawiają, że nanotechnologia jest nierozłączną składową technologii przyszłości.

Odkrycie w 1991 roku fulerenów i nanorurek węglowych oraz wyizolowanie grafenu z grafitu w 2004 roku spowodowało gwałtowny rozwój badań nad nanomateriałami węglowymi. Od niespełna 30 lat są one jednymi z intensywniej badanych materiałów, co zaowocowało wynalezieniem wielu metod ich wytwarzania oraz kierunków zastosowania. Mogą być one stosowane m.in. w chemii, medycynie, elektronice, mechanice oraz budownictwie.

Tworzywa polimerowe są materiałami o olbrzymim znaczeniu gospodarczym. Materiały te występują we wszystkich dziedzinach życia. Tak duży obszar ich zastosowania wynika z szerokiej możliwości modyfikacji ich właściwości, zarówno czynnikami chemicznymi jak i fizycznymi, do których zalicza się stosowanie napełniaczy.

Interesującym obszarem zastosowania nanonapełniaczy węglowych a w kontekście prezentowanej pracy, szczególnie grafenu i tlenku grafenu, jest ich wykorzystanie do wytwarzania nanokompozytów. Nanokompozyty, według definicji, są to materiały w których fazę rozproszoną stanowią napełniacze o wymiarach poniżej 100 nm. Nanokompozyty zazwyczaj charakteryzują się odmiennymi właściwościami, niż nanokompozyty konwencjonalne o takim samym składzie chemicznym i fazowym. Ze względu na rodzaj osnowy opisywane nanomateriały można podzielić na ceramiczne, metaliczne i polimerowe.

Badania nad nanokompozytami polimerowymi stanowią znaczną część doniesień naukowych w dziedzinie nanotechnologii. Modyfikowanie polimerów nanocząstkami powoduje nie tylko poprawę właściwości mechanicznych i barierowych, lecz również zwiększa stabilność termiczną i zmniejsza palność, ale także nadaje im nowych cechy jak np.: zwiększenie przewodnictwa elektrycznego i cieplnego oraz właściwości biostatycznych i bakterioobójczych. Ostateczne cechy wytworzonego nanokompozytu polimerowego są zależne od właściwości osnowy, rodzaju i ilości nanonapełniacza, jego postaci morfologicznej (ziarno, rurka, płatek), oraz metody wytwarzania.

3. Przegląd literatury

3.1 Struktura i właściwości grafenu oraz tlenku grafenu

Grafen jest materiałem dwuwymiarowym zbudowanym z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , ułożonych w heksagonalną sieć przypominającą plaster miodu. Jego powierzchnia właściwa wynosi $2360 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a grubość $0,334 \text{ nm}$. Płaska struktura romboedryczna grafenu jest wynikiem hybrydyzacji pomiędzy orbitalem s i dwoma orbitalami p . W jednowarstwowym grafenie trzy elektrony walencyjne ulegają hybrydyzacji sp^2 , tworząc wiązanie typu σ . Czwarty elektron znajdujący się na orbitalu $2p_z$, który jest prostopadły do płaszczyzny grafenowej, tworzy wiązania typu π . Ta charakterystyczna budowa ma odzwierciedlenie we właściwościach materiału (Tab. 1), wiązania σ wpływają na wytrzymałość mechaniczną grafenu a wiązania typu π odpowiadają za transport ładunków oraz oddziaływania pomiędzy warstwami grafenowymi (Ren i in. 2018; Jonik i in. 2016; Mohan i in. 2018; Lemme i in. 2014; Hass i in. 2008).

Tlenek grafenu jest materiałem zbudowanym z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 i sp^3 . Wiązania typu sp^2 powstają pomiędzy atomami węgla a grupą karbonylową lub karboksylową natomiast wiązania o hybrydyzacji sp^3 , powstają pomiędzy atomami węgla i grupą epoksydową lub hydroksylową. Grupy karbonylowe i karboksylowe powstają głównie na krawędziach płaszczyzny grafenowej, natomiast hydroksylowe i epoksydowe wewnątrz. Tlenek grafenu jest zazwyczaj produktem utleniania grafenu lub eksfoliacji tlenku grafitu. W porównaniu do czystego grafenu, GO posiada grupy funkcyjne zawierające tlen co wpływa na jego właściwości. (Lee i in. 2008; Galpaya i in. 2012; Allen i in. 2010).

W tabeli 1 zestawiono wybrane właściwości grafenu.

3.2 Poli(chlorek winylu)

Poli(chlorek winylu) $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ jest pierwszym syntetycznym termoplastem wytwarzanym na skalę przemysłową. Obecnie na świecie produkuje się około 60 mln ton rocznie tego polimeru (<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/pvc/>; Piszczek i in. 2015). W celu przetwarzania na gotowe produkty, popolimeryzacyjny proszek PVC miesza się

z różnymi dodatkami, takimi jak: stabilizatory, plastyfikatory, modyfikatory udarnośći, napelniacze i in. Zasadniczo wytwarzane są dwa rodzaje wyrobów z PVC tj. twarde (z małą ilością plastyfikatorów) oraz miękkie, a ich właściwości zależą od rodzaju i ilości zastosowanych dodatków. Twardy poli(chlorek winylu) jest odporny na korozję, oleje, chemikalia i czynniki atmosferyczne. Jest stosunkowo łatwo przetwarzalny, dobrze się barwi oraz drukuje. Materiał ten jest samogasnący i posiada doskonale właściwości izolacyjne (Obłój-Muzaj i in. 1997).

Tab.1 Właściwości grafenu.

WŁAŚCIWOŚĆ	WARTOŚĆ
Przepuszczalność światła	97,7%
Ruchliwość elektronów	200000 cm ² Vs ⁻¹
Oporność elektryczna	10 ⁻⁸ Ω*m
Przewodnictwo cieplne	~5000 W m ⁻¹ K ⁻¹
Moduł Younga	1 TPa
Wytrzymałość na rozciąganie	130 GPa
Powierzchnia właściwa	2360 m ² g ⁻¹

3.3 Otrzymywanie nanokompozytów poli(chloroku winylu) z GN i GO

Nanokompozyty polimerowe otrzymuje się według trzech głównych metod: Jedną z nich jest mieszanie bezpośrednie, które polega na wprowadzeniu nanonapelniacza do uplastycznionego polimeru i mechanicznym ujednorodnieniu mieszaniny konwencjonalnymi technikami przetwórczymi np. metoda wytłaczania lub walcowania. Kolejną metoda wytwarzania nanokompozytów polimerowych jest metoda polimeryzacji in situ. W procesie polimeryzacji in situ napelniaz mieszka się z monomerem lub jego roztworem a następnie przeprowadza polimeryzację. Inną metodą wytwarzania niewielkiej ilości nanokompozytów jest metoda rozpuszczalnikowa, która przebiega w dwóch etapach; w pierwszym nanonapelniaz mieszka się z roztworem polimeru rozpuszczonym w odpowiednim rozpuszczalniku przy użyciu ultradźwięków, a w drugim etapie następuje odparowanie rozpuszczalnika i suszenie próbki (Kurzydłowski, Lewandowska 2010).

Opisane w literaturze sposoby otrzymywania kompozytów poli(chloroku winylu) z napelniazami grafenowymi opierają się głównie na metodzie rozpuszczalnikowej. Najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem PVC jest tetrahydrofuran (THF) a nanokompozyty mają postać cienkich folii lub włókien (Desmukh i in. 2013; Desmukh, Joshi 2014; Mudassir, Moonyong 2014; Mudassir i in. 2015; Hu i in. 2014; Joshi, Deshmukh 2014; Nawaz i in. 2016; Vadukumpully i in. 2011) Zupełnie inne podejście do otrzymywania nanokompozytów PVC/GN prezentuje grupa badawcza profesora Han Wanga, która stosuje metodę mieszania bezpośredniego lub połączenie polimeryzacji in situ z mieszaniem bezpośrednim. Wybrane metody otrzymywania nanokompozytów metodą rozpuszczalnikową przedstawiono w (Tab. 2), natomiast w (Tab. 3) przedstawiono metody otrzymywania opisywanych materiałów zaproponowane przez grupę badawczą profesora Han Wanga.

3.4 Właściwości mechaniczne i termomechaniczne nanokompozytów poli(chloroku winylu) z GN i GO

Badania mechaniczne przy statycznym rozciąganiu (Tab.4) wykazały, że nanokompozyty poli(chloroku winylu) z grafenem oraz tlenkiem grafenu mają wyższą wartość modułu Younga niż niemodyfikowany PVC. Opisywane materiały charakteryzują się również wyższą wartością wytrzymałości na rozciąganie, która zależy od zawartości napelniacza w nanokompozycie. Zwykle mała zawartość grafenu nieznacznie poprawia wytrzymałość na rozciąganie, której wartość zwiększa się ze wzrostem stężenia nanonapelniacza osiągając znaczną poprawę przy określonym stężeniu. Wartość ta zależy od metody wytwarzania nanokompozytu oraz rodzaju zastosowanych materiałów. Dalsze zwiększanie stężenia grafenu powoduje nieznaczny wzrost wytrzymałości lub nawet jej pogorszenie.(Desmukh, Joshi 2014; Nawaz i in. 2016; Vadukumpully i in. 2011; Wang i in. 2014; Wang, Xie, Fang i in. 2015; Wang i in. 2017). Autorzy cytowanych publikacji tłumaczą taki efekt

dobrą dyspersją oraz małym stopniem aglomeracji zastosowanych napełniaczy. Poprawa właściwości mechanicznych wynika też bezpośrednio z oddziaływań międzyfazowych PVC z GN lub GO, które ograniczają ruchliwość segmentów łańcucha polimerowego, co potwierdzają wyniki analizy termicznej dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA). Przyczyną pogorszenia właściwości mechanicznych przy wyższych stężeniach napełniacza jest prawdopodobnie wzrost defektów struktury, wynikających ze zwiększenia stopnia agregacji nanocząstek.

Właściwości mechaniczne nanokompozytów PVC/GN są ściśle związane z parametrami wytwarzania oraz stopniem oddziaływania między fazowego napełniacza i osnowy. Świadczą o tym odmienne wyniki właściwości mechanicznych materiałów wytworzonych z plastyfikowanym PVC (Tab. 4).

Badania DMTA nanokompozytów wykazały ponadto, że nanokompozyty PVC/GN mają wyższy moduł zachowawczy zarówno w stanie szklistym jak i lepkosprężystym (Mudassir, Moonyong 2014; Vadukumpully i in. 2011; Wang i in. 2015; Wang, Xie, Fang i in. 2015; Wang i in. 2017). Obserwowany efekt świadczy o wzroście sztywności łańcuchów polimerowych w nanokompozytach. Moduł stratności opisywanych materiałów jest również większy a maksymalne rozproszenie energii następuje w temperaturze zeszklenia (T_g) (Tab.4), która zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości napełniacza. Jednak wartości modułu stratności zależą znacząco od materiałów zastosowanych do produkcji nanokompozytów oraz oddziaływań międzyfazowych.

Badania temperatury zeszklenia metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) również potwierdzają wzrost T_g nanokompozytów w porównaniu do poli(chlorku winylu) bez dodatku napełniacza (Mudassir i in. 2015; Hu i in. 2014; Vadukumpully i in. 2011).

3.5 Stabilność termiczna nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem i tlenkiem grafenu

Analiza termiczna metodą TGA wskazuje na wyższą stabilność termiczną nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem i tlenkiem grafenu w porównaniu do niemodyfikowanego PVC (Desmukh, Joshi 2014; Mudassir i in. 2015; Wang i in. 2017) Rozkład nanokompozytów, podobnie jak PVC, zachodzi w dwóch etapach. Pierwszy z nich związany jest z odchlorowodorowaniem PVC i zachodzi w zależności od zastosowanych materiałów w temperaturze między 200-300 °C (Desmukh, Joshi 2014) lub 260-360 °C (Mudassir i in. 2015), w przypadku nanokompozytów z tlenkiem grafenu dodatkowo z degradacją grup funkcyjnych zawierających tlen (Desmukh, Joshi 2014). Drugi etap rozkładu związany jest natomiast z dalszą degradacją łańcucha polimerowego i rozpadem wiązań węglowych (Desmukh, Joshi 2014; Mudassir i in. 2015; Wang i in. 2017). W przypadku nanokompozytów wytwarzanych metodą rozpuszczalnikową można zaobserwować dodatkowy ubytek masy w temp. do 100 °C, który związany jest jednak z odparowaniem pozostałości rozpuszczalnika a nie degradacją nanokompozytu (Desmukh, Joshi 2014).

Stabilność termiczna nanokompozytów PVC/GN, podobnie jak właściwości mechaniczne, jest ściśle powiązana z oddziaływaniami międzyfazowymi zachodzącymi między napełniaczem a osnową. Świadczyć o tym może obniżenie stabilności termicznej nanokompozytów w porównaniu z PVC w pracach (Vadukumpully i in. 2011; Wang, Xie, Fang i in. 2015).

Tab.2. Otrzymywanie nanokompozytów poli(chlorku winylu) z GO i GN metodą rozpuszczalnikową.

PVC	NAPEŁNIACZ	OPIS METODY	ŹRÓDŁO
PVC Technovinyl Polymers Ltd., Mumbai, Indie, gęstość 1,38 g*cm ³	Tlenek grafenu otrzymany metodą Hummersa z naturalnego grafitu	Poli(chlorek winylu) rozpuszczono w THF. W kolejnym etapie GO dyspergowano w rozpuszczalniku przez 30 min wykorzystując ultradźwięki, następnie w trakcie mieszania dodano roztwór polimeru. Tak przygotowaną mieszaninę dyspergowano jeszcze przez 60 min. Gotowe dyspersje napełniacza w roztworze PVC wylano na szalki Petriego. THF odparowywano w	(Desmukh i in. 2013; Desmukh, Joshi 2014; Joshi, Deshmukh 2014)

PVC	NAPELNIACZ	OPIS METODY	ŹRÓDŁO
		temp. 60 °C w czasie 12 godzin. Otrzymano nanokompozyty w postaci cienkich folii.	
PVC o średnio liczbowej masie cząsteczkowej Mn~ 1020	Grafen, grubość~ 8 nm, średnia długość ~ 500 nm	Jako rozpuszczalnik PVC zastosowano THF, dyspersję napelniacza w roztworze polimeru otrzymano przy pomocy mieszania składników w temp. pokojowej w czasie 24 godzin i sporadycznego wytrząsania w łaźni ultradźwiękowej w czasie 5 min. Mieszaninę wylewano na szklane tafle i odparowywano w temp. otoczenia. Nanokompozyt miał postać folii.	(Mudassir, Moonyong 2014)
PVC o średnio liczbowej masie cząsteczkowej Mn~ 1020	Grafen, grubość ~ 8nm, średnia długość ~ 500nm	Jako rozpuszczalnik PVC zastosowano THF, dyspersję napelniacza w roztworze polimeru wytworzono za pomocą mieszania składników w temp. pokojowej w czasie 24 godzin i sporadycznego wytrząsania w łaźni ultradźwiękowej w czasie 5 min. Gotową mieszaninę GN w roztworze PVC wylano do wody destylowanej energicznie mieszając. Otrzymano nanokompozyt w postaci włókien, które następnie przemyto wodą destylowaną i nadmiarem metanolu. Gotowe włókna suszono w temp. 60 °C przez 24 godziny.	(Mudassir i in. 2015)

Tab.3. Otrzymywanie nanokompozytów poli(chlorku winylu) z GO i GN metodą mieszania bezpośredniego.

PVC	NAPELNIACZ	OPIS METODY	ŹRÓDŁO
PVC typ SG-5, Liczba K 67, Sichuan Jinlu Group Co., Ltd. Chiny	Grafen, grubość 1-5 nm, mniej niż 10 warstw grafenowych	Nanokompozyty otrzymano metodą mieszania bezpośredniego. W pierwszym etapie PVC, GN, stabilizatory oraz smary zmieszano używając miksera wysokoobrotowego. Następnie tak przygotowane mieszanki stopiono w reometrze obrotowym w temp. 165 °C, z prędkością 60 obr*min ⁻¹ w czasie 5 min. Stopione mieszanki walcowano z prędkością 24 obr*min ⁻¹ w temp. 170 °C, otrzymując cienkie arkusze. Które w końcowym etapie sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej na próbki o grubości 2 mm. W temp. 165 °C, pod ciśnieniem 15 MPa w czasie 10 min.	(Wang I in. 2014; Wang, Xie, Yang I in. 2017)

PVC	NAPEŁNIACZ	OPIS METODY	ŹRÓDŁO
PVC otrzymany metodą polimeryzacji suspensyjnej	Grafen, grubość 1-5 nm, mniej niż 10 warstw grafenowych	W pierwszym etapie otrzymywania nanokompozytów przeprowadzono polimeryzację in situ chlorku winylu. W tym celu grafen wraz z dodatkiem stabilizatorów suspensji w postaci poli (alkoholu winylowego) (PVA) oraz hydroksypropylocelulozy dyspergowano przez 60 min w środowisku wodnym wykorzystując ultradźwięki. Następnie mieszaninę przeniesiono do autoklawu dodając stabilizatory pH (częściowo zhydrolizowany PVA oraz NH_4CO_3) i podgrzano do temp. 57 °C. W kolejnym kroku do wyżej opisanej mieszaniny wkroplono monomer chlorku winylu oraz inicjator polimeryzacji w postaci mieszaniny nadtlenodiwęglanu dietyloheksylu EHP oraz peroksyneodekanianu kumylowego CNP. Polimeryzację prowadzono przez 4 godziny. Nanokompozyt w postaci ziaren suszono przez 48 godzin w temp. 60 °C w suszarce próżniowej. W drugim etapie nanokompozyt zmieszano ze stabilizatorami oraz środkami smarującymi i przetworzono na płytki.	(Wang i in. 2017)

Tab.4. Właściwości mechaniczne nanokompozytów poli(chlorku winylu) z GO i GN.

Materialy/ Źródło	GO, GN %	Wyt. Na rozcią- ganie MPa	Moduł Yo- unga MPa	Wyd- łużenie %	Tan δ	Tg DMTA °C
PVC, GO (Desmukh, Joshi 2014)	GO 3%	54,42	664,46	73,95	-	-
	PVC	41,99	429,45	231,63	-	-
PVC, GN (Mudassir, Moonyong 2014)	GN 2%	136	5430	4,59	0,76	52,6
	PVC	130	4830	4,86	-	-
PVC, GN (Nawaz i in. 2016)	GN 1,5%	83,2	2140	13	-	-
	PVC	70	1031	15,3	-	-
PVC, GN (Vadukumpully I in. 2011)	GN 2%	55	2000	40	0,25	105
	PVC	24	800	124	0,55	85-88
PVC+ DOP, MLG	MLG 0,96%	42	40	-	~0,46	~18,5

Materiały/ Źródło	GO, GN %	Wyt. Na rozcią- ganie MPa	Moduł Yo- unga MPa	Wyd- łużenie %	Tan δ	Tg DMTA °C
(Wang i in. 2015)	PVC+DO P (2:1)	32	30,5	-	~0,45	~22
PVC+ DOP, MLG (Wang, Xie, Fang i in. 2015)	MLG 3,5%	17,5	11	880	0,45	23
	PVC+DO P (2:1)	23,3	5,5	520	0,41	9,5
PVC+ MLG (in situ) (Wang i in. 2017)	MLG 0,3 %	-	2680	-	~1,15	94,3
	PVC	-	2480	-	~1,02	93,2
PVC+ DOP, MLG (Wang i in. 2014; Wang, Xie, Yang i in. 2017)	MLG 0,36%	-	650	220	0,96	92,86
	PVC+DO P (2:1)	-	900	115	1,06	93,11

- nie podano wartości

GO-tlenek grafenu, GN-grafen, MLG-grafen wielkopowierzchniowy, PVC+MLG-nanokompozyt otrzymany metodą polimeryzacji in situ, PVC+DOP (2:1)-stosunek wagowy polimeru do plastyfikatora, GO, GN%- zawartość napełniacza w nanokompozycie PVC/GO/GN

Duża rozbieżność wyników przedstawionych w (Tab. 4) świadczy o tym, że właściwości mechaniczne nanokompozytów PVC/napełniacz grafenowy są silnie uzależnione od rodzaju zastosowanego materiału. Na omawiane właściwości znacząco wpływa również sposób otrzymywania materiałów oraz skład mieszanki polimerowej użytej jako osnowa nanokompozytów.

4. Podsumowanie

Na podstawie przedstawionej analizy literatury stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie nanokompozytów poli(chlorku winylu) z grafenem i tlenkiem grafenu. Wytworzone materiały charakteryzują się korzystnymi właściwościami mechanicznymi przy statycznym rozciąganiu (wyższy moduł Younga oraz wytrzymałość na rozciąganie) w porównaniu do właściwości niemodyfikowanej osnowy. Nanokompozyty charakteryzuje wyższa temperatura stabilności termicznej oraz wyższą temperaturę zeszklenia w porównaniu do poli(chlorku winylu). Jednak poprawa właściwości termicznych i mechanicznych istotnie zależy od rodzaju i struktury zastosowanego napełniacza grafenowego, składu osnowy PVC oraz jakości zdyspergowania napełniacza w matrycy polimerowej, która bezpośrednio wynika z zastosowanej metody otrzymywania materiałów.

5. Literatura

- Allen MJ, Tung VC, Kaner RB (2010) Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. Chemical Reviews 110: 132-145
- Deshmukh K, Khatake SM, Joshi GM (2013) Surface properties of graphene oxide reinforced polyvinyl chloride nanocomposites. Journal of Polymer Research 20: 1-11
- Deshmukh K., Joshi GM (2014) Thermo-mechanical properties of poly (vinyl chloride)/ graphene oxide as high performance nanocomposites. Polymer Testing 34: 211-219
- Galpaya D, Wang M, Liu M, Motta N, Waclawik E, Yan C (2012) Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites. Scientific Research 1: 30-49

- Hass J, de Heer WA, Conrad EH (2008) The growth and morphology of epitaxial multilayer graphen. *Journal of Physics Condensed Matter* 20: 1-27
- Hu J, Jia X, Li C, Ma Z, Zhang G, Sheng W, Zhang X, Wei Z, Effect of interfacial interaction between graphene oxide derivatives and poly(vinyl chloride) upon the mechanical properties of their nanocomposites. *Journal of Materials Science* 49: 2943-2951
- Jonik J, Purchała M, Grajek H (2016) Metody syntezy i badania właściwości Grafenu. *Aparatura Badawcza i Dydaktyczna* 2: 110-117
- Joshi GM, Deshmukh K. (2014) Optimized Quality Factor of Graphene Oxide-Reinforced PVC Nanocomposite. *Journal of Electronic Materials* 43: 1161-1165
- Lemme MC, Li L, Palacios T, Schwierz F (2014) Two-dimensional materials for electronic applications. *MRS Bulletin* 39: 711-718
- Liu D, Zhou W, Wu J, Huang T (2018) Fractal characterization of graphene oxide nanosheet. *Materials Letters* 220: 40-43
- Mohan VB, Lau K., Hui D, Bhattacharyya D (2018) Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B* 142: 200-220
- Mudassir H, Arghya NB, Moonyong L (2015) Enhanced thermo-optical performance and high BET surface area of graphene@PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique: N₂ adsorption study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21: 828-834
- Mudassir H, Moonyong L (2014) Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of graphene/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC. *Progress in Natural Science: Materials International* 24: 579-587
- Nawaz K, Ayub M, Ul-Haq N, Khan MB, Niaz MBK, Hussain A (2016) The Effect of Graphene Nanosheets on the Mechanical Properties of Polyvinylchloride. *Polymer Composites* 37: 1572-1576
- Obłój-Muzaj M, Świarsz-Motyśiak B, Szablowska B (1997) Polichlorek winylu. *Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.*
- Piszczek K, Tomaszewska J, Skórczewska K., Lewandowski K. (2015) Badania odporności handlowych plastyfikatów PVC na czynniki spęczniające. *Przetwórstwo tworzyw* 163: 33-38
- Red. Kurzydłowski K, Lewandowska M (2010) *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne.* Wyd. PWN, Warszawa.
- Ren S, Rong P, Yu Q (2018) Preparations, properties and applications of graphene in functional devices A concise review. *Ceramics International* 4: 1-16
- Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, Valiyaveetil S (2011) Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. *Carbon* 49: 198-205
- Wang H, Xie G, Fang M, Ying Z, Tong Y, Zeng Y (2017) Mechanical reinforcement of graphene/poly(vinyl chloride) composites prepared by combining the in-situ suspension polymerization and melt-mixing methods. *Composites: Part B* 113: 278-284
- Wang H, Xie G, Fang M, Ying Z, Tong Y, Zeng Y, Electrical and mechanical properties of antistatic PVC films containing multi-layer graphene. *Composites: Part B* 79: 444-450
- Wang H, Xie G, Yang C, Zheng Y, Ying Z, Ren W, Zeng Y (2017) Enhanced Toughness of Multilayer Graphene-Filled Poly(vinyl chloride) Composites Prepared Using Melt-Mixing Method. *Polymer Composites* 38: 138-146
- Wang H, Xie G, Zhu Z, Ying Z, Tong Y, Zeng Y (2015) Enhanced Mechanical Properties of Multi-layer Graphene Filled Poly(vinyl chloride) Composite Films. *Journal of Materials Science & Technology* 31: 340-344
- Wang H, Xie G, Zhu Z, Ying Z, Zeng Y (2014) Enhanced tribological performance of the multi-layer graphene filled poly(vinyl chloride) composites. *Composites: Part A* 67: 268-273

<https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/pvc/>

14. Porównanie właściwości materiałów katalitycznych stosowanych w procesie redukcji tlenu w ogniwach paliwowych

Comparison of the properties of catalytic materials used in the process of oxygen reduction in fuel cells

Zakrzewska Barbara , Walczak Wojciech

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Opiekun naukowy: dr hab. Krzysztof Miecznikowski

Barbara Zakrzewska: bzakrzewska@chem.uw.edu.pl

Słowa kluczowe: katalizatory, elektrokataliza, procesy redoks

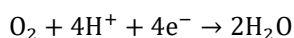
Streszczenie

Z roku na rok rośnie zapotrzebowanie na energię elektryczną, czego konsekwencją jest szybkie wyczerpywanie się dostępnych źródeł energii, takich jak węgiel kamienny czy ropa naftowa. Aby zminimalizować eksploatację tych złóż, zaczęto intensywnie badania nad wykorzystaniem alternatywnych źródeł energii. Oprócz energii słonecznej, czy wiatrowej prężnie rozwinięła się technologia ogniw paliwowych, w których wykorzystuje się energię chemiczną. Dwa główne procesy zachodzące w ogniwie to procesy redoks (utlenienie paliwa na anodzie oraz redukcja tlenu na katodzie). Obecnie najczęściej stosowanymi katalizatorami w procesie redukcji tlenu są nanocząstki platyny. Jednak ze względu na rzadkość jej występowania, wysoki koszt wydobycia, oraz stosunkowo małą selektywność katalityczną, podejmowane są próby mające na celu nie tylko zastosowanie nowych, nieplatynowych katalizatorów do redukcji tlenu, ale również zwiększenie efektywności działania katalizatora platynowego, z jednoczesnym zminimalizowaniem zawartości platyny przy zachowaniu niezmiennych parametrów pracy ogniwa. W niniejszej pracy zostaną przedstawione trzy typy katalizatorów o różnych składnikach matrycy, oraz właściwościach, które zostały poddane analizie elektrochemicznej i mikroskopowej.

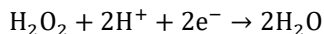
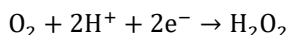
1. Wstęp

Zużycie energii elektrycznej a co za tym idzie zapotrzebowanie na nią nieustannie wzrasta. Ponad 90% obecnie uzyskiwanej energii pochodzi z takich źródeł jak węgiel kamienny, czy ropa naftowa, które zaliczane są do nieodnawialnych źródeł energii. Zwiększona eksploatacja tych złóż nieuchronnie prowadzi do ich szybkiego wyczerpania. Dlatego też, w ostatnich latach zaczęto szukać innych rozwiązań na pozyskanie energii. Szerokie, wieloletnie badania doprowadziły do możliwości wykorzystania takich zasobów energii jak wiatr, czy energia słoneczna, które określane są jako „odnawialne źródła energii”. Jednym z takich przykładów są również ogniwa paliwowe, w których następuje bezpośrednia przemiana energii pochodzącej z reakcji chemicznej w użytkową energię elektryczną. Idea ogniw paliwowych pojawiła się już w XIX wieku, zapoczątkowana przez H.B. Davy’ego, który przeprowadził elektrolizę wody przy pomocy prądu elektrycznego. Jednak w tamtych czasach nie znano jeszcze dokładnie natury zachodzących zjawisk, dlatego za oficjalnego twórcę ogniw paliwowych uważa się brytyjskiego fizyka Williama R. Grove’a, który jako pierwszy zbudował i zbadał otrzymane ogniwo paliwowe (Czerwiński 2005). Limitującym procesem zachodzącym w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych jest reakcja redukcji tlenu, która z powodu kinetyki reakcji zachodzi znacznie wolniej niż proces utlenienia wodoru na anodzie. Proces redukcji tlenu w środowisku kwasowym może przebiegać wg dwóch mechanizmów:

- jednoetapowego (4-elektronowego) - gdzie produktem końcowym reakcji jest woda



- dwuetapowego (2-elektronowego) -gdzie oprócz wody produkuje się nadtlenuk wodoru H_2O_2 jako produkt pośredni, który dopiero w kolejnym etapie zostaje przekształcony w cząsteczkę wody (Markovic i in 2001).



Z punktu widzenia najlepszej wydajności pracy ogniwa, najbardziej pożądanym mechanizmem redukcji tlenu jest mechanizm jednoetapowy(4-elektronowy),gdzie produktem końcowym jest woda. Natomiast w rzeczywistości, przy zastosowaniu najbardziej wydajnych obecnie katalizatorów platynowych,proces redukcji tlenu zachodzi w niewielkim stopniu według mechanizmu 2-etapowego, z jednoczesną produkcją niewielkich ilości nadtlenuk wodoru. Obecność produktu pośredniego o silnych właściwościach utleniających powoduje m.in. degradację membrany rozdzielającą roztwory elektrolitów a w konsekwencji spadek aktywności katalizatora, co ma wpływ na pracę całego ogniwa (Zhang 2008).Ze względu na rzadkość występowania platyny a przez to i koszt produkcji katalizatorów platynowych, podejmowane są próby mające na celu nie tylko poszukiwanie nowych, nieplatynowych katalizatorów do redukcji tlenu, ale również zwiększenie efektywności działania katalizatora platynowego z jednoczesnym zminimalizowaniem zawartości platyny. W tym celu do produkcji katalizatorów stosuje się inne struktury o podobnych właściwościach do nanocząstek platyny (Morozan 2011).Celem przeprowadzonych badań było poszukiwanie nowych nieplatynowych katalizatorów, które mogą zostać wykorzystane w procesie redukcji tlenu w ogniwach paliwowych, jak również katalizatorów platynowych o zredukowanej ilości platyny. Pierwszym etapem była synteza kilku materiałów katalitycznych opartych na strukturze tlenku grafenu, oraz związku kompleksowego w postaci błękitu pruskiego z dodatkiem nanocząstek platyny. Błękit pruski to związek kompleksowy zawierającyw swojej strukturze atomy żelaza na dwóch stopniach utlenienia (II) i (III). Pełna nazwa tego związku to heksacyjanożelazian (II) żelaza (III) $KFe[Fe(CN)_6]$.Następnie została przeprowadzona charakterystyka elektrochemiczna i makroskopowa w celu porównania właściwości otrzymanych katalizatorów. Uzyskane materiały były badane w środowisku kwaśnym z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej (CV) jako metody elektrochemicznej oraz techniki mikroskopowej (SEM).

2. Materiały i metody

W celu porównania właściwości katalitycznych, oraz przeprowadzenia badań diagnostycznychzostały otrzymane 3 rodzaje katalizatorów:

- (1) katalizator platynowy
- (2) katalizator oparty na strukturze grafenowej z dodatkiem błękitu pruskiego i nanocząstek platyny ($GO_x/Pt/PB$)
- (3) katalizator oparty na strukturze błękitu pruskiego z dodatkiem nanocząstek platyny (Pt/PB)

Procedura przygotowania katalizatorów polegała na odważeniu i zmieszaniu ze sobąodpowiednich reagentów handlowo dostępnych (Tab.1).

Po ok. 24h mieszania na mieszadle magnetycznym uzyskane wcześniej próbki zostały poddane wyprażaniu w atm. agronu z 5% dodatkiem wodoru, w określonym reżimie temperaturowym:

A. wygrzewanie 30 min. od temp. 20 do 850 °C

B. prażenie 2 godziny w temp. 850 °C

C. chłodzenie przez ok.12 godzin od temp. 850 °C do temp. pokojowej

Po tym czasie otrzymane katalizatory zostały zważone i roztarte w moździerz w celu otrzymania homogenicznej mieszaniny. Następnie po odważeniu ok. 10mg każdej próbki zostały z nich przygotowane zawiesiny, poprzez dodatek 985µl alkoholu izopropylowego oraz 15µl Nafionu.

Całość ponownie była poddana mieszaniu przez 24 godziny. Po tym czasie odpowiednia objętość otrzymanego „inku” (ok. 3-8 μl) została poddana badaniom elektrochemicznym oraz mikroskopowym.

Tab. 1 Reagenty zastosowane do syntezy materiałów katalitycznych.

¹ katalizator platynowy	² katalizator GO _x /Pt/PB	³ katalizator Pt/PB
-Nanocząstki platyny osadzone na nośniku węglowym (20%Pt/C) <i>E-TEK</i>	- K ₂ PtCl ₆ , <i>Sigma Aldrich</i> -Tlenek grafenu funkcjonalizowany grupami amonowymi, <i>Sigma Aldrich</i> , -Heksacyjanożelazian (II) potasu, POCH S.A. Gliwice -Chlorek żelaza (III), <i>POCH S.A. Gliwice</i>	-K ₂ PtCl ₆ , <i>Sigma Aldrich</i> -Heksacyjanożelazian (II) potasu, POCH S.A. Gliwice -Chlorek żelaza (III), <i>POCH S.A. Gliwice</i>

Metody użyte do charakterystyki otrzymanych katalizatorów:

- Voltamperometria cykliczna CV (*Cyclic Voltammetry*) jest jedną z najczęściej stosowanych metod w elektrochemii. Dzięki tej technice można scharakteryzować dany układ pomiarowy i uzyskać informacje o potencjałach, przy których zachodzą procesy utleniania-redukcji dla danej substancji. Metoda voltamperometryczna należy do metod elektrochemicznych, w których bada się zależność natężenia prądu od przyłożonego napięcia do elektrody (Szczepaniak 2008).

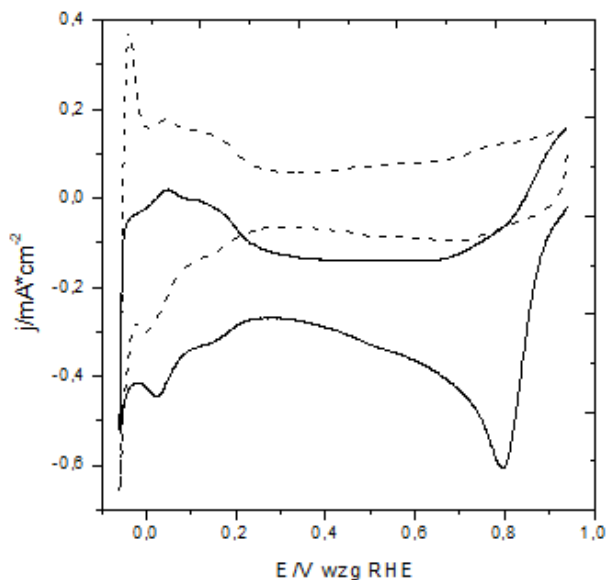
Zastosowany układ pomiarowy składał się z:

- elektrody z węgla szklonego (elektroda pracująca)
- elektrody platynowej (elektroda pomocnicza)
- elektrody siarczanowej (elektroda odniesienia/H⁺) E= -0,64V

- Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (*Scanning Electron Microscopy*) istotą mikroskopii skaningowej SEM jest skanowanie powierzchni danej próbki wiązką elektronów uformowaną przez układ optyczny mikroskopu. Wiązka przechodzi przez układ soczewek elektromagnetycznych, gdzie jest odpowiednio formowana i w takiej postaci trafia na próbkę. W wyniku oddziaływania wiązki pierwotnej z badaną próbkę można uzyskać kilka sygnałów. Dzięki temu obrazy uzyskiwane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej mają trójwymiarowy charakter (Barbacki 2007).

3. Wyniki i dyskusja

Pierwszym otrzymanym katalizatorem był katalizator platynowy zawierający 20% nanocząstek Pt osadzonych na nośniku węglowym (Vulcanie). Posłużył on jako układ odniesienia dla pozostałych materiałów. Eksperyment z komercyjnie dostępnym katalizatorem Pt został przeprowadzony w środowisku 0.1 mol dm⁻³ kwasu HClO₄. Objętość nałożonej próbki na elektrodę wynosiła 2 μl co w przeliczeniu na stopień pokrycia elektrody prowadzi do otrzymania stężenia Pt na poziomie ok. 15 $\mu\text{g cm}^{-2}$. Uzyskane cykliczne krzywe voltamperometryczne zarejestrowane w środowisku 0.1 mol dm⁻³ HClO₄ zostały przedstawione na rysunku 1(Rys.1).



Rys. 3 Krzywe woltamperometryczne nanocząstek Pt zarejestrowane w 0.1M HClO₄ (krzywa przerywana przedstawia pomiar w roztworze odtlenionym, krzywa ciągła w roztworze natlenionym). Szybkość przemiatania wynosiła 10mV/s.

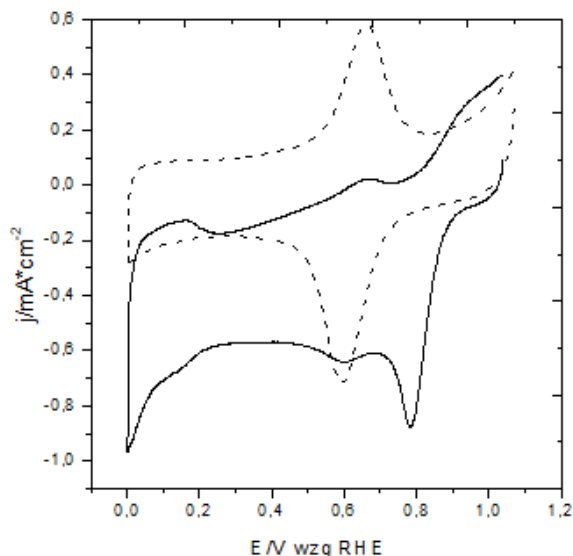
W przypadku cyklicznej krzywej woltamperometrycznej nanocząstek Pt zarejestrowanej w odtlenionym elektrolicie podstawowym można zaobserwować wyraźne piki w zakresie potencjału od ok. 0.25V do -0.1 V, które związane są z adsorpcją/desorpcją wodoru na nanocząstkach platynowych. Mniej wykształcone piki rejestrowane przy wyższych wartościach potencjałów związane są z formułowaniem się PtO na powierzchni katalizatora. W przypadku pomiarów wykonanych w obecności tlenu pojawia się wyraźny pik redukcji tlenu przy potencjale ok. 0.8 V oraz obserwowane są znacznie mniejsze prądy pików przy niższych wartościach potencjału. Obserwowane zachowanie jest zbieżne z doniesieniami spotykanymi w literaturze (Stamenkovic 2003).

Kolejny materiał katalityczny został otrzymany przez reakcję tlenku grafenu funkcjonalizowanego grupami amonowymi (GO_x-NH₂), błękitu pruskiego oraz nanocząstek platyny. Błękit pruski został otrzymany w wyniku reakcji heksacyjanożelazianu (II) potasu oraz chlorku żelaza (III). Nanoczątki platyny pochodziły z kompleksu platyny K₂PtCl₆ (heksachloroplatynian potasu). Na próbkę ok. 0.5g błękitu zostało nałożone ok. 100μl kompleksu platyny (0,002 mol dm⁻³). Objętość nałożonego katalizatora na elektrodę została dobrana w taki sposób, aby uzyskać mniejsze stężenie Pt niż w przebadanym wcześniej katalizatorze platynowym, w celu zbadania czy jest możliwe zminimalizowanie zawartości Pt przy zachowaniu niezmiennych właściwości elektrochemicznych. Typowe cykliczne krzywe woltamperometryczne zostały zaprezentowane na rysunku 2 (Rys.2).

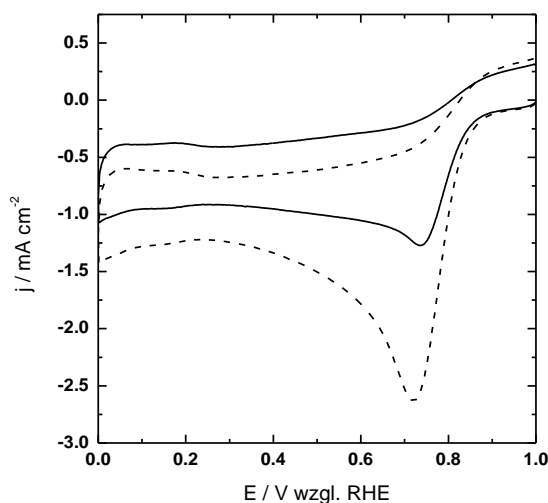
W przypadku układu katalitycznego opartego na strukturze grafenowej, błękitie pruskim oraz nanocząstkach Pt zarejestrowanego w środowisku kwasowym w nieobecności tlenu, można zaobserwować wyraźną parę pików przy potencjale ok. 0.6 V, która świadczy o obecności żelaza. Nie występują natomiast charakterystyczne piki pochodzące od układu Pt/PtO. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w tym samym elektrolicie podstawowym w obecności tlenu wykazują pik przy potencjale ok. 0.8 V co jednoznacznie wskazuje na zachodzący proces redukcji tlenu.

Ostatnia grupa katalizatorów została otrzymana na drodze syntezy użytego już wcześniej błękitu pruskiego z dodatkiem kompleksu platyny. W celu sprawdzenia wpływu stężenia nanocząstek

Pt na reakcję redukcji tlenu zostały otrzymane dwa materiały katalityczne różniące się ilością nałożonego kompleksu K_2PtCl_6 . Na próbkę ok. 0.5g błękitu zostało nałożone odpowiednio 50 μ l i 200 μ l kompleksu platyny ($0,002 \text{ mol dm}^{-3}$). Oba katalizatory zostały przebadane oddzielnie, podczas gdy stężenie Pt na elektrodzie wynosiło w obu przypadkach ok. $6 \mu\text{g cm}^{-2}$. Wyniki zostały przedstawione w postaci porównania krzywych zarejestrowanych tylko w obecności tlenu (Rys.3).



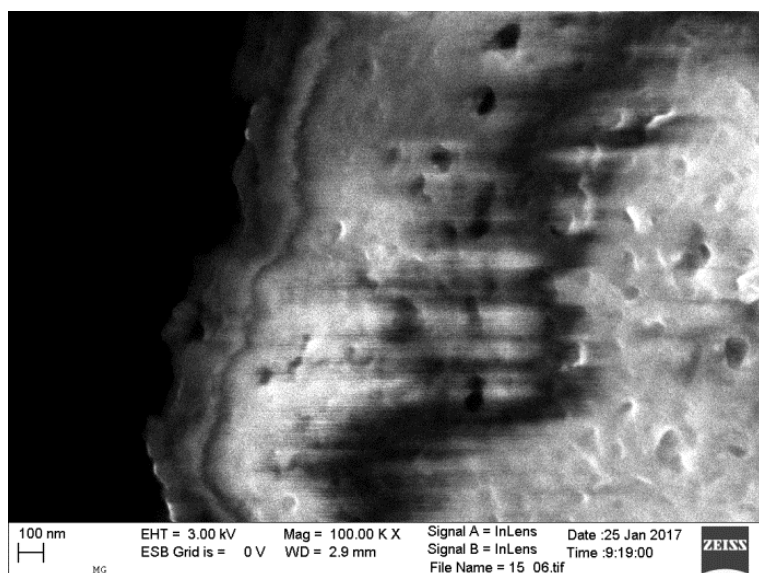
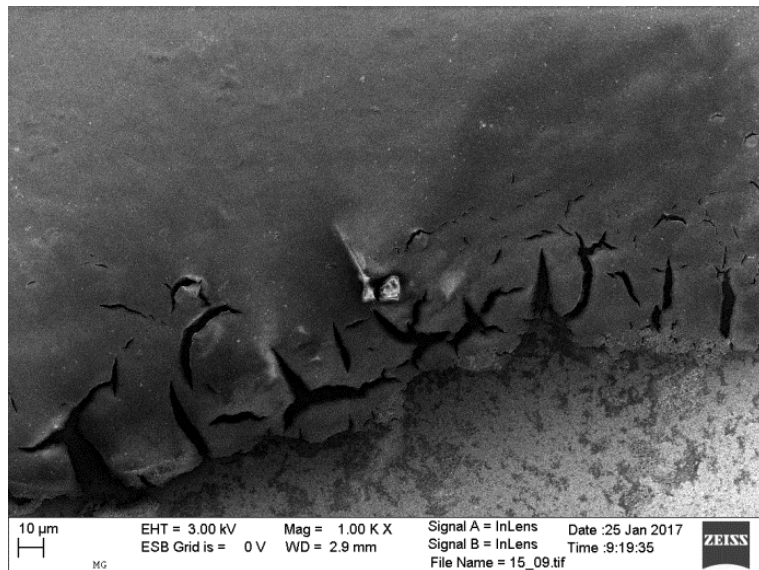
Rys.4 Krzywe voltamperometryczne katalizatora $GO_x/PB/Pt$ zarejestrowane w elektrolicie podstawowym $0.1M HClO_4$ (krzywa przerywana przedstawia pomiar w roztworze odtlenionym, krzywa ciągła w roztworze natlenionym). Szybkość przemiatania wynosiła $10mV/s$.



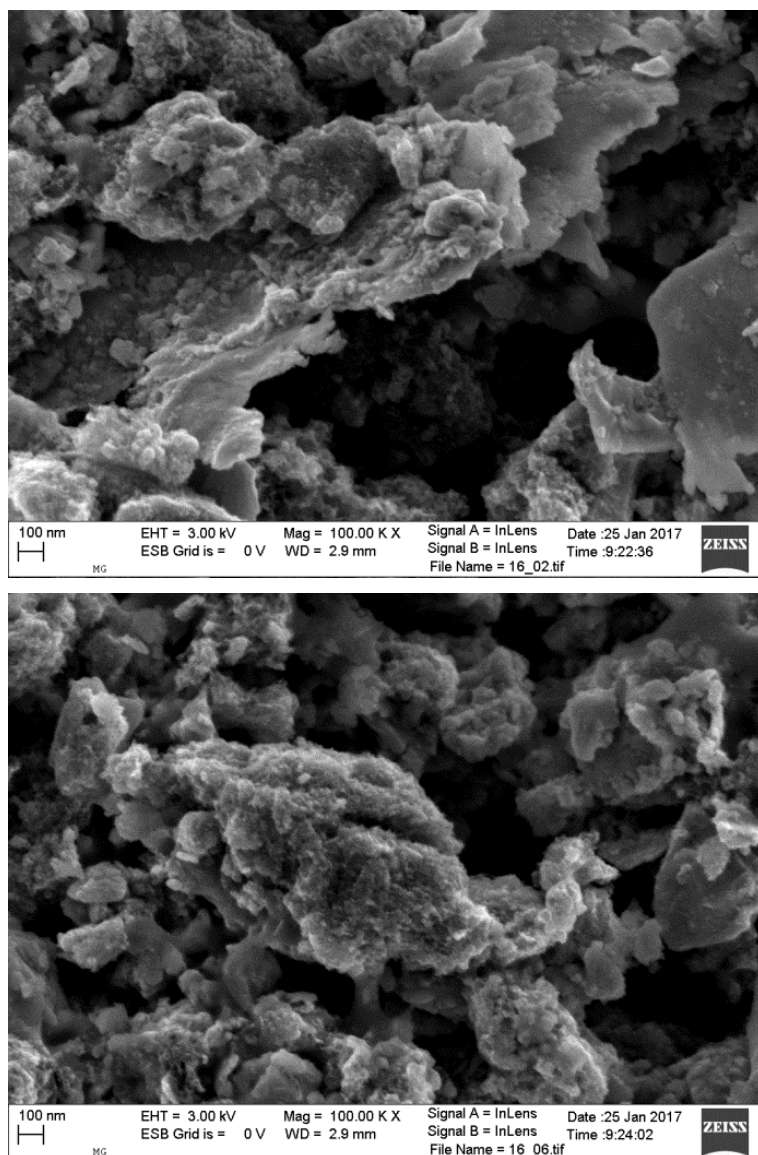
Rys. 5 Krzywa voltamperometryczna zarejestrowana w $0.1 M HClO_4$ dla obu katalizatorów w obecności tlenu. Krzywa przerywana przedstawia proces redukcji na katalizatorze zawierającym 200 μ l Pt. Krzywa ciągła 50 μ l Pt. W obu przypadkach szybkość przemiatania wynosiła $10mV/s$.

Cykliczne krzywe woltamperometryczne zarejestrowane dla katalizatora zawierającego 200 μ l Pt, wykazują parę wyraźnie wykształconych pików przy potencjale ok. 0.7 V. Na krzywej zawierającej 4 razy mniej Pt został zarejestrowany tylko jeden, bardzo słaby sygnał również przy potencjale ok. 0.7V. Analiza obu katalizatorów umożliwia porównanie wpływu zawartości Pt na zachodzący proces redukcji tlenu. Na podstawie otrzymanych krzywych można wywnioskować, że sygnały pochodzące od procesu redukcji tlenu, zarejestrowane dla wyższych wartości potencjału, są znacznie lepiej wykształcone dla katalizatora z większą zawartością platyny.

Oprócz badań elektrochemicznych zostały przeprowadzone badania mikroskopowe otrzymanych katalizatorów w celu scharakteryzowania ich struktury. Poniżej zostały przedstawione obrazy wykonane techniką SEM dla katalizatora opartego na strukturze grafenowej i strukturze błękitu pruskiego z dodatkiem Pt (Rys.4) oraz katalizatora pozbawionego struktury grafenowej (Rys. 5).



Rys.4 Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dla katalizatora GOx-NH₂/PB/Pt.



Rys. 5 Zdjęcia wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego warstwy błękitu pruskiego z Pt.

4. Wnioski

Głównym tematem niniejszej pracy były układy mogące zostać potencjalnymi katalizatorami procesu redukcji tlenu, w niskotemperaturowych ogniach paliwowych. Celem badań było zsyntezowanie i scharakteryzowanie katalizatorów mogących zastąpić układy Pt w ogniach paliwowych. Wszystkie otrzymane materiały katalityczne zostały przebadane nie tylko ze względu na ich aktywność katalityczną w procesie redukcji tlenu, ale również w celu poznania ich struktury morfologicznej. Analiza elektrochemiczna otrzymanych katalizatorów potwierdza, że wszystkie układy wykazują aktywność katalityczną wobec redukcji tlenu. Z przeprowadzonych badań elektrochemicznych wynika, że poprzez dodatek takich komponentów jak tlenek grafenu czy błękit pruski, można obniżyć zużycie platyny przy niemalże niezmiennych właściwościach katalitycznych. Porównując strukturę obu katalizatorów, wyraźnie widać, że katalizator grafenowy

ma mniej regularną strukturę w porównaniu do katalizatora zbudowanego z samego błękitu pruskiego, podczas gdy układ BP/Pt charakteryzuje się wyraźną, ziarnistą strukturą. Podsumowując, wyniki przeprowadzonych badań dają możliwość kontynuowania ich, w celu otrzymania efektywnych katalizatorów reakcji redukcji tlenu, mogących znaleźć zastosowanie w niskotemperaturowych ogniwach paliwowych. Poprzez analizę elektrochemiczną otrzymanych katalizatorów można wywnioskować, że jest możliwe uzyskanie katalizatora pozbawionego Pt (lub zawierającego niewielkie jej stężenie) przy jednoczesnym zachowaniu wysokich aktywności katalitycznych w procesie redukcji tlenu. Ograniczenie zawartości Pt pozwoli na ograniczenie eksploatacji tego pierwiastka.

5. Literatura

- Barbacki A (2007) Mikroskopia elektronowa, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej
- Czerwiński A (2005) Akumulatory baterie ogniwa. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności
- Markovic N, Schmidt M, Stamenkovic TJ, et.al. (2001) Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. Fuel Cells 1 (2): 105–116
- Morozan A, Josselme B, Palacin S (2011) Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes Energy & Environmental Science (4):1238-1254
- Stamenkovic V, Schmidt TJ, Ross PN et al. (2003) Journal Electroanalytical Chemistry: 554
- Szczepaniak W (2008) Metody instrumentalne w analizie chemicznej Wydawnictwo naukowe PWN
- Zhang J (2008) PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications. Springer

15. Ekstrakcja soli przy użyciu receptorów molekularnych

Salt extraction using molecular receptor

Maciej Zakrzewski, Barbara Zakrzewska

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski,
Opiekun naukowy: dr hab. Piotr Piątek

Zakrzewski Maciej: mzakrzewski@chem.uw.edu.pl

Słowa kluczowe: rozpoznanie molekularne, chemia supramolekularna, ekstrakcja ciecz-ciecz

Streszczenie

Receptory molekularne cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem badaczy. Zainteresowanie to spowodowane jest szerokim rozpowszechnieniem jonów w przyrodzie, a przede wszystkim rolą jaką w niej odgrywają. Rozwój chemii supramolekularnej doprowadził do powstania wielu receptorów pozwalających na rozpoznanie molekularne jonów, konstrukcję chemosensorów, czy enancjorozpoznanie. Kolejnym zadaniem stawianym przed receptorami molekularnymi jest ekstrakcja jonów z roztworów wodnych do roztworów organicznych. Otrzymanie takich receptorów pozwoli nie tylko na możliwość monitorowania stężeń ale również na ich realną zmianę. Dodatkowo receptory zdolne do selektywnego ekstrahowania jonów znajdą zastosowanie w wielu procesach przemysłowych. W niniejszej pracy przedstawiam problemy związane z ekstrakcją jonów z roztworów wodnych do roztworów organicznych przy pomocy obojętnych elektrycznie receptorów molekularnych.

1. Wstęp

Chemia supramolekularna to interdyscyplinarna nauka łącząca w sobie elementy wielu dziedzin nauki m.in. biochemii, chemii organicznej, chemii fizycznej oraz spektroskopii. Jednym z najciekawszych przedmiotów badań chemii supramolekularnej są kompleksy powstałe w wyniku oddziaływań pomiędzy tzw. gościem, a gospodarzem. Kompleksy gość-gospodarz powstają w wyniku oddziaływań niekowalencyjnych takich jak: oddziaływania van der Waalsa, wiązania wodorowe, oddziaływania π - π i oddziaływań elektrostatycznych. Gościem nazywamy cząsteczkę związaną może być nią jon, sól, jon obojnaczy czy cząsteczka obojętna. Gospodarz jest związkiem którego budowa oraz cechy strukturalne pozwalają na efektywne wiązanie cząsteczki gościa. Cząsteczki gospodarza nazywane są receptorami molekularnymi i ze względu na zdolności które wykazują względem wiązanych indywiduów (gości) możemy wyszczególnić i podzielić je na pięć rodzin: receptory kationów, receptory anionów, receptory soli, receptory jonów obojnaczych oraz receptory cząsteczek obojętnych. (Busschaert i in. 2015)

W chemii receptorów molekularnych najistotniejsze jest jednak to co dzięki tym cząsteczkom możemy osiągnąć. Jednym z najważniejszych osiągnięć chemii receptorów molekularnych jest rozpoznanie molekularne, czyli rozpoznanie wiązanych indywiduów. Wynika to z różnic charakterów chemicznych wiązanych indywiduów, co przejawia się w wartościach stałych trwałości tworzonych kompleksów gość-gospodarz. Dzięki tym różnicom dochodzi do selekcji pomiędzy cząsteczkami gościa, a w efekcie tych różnic do rozpoznania molekularnego. Pozwala to na otrzymywanie sensorów chemicznych działających na poziomie pojedynczych molekuł, które dzięki subtelnym różnicom w sile oddziaływań gość-gospodarz informują nas o zmianach zachodzących w badanych układach. Ponadto najlepsze receptory molekularne wykazują zdolność do ekstrakcji danych indywiduów. Ekstrakcja jest jednym z najtrudniejszych zadań stawianych przed receptorami molekularnymi ze względu na liczne trudności, które opiszę w dalszej części niniejszego przeglądu. Należy jednak zaznaczyć, że jest ona niezwykle ważna ponieważ pozwala nam nie tylko na rozpoznanie molekularne, ale daje też możliwość selektywnego wyekstrahowania danego indywiduum z mieszaniny. Receptory o takich zdolnościach znajdują szerokie zastosowanie w ekologii, medycynie czy przemyśle. Ponadto receptory mogące ekstrahować dane indywidua chemiczne, mogą

zostać zastosowane jako ich transportery. Dlatego zainteresowanie receptorami o takich właściwościach ciągle rośnie. Niestety proces ekstrakcji przy pomocy receptorów molekularnych jest nietrywialnym zadaniem, w którym występuje wiele utrudnień wynikających z charakterów chemicznych samych receptorów jak i indywidualów które mają ekstrahować. Na proces ekstrakcji danego indywidualu składa się wiele czynników i jest to tematyka intensywnie badana i rozwijana, dlatego w niniejszym przeglądzie skupie się jedynie na obojętnych elektrycznie receptorach umożliwiających ekstrakcje jonów (kationów, anionów) bądź soli w warunkach ekstrakcji cieczy. (Kim i Sessler 2010)

2. Opis zagadnienia:

Klasyczna ekstrakcja jest procesem pozwalającym na wyodrębnienie składnika lub składników mieszaniny metodą dyfuzji do cieczy lepiej rozpuszczającej dany składnik. Pojęcie ekstrakcji dotyczy najczęściej układów ciecz-ciecz, w obszarze ograniczonej mieszalności. Ekstrakcja ta jest ograniczana przez stałą podziału definiowaną jako:

$$K_{X(o-w)} = \frac{[X]_o}{[X]_w}$$

$K_{X(o-w)}$ – stała podziału substancji X pomiędzy fazy organiczną i wodną

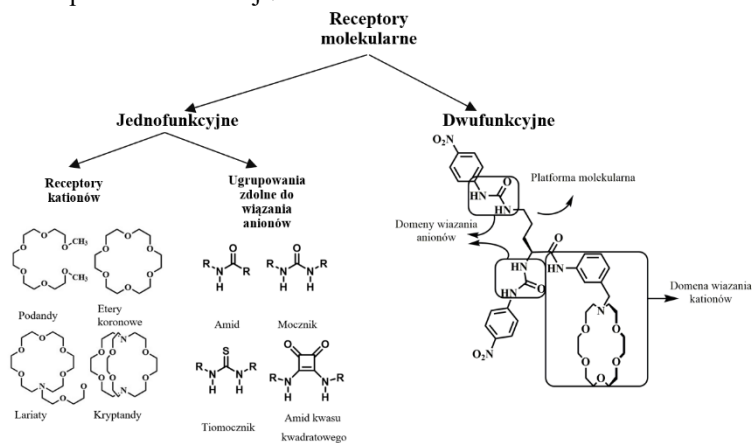
$[X]_i$ – stężenie substancji X w fazie "i"

Rys.1. Definicja stałej podziału procesu ekstrakcyjnego.

Dodatkowym atutem ekstrakcji klasycznej jest to, że możemy prowadzić ją również w warunkach zmiennego pH tzn. substancje o charakterze zasadowym ekstrahujemy do warstwy wodnej stosując roztwór kwasu, a substancje o charakterze kwasowym ekstrahujemy stosując roztwory zasad. Taka ekstrakcja przebiega ze względu na reakcje kwasowo zasadowe, zmieniające powinowactwo substancji do odpowiedniej fazy. Powinowactwo to wynika z procesu solwatacji, jony w fazie organicznej nie mają zapewnionej stabilizacji ładunku przez niepolarny rozpuszczalnik, dlatego „wybierają” rozpuszczalnik polarny, którym w tym przypadku jest woda. Ekstrakcja jest procesem o dużej wydajności i niskich kosztach, dlatego też znajduje szerokie zastosowanie w procesach przemysłowych takich jak oczyszczanie mieszanin poreakcyjnych, czy wstępne oczyszczenie substratów do reakcji. Ekstrakcja jest ograniczana przez stałą podziału, ale efektywność tego procesu możemy zmieniać powtarzając proces i obniżając stężenie w warstwie wodnej lub prowadzić ją w trybie ciągłym. Natomiast, gdy indywiduala, które chcemy ekstrahować, nie rozpuszczają się w jednej z faz, bądź nie możemy przeprowadzić ekstrakcji kwasowo-zasadowej, to w klasycznym wydaniu proces ten nie przebiega. (Steed i Atwood 2009)

Dlatego też poszukiwane są indywiduala które ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne pozwolą na prowadzenie ekstrakcji w warunkach, w których klasyczna metoda nie działa. Jako przykłady przedstawiające trudności ekstrakcji przy użyciu receptorów molekularnych wybrałem obojętne elektrycznie receptory jonów, bądź soli. Wybór ten wynika z faktu, że ekstrakcja soli jest jednym z najtrudniejszych zadań stawianych przed receptorami molekularnymi. Ponadto jony odgrywają niezwykle wiele ról w procesach biologicznych, czy chemicznych. Zaburzenia stężeń tych indywidualów niosą ze sobą wiele konsekwencji. Na przykład zbyt duże stężenie anionów fosforanowych, czy azotanowych prowadzi do eutrofizacji zbiorników wodnych. Zaburzenia stężeń anionów chlorkowych we krwi prowadzą do hiperchloremi. Nadmiar kationów sodowych prowadzi do chorób nerek. Ponadto ekstrakcja jonów z warstwy wodnej do warstwy organicznej, jest procesem niekorzystnym energetycznie. Jony będące indywidualami bardzo polarnymi wybierają naturalnie rozpuszczalniki polarne. Ze względu na bardzo korzystną energetycznie solwatację i stabilizację ładunku jonów, które zapewnia woda należy mieć świadomość, że przeniesienie jonów z warstwy wodnej do warstwy organicznej jest procesem niekorzystnym energetycznie. Dlatego też, aby prowadzić ekstrakcje jonów, czy soli z warstwy wodnej do warstwy organicznej z wykorzystaniem receptorów molekularnych musimy stanąć naprzeciw wielu problemów. Natomiast bez receptorów molekularnych proces ten jest w większości przypadków niemożliwy do osiągnięcia.

Obojętne elektrycznie receptory molekularne możemy podzielić na dwie podstawowe grupy: receptory jednofunkcyjne oraz receptory dwufunkcyjne. Zrozumienie właściwości tych receptorów molekularnych (gospodarzy) wobec jonów jest bardzo istotne w zrozumieniu problemów które możemy napotkać w procesie ekstrakcji.



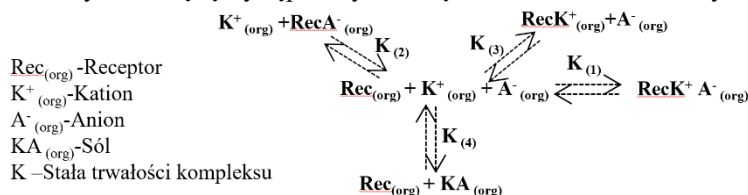
Rys.2. Podział elektrycznie obojętnych receptorów molekularnych.

Receptory jednofunkcyjne to receptory pozwalające na oddziaływanie z jednym typem jonów, odpowiednio kationów, bądź anionów. (Gokel i in. 2004) Możemy tu wyszczególnić etery koronowe, kryptandy, lariaty czy podnandy jako receptory kationów. Jako receptory lub ugrupowania zdolne do oddziaływania z anionami wyszczególnimy ugrupowania: amidowe, tioamidowe, mocznikowe, tiomocznikowe, czy diamidy kwasu kwadratowego. Receptory te są proste w syntezie jednakże ich stosowalność w procesie ekstrakcji jest dość ograniczona. Wynika to z faktu, że w procesie ekstrakcji zachowana być musi elektroobojętność układu. Nie możemy więc przenieść jednego jonu bez konsekwencji. W praktyce ekstrakcja soli przebiega tylko, gdy oba jony są przenoszone lub wymieniamy jeden rodzaj jonów pomiędzy fazami.

Receptory dwufunkcyjne to receptory posiadające w swojej cząsteczce ugrupowania o dwóch różnych charakterach chemicznych. Dzięki temu mogą oddziaływać jednocześnie z dwoma typami jonów. Należy jednak zaznaczyć, że konstrukcja takich receptorów jest zdecydowanie trudniejsza. Przede wszystkim receptor musi posiadać dwie różne domeny wiązania jonów o przeciwnym charakterze chemicznym. Dlatego też domeny te muszą być od siebie odseparowane tak aby nie mogły oddziaływać ze sobą. Odseparowanie domen wiążących jony zapewnia nam szkielet molekularny (platforma molekularna), którego wybór ze względu na możliwości dalszej modyfikacji jest często bardzo trudny. Ponadto najlepsze platformy molekularne ograniczają oddziaływanie domen wiążących jony w cząsteczce gospodarza, ale pozwalają na oddziaływania elektrostatyczne wiązanych jonów, co zdecydowanie zwiększa zdolności kompleksotwórcze takich receptorów. Natomiast użycie receptorów tego typu w procesie ekstrakcji wydaje się zdecydowanie lepszym podejściem, ponieważ receptor ten wiążąc oba jony jednocześnie rozwiązuje problem elektroobojętności układu.

Dodatkowym problem który wynika z metodyki badań zdolności kompleksotwórczych receptorów molekularnych jest fakt, że w większości przypadków charakterystyka zdolności kompleksotwórczych receptorów przeprowadzana jest w rozpuszczalnikach o niskiej polarności takich jak acetonitryl. W przypadku receptorów jednofunkcyjnych ze względu na to, że interesują nas oddziaływania pomiędzy receptorem a konkretnym jonem, który ma być wiązany, większość danych uzyskiwana jest w drodze miareczkowania solą o niekoordynującym hydrofobowym przeciwjonie. Metodyka ta wynika przede wszystkim z faktu, że sole w ich naturalnej postaci są nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Dlatego też stosuje się sole tetrabutylamoniowe, które pozwalają wprowadzić nam anion oraz sole heksafluorofosforanowe czy nadchlorowe jako te, którymi wprowadzamy kation. Metoda soli składanych, wykorzystywana do charakterystyki zdolności kompleksotwórczych receptorów dwufunkcyjnych, zakłada wprowadzenie obu jonów, kationu oraz

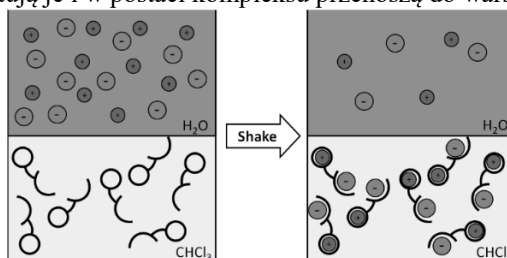
anionu w postaci soli o niekoordynującym przeciwjonie. Ponadto nie możemy uzyskać równomolowej mieszaniny anion-kation, czyli takiej w jakiej sól występuje naturalnie, ponieważ badania prowadzone są w rozpuszczalniku niepolarnym więc powstała sól wytrąci się z tak powstałego roztworu. Wynika to z tworzenia par jonowych pomiędzy kationem i anionem. Trudności w charakterystyce zdolności kompleksotwórczych receptorów molekularnych wynikają również z ilości możliwych oddziaływań w trakcie kompleksowania soli w badaniach receptorów dwufunkcyjnych metodą soli składanych w rozpuszczalniku organicznym. Rys 3. Należy zaznaczyć, że ilość stałych trwałości w przypadku procesu ekstrakcyjnego ulegnie zwiększeniu, ze względu dwie fazy w których oddziaływania będą występowały z różną siłą oraz obecności wody.



Rys.3. Stałe trwałości kompleksów występujące w przypadku charakterystyki zdolności kompleksotwórczych receptora dwufunkcyjnego w roztworze organicznym metodą soli składanych.

Taka charakterystyka zdolności kompleksotwórczych receptorów nie dostarcza nam więc wiedzy o możliwych oddziaływań które zaobserwuje się w bardziej polarnych rozpuszczalnikach oraz o tym jak przebiega kompleksowanie w obecności równomolowej mieszaniny jonów. Natomiast przy próbach prowadzenia badań w rozpuszczalnikach o większej polarności mamy szereg kolejnych komplikacji między innymi wynikających z ograniczonej rozpuszczalności naszych receptorów w roztworach wodnych. Ponadto woda jest rozpuszczalnikiem bardzo konkurencyjnym więc zdolności kompleksotwórcze receptorów molekularnych znacząco się obniżają. Pomimo braku tych informacji oraz bardzo często faktu, że takich danych nie da się po prostu uzyskać, powstają coraz to nowsze receptory będące efektywnymi ekstrahentami soli oraz jonów.

Najbardziej pożądanym scenariuszem przebiegu procesu ekstrakcji w warunkach ciecz-ciecz jest sytuacja, gdy roztwór wodny gościa jest ekstrahowany organicznym roztworem zawierającym receptor. W sytuacji gdy ekstrakcja przebiega, cząsteczki receptora na granicy styku faz „wyłapują” cząsteczki gościa (soli), solwatuja je i w postaci kompleksu przenoszą do warstwy organicznej.



Rys.4. Graficzne przedstawienie procesu ekstrakcji z użyciem receptora molekularnego.

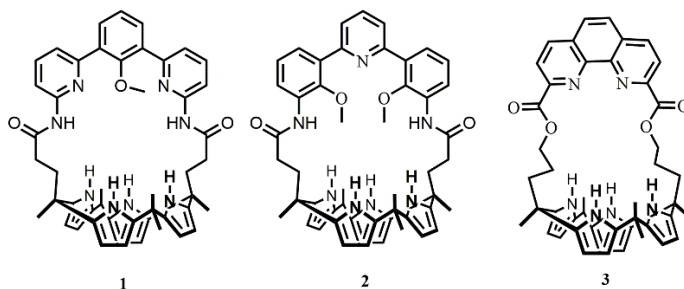
Problemy pojawiające się w trakcie takiego eksperymentu to przede wszystkim: siła oddziaływania gość-gospodarz w różnych fazach, zapewnienie elektroobojętności układu w trakcie ekstrakcji, różnice hydrofilowość-hydrofobowość pomiędzy receptorem, gościem a kompleksem gość-receptor. Podstawowym problemem jest siła oddziaływania gość-gospodarz. Aby konkurować ze środowiskiem polarnym jakim jest woda receptor molekularny musi zapewnić realną energetyczną korzyść wynikającą z procesu kompleksowania, aby proces ekstrakcji mógł przebiegać. Siła kompleksowania jest o tyle istotna, że receptor musi stać się otoczką solwatacyjną dla kompleksowanego jonu bądź jonów, aby zapewnić stabilizację ładunku w niepolarnym rozpuszczalniku organicznym. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę, że silne kompleksowanie jednego jonu nie jest wystarczające dla efektywnej ekstrakcji. Każdemu jonowi towarzyszy przeciwjon, a w procesie ekstrakcji konieczne jest zachowanie elektroobojętności układu. W innym

przypadku ekstrakcja nie przebiega. Jednym z rozwiązań tego problemu jest stosowanie dwóch receptorów jednofunkcyjnych, które odpowiednio wiążą i przenoszą kation i anion. Natomiast najlepszym rozwiązaniem jest zastosowanie cząsteczki receptora dwufunkcyjnego, który jednocześnie wiąże i ekstrahuje oba jony. Trzecim rozwiązaniem tego problemu jest użycie jednofunkcyjnego receptora anionów w obecności hydrofobowego kationu. Jednakże w takim przypadku mówimy raczej o wymianie jonów, a nie o procesie ekstrakcji. Ponadto w procesie kompleksowania hydrofobowy receptor wiąże silnie hydrofilową sól. Jeżeli balans pomiędzy hydrofilowością, a hydrofobowością tworzonego kompleksu zostanie zbyt przesunięty w kierunku hydrofilowości to w trakcie procesu ekstrakcji będziemy obserwować ekstrakcję receptora solą do warstwy wodnej, a nie pożądany odwrotny efekt.

Pomimo, że proces ekstrakcji przy użyciu receptorów molekularnych obciążony jest licznymi trudnościami to możliwości, które dzięki temu możemy osiągnąć warte są wysiłku. Dlatego też powstają coraz to nowe receptory molekularne o zdolnościach pozwalających na ekstrakcje jonów. W niniejszym przeglądzie postaram się przedstawić kilka typów receptorów molekularnych pozwalających na ekstrakcje soli z warstwy wodnej do warstwy organicznej. Receptory te nie są na tyle wydajnymi ekstrahentami, aby można było stosować je w procesach przemysłowych, stanowią jednak miły krok w rozwoju tej dziedziny.

3. Przegląd literatury

Sessler i inni przedstawili dwufunkcyjny receptor molekularny oparty na szkielecie Calix[4]pirolu. (He i in. 2017) Receptor ten pozwala na ekstrakcje chlorku litu w warunkach ekstrakcji ciecz-ciecz. Lit jest pierwiastkiem powszechnie wykorzystywanym między innymi w bateriach stosowanych w coraz popularniejszych samochodach hybrydowych i elektrycznych. Źródło litu na ziemi jest jednak skończone i szacuje się, że jego zasoby już w 2023 roku nie będą wystarczające na wciąż rosnący popyt. Dlatego też ekstrakcja litu, jako metoda odzyskiwania tego pierwiastka może być odpowiedzią na rosnące zapotrzebowanie. Należy jednak zaznaczyć że ekstrakcja tego kationu jest nietrywialnym zadaniem, wynika to z dużej energii hydratacji kationu litu -475kJ/mol .



Rys.5. Receptory molekularne zbudowane na cząsteczce Calix[4]pirolu.

W swojej pracy autorzy przedstawili struktury trzech obojętnych elektrycznie receptorów molekularnych zbudowanych na cząsteczce Calix[4]pirolu. W przypadku tych receptorów cząsteczki calix[4]pirolu odpowiedzialne są za wiązanie anionów. Kationy wiązane są przez wolne pary elektronowe atomów azotu układu pirydynowego w przypadku receptorów **1** i **3** oraz przy pomocy wolnych par elektronowych atomów tlenów we wszystkich trzech przykładach. Autorzy przeprowadzili badania nad ekstrakcją NaCl/KCl/LiCl w warunkach ekstrakcji ciało stałe-ciecz oraz co ważniejsze w warunkach ciecz-ciecz. W przypadku ekstrakcji z ciała stałego, w którym to rozrywaniu receptorów **2** i **3** w nitrobenzenie znajdowały się nad mieszaniną stałych soli, zaobserwowano olbrzymią preferencję do ekstrakcji chlorku litu. Nawet w przypadku gdy chlorek litu stanowił 1% masowy mieszaniny był on selektywnie przenoszony do roztworu organicznego. Niestety ekstrakcja z ciała stałego do roztworu organicznego jest zdecydowanie prostsza od ekstrakcji w warunkach ciecz-ciecz. Pomimo niezwyklej selektywności w ekstrakcji chlorku litu z ciała stałego, w przypadku ekstrakcji tej soli z warstwy wodnej do warstwy organicznej obserwowana jest silna zależność

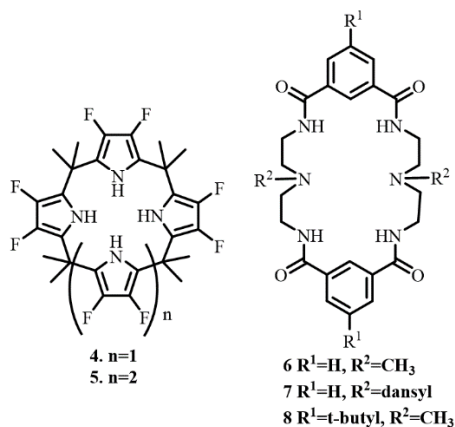
wydajności ekstrakcji od stężenia soli. Receptor **2** przy zastosowaniu 4M roztworu chlorku litu pozwala na osiągnięcie wydajność ekstrakcji oszacowanej na 40%, a w przypadku obniżenia stężenia chlorku litu do 1M wydajność wyniosła 12%. Dane te pokazują, że ekstrakcja soli przy użyciu receptorów molekularnych jest podobnie jak ekstrakcja klasyczna zależna od stałej podziału zależnej od stężeń soli w warstwie wodnej oraz stężenia receptora w warstwie organicznej. Co więcej selektywność ekstrakcji z ciała stałego do roztworu organicznego przedstawiała się w szeregu $\text{LiCl} \gg \text{NaCl} > \text{KCl}$, jednakże w warunkach ekstrakcji ciecz-ciecz selektywność ta jest uzależniona od energii hydratacji jonów metali i przedstawia się $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{LiCl}$. Receptor **3** w warunkach ekstrakcji ciecz-ciecz, ekstrahowany nasyconym roztworem chlorku litu (19,9M) ilościowo tworzy kompleks z solą, badania ekstrakcji tego receptora z nasyconymi roztworami chlorku sodu i potasu, nie wykazują zmian. Możemy więc powiedzieć, że receptor **3** w warunkach ciecz-ciecz jest selektywnym ekstrahentem chlorku litu. Niestety obniżenie stężenia soli w warstwie wodnej do 10M obniżyło wydajność ekstrakcji do jedynie 15%. Porównując receptory **2** i **3** możemy powiedzieć, że są one efektywnymi ekstrahentami w ekstrakcji soli z ciała stałego do warstwy organicznej. Niestety w warunkach ekstrakcji soli z warstwy wodnej do organicznej jedynie receptor **3** pozwala na selektywną ekstrakcję chlorku litu, natomiast wymaga do tego bardzo dużego stężenia soli w warstwie wodnej gdyż w innym przypadku ekstrakcja jest nieefektywna. (He i in. 2018)

Receptor **1** opisany w kolejnej pracy autorów jest selektywnym ekstrahentem wodorotlenku cezu oraz węglanu cezu. Receptor ten, pomimo bardzo dużej zasadowości oraz energii hydratacji wodorotlenku cezu pozwala na jego wyekstrahowanie w warunkach ekstrakcji ciecz-ciecz, nie ekstrahując podobnych wodorotlenków potasu, sodu czy litu. W celu lepszego przybliżenia trudności w ekstrakcji węglanów czy wodorotlenków należy zwrócić uwagę, że energia hydratacji jonu hydroksylowego wynosi -430 kJ/mol , a dla anionu węglanowego aż -1315 kJ/mol natomiast energia ta dla chlorków to -340 kJ/mol . Ponadto receptor ten może ekstrahować chlorek cezu z warstwy wodnej do chloroformowej, ale nie ekstrahuje chlorku litu, potasu czy sodu. Ekstrakcja jonów hydroksylowych oraz węglanowych może być nową metodą pozwalającą na obniżanie pH bez konieczności prowadzenia reakcji zobojętnienia.

Kolejnym przykładem ekstrakcji jonów jest prowadzenie wymiany jonów w obecności hydrofobowego kationu przy zastosowaniu monofunkcyjnego receptora anionów. Stosowanie dużego hydrofobowego kationu w połączeniu z receptorem kationów jest przemysłową metodą separowania jonów. Hydrofobowy kation znajdujący się w warstwie organicznej, wprowadzony jako sól, wymienia swój przeciwjon na jon obecny w warstwie wodnej. Fowler i inni w swojej pracy jako hydrofobowy kation zastosowali azotan Aliquatu 336 ($\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_{7-9}\text{CH}_3]_3\text{NO}_3$) w badaniach prowadzili wymianę pomiędzy jonami azotowymi (V) a siarczanami (VI) obecnymi w warstwie wodnej. Do przenoszenia jonów zastosowali serie fluorowanych calixpiroli **4-5** oraz tetraamidowych makrocykli **6-8**. (Fowler i in. 2008)

Gdy przyjrzymy się strukturom przedstawionych związków możemy zauważyć, dwie istotne różnice, które będą decydowały o zdolnościach ekstrakcji jonów. Pierwszą jest ilość miejsc wiążący anion oraz dopasowanie do wiązanych jonów. W przypadku cząsteczek calixpiroli rozważamy różnice pomiędzy 4 protonami NH oraz mniejszą luką molekularną mogącą pomieścić jon w przypadku związku **4** oraz 5 protonami NH i większą luką w przypadku związku **5**. Ponadto związek **5** jest związkiem o większej lipofilowości niż związek **4** co jest równoznaczne z większą lipofilowością tworzonego kompleksu z anionem. W przypadku bezpośredniego porównania zdolności ekstrakcyjnych związków **4** i **5** lepszym ekstrahentem okazał się związek **5**. Związek ten ekstrahował siarczan z roztworu wodnego zawierającego 10mM NaNO_3 , 0,1mM Na_2SO_4 oraz 1mM NaOH , do chloroformu zawierającego 10mM lipofilowego kationu w postaci soli azotowej. Uzyskując stałą podziału rzędu $0,5 \times 10^{-2}$, po przeliczeniu wartości stężeń siarczanów w warstwie organicznej możemy oszacować wydajność ekstrakcji wynoszącą 0,5%. Należy zauważyć, że autorzy podjęli się próby ekstrakcji jednego z najbardziej hydrofilowego anionu jakim jest siarczan VI. Ponadto autorzy zastosowali bardzo małe stężenia, ale przedstawiony przez nich proces prowadzony być może w trybie ciągłym. Gdy porównamy receptory calixpirolowe z zaprezentowanymi przez autorów tetraamidowymi makrocyklami, zauważymy zdecydowane zwiększenie lipofilowości. Najmniej lipofilowym makrocyklem był związek **3**, który w warunkach eksperymentu okazał się

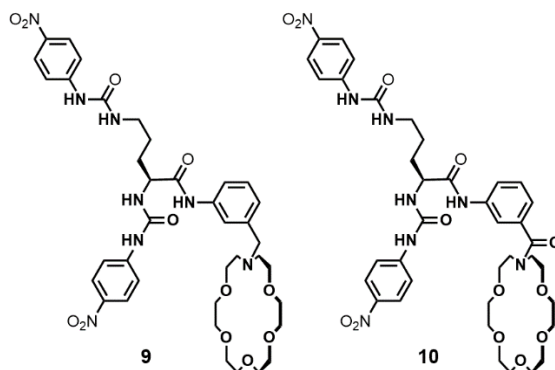
niezdolny do ekstrakcji jonów. Najbardziej lipofilowym receptorem był receptor **7**, nie dziwi więc, że prowadzenie ekstrakcji siarczanów przy jego użyciu jest najbardziej wydajnym procesem. Praca ta pokazuje jak niewielkie zmiany w sile wiązania w połączeniu z różnicami w lipofilowości zmieniają zdolności ekstrakcyjne receptorów molekularnych. Należy jednak nadmienić, że pomimo iż receptory te nie były zbyt wydajnymi ekstrahentami to przy ich pomocy udało się przeprowadzić ekstrakcje niezgodną z serią Hofmeister'a wymieniając azotan na siarczan. Seria ta przedstawia zdolności anionów do wysalania białek, co może być bezpośrednio porównane do siły hydratowania jonów. Im wyżej w serii znajduje się dany anion tym ciężiej jest go wyekstrahować.



Rys.6. Monofunkcyjne receptory kationów seria fulorowanych calixpiroli oraz tetraamidowych makrocykli

$F^- \approx SO_4^{2-} > HPO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > ClO_3^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$
Rys.7. Seria Hofmeister'a.

Kolejnym przykładem receptora molekularnego zdolnego do ekstrakcji jonów w warunkach ciecz-ciecz. Jest receptor zbudowany na szkielecie endogenego aminokwasu L-ornityny. Praca przedstawiona przez Piątka i innych, zakłada wykorzystanie dwufunkcyjnego obojętnego elektrycznie receptora molekularnego do ekstrakcji chlorku potasu. Jako ugrupowania wiążące jony autorzy użyli dwóch ugrupowań mocznikowych jako domen wiążących anion oraz alkilowanej lub acylowanej 1-aza-18-korony-6 jako domeny wiązania kationu. (Zarzewski i in. 2018)



Rys.8. Dwufunkcyjne receptory molekularne zbudowane na szkielecie L-ornityny

Receptory 9 i 10 różniły się od siebie rodzajem zastosowanej domeny wiążącej kationy. W przypadku receptora 9 wykorzystującego alkilowaną 1-aza-18-koronę-6 autorzy obserwowali zwiększenie zdolności kompleksotwórczych tego receptora wobec kationów jak i samych soli. Badania ekstrakcyjne przeprowadzono w warunkach ciecz-ciecz, roztwór chloroformu zawierający receptor molekularny ekstrahowany był wodnymi roztworami chlorku sodu, potasu oraz amonu o stężeniach 50mM. Receptor 9 pozwolił na ekstrakcje dwóch soli chlorku potasu oraz chlorku amonu, z wydajnością odpowiednio 97% oraz 93%. W przypadku ekstrakcji chlorku sodu wydajności wynosiła zaledwie 6%. Dla porównania receptor 10, którego wartości stałych trwałości tworzonych kompleksów były mniejsze, nie pozwolił na ekstrakcje żadnej z soli. Na podstawie uzyskanych wyników widać, jak niewielkie zmiany strukturalne wpływają na proces ekstrakcji. Zmiana rodzaju wiązania pomiędzy domeną wiązania kationu a platformą molekularną obniżyła wydajność ekstrakcji z 97% do 0%. Dlatego też nie jesteśmy w stanie przewidzieć zdolności ekstrakcyjnych receptorów molekularnych, ponieważ najmniejsze zmiany mogą mieć olbrzymi wpływ na ich efektywność.

4. Podsumowanie

Ekstrakcja soli z roztworów wodnych do roztworów organicznych jest trudnym zadaniem obarczonym wieloma problemami. Pomimo, że tematyka ta jest intensywnie badana i rozwijana to przykładów receptorów molekularnych o takich możliwościach jest niewiele. Silne wiązanie jonów w rozpuszczalnikach organicznych, nie zapewnia efektywnej ekstrakcji z wodnych roztworów. Wynika to z trudnej to pokonania bariery hydratacji jonów i zapewnienia im odpowiedniej stabilizacji w rozpuszczalnikach organicznych. Kolejnym aspektem jest balans pomiędzy hydrofobowością a hydrofilowością tworzonych kompleksów. Zbyt mała hydrofobowość kompleksu zdecydowanie zmniejsza zdolności ekstrakcyjne, bądź zupełnie je uniemożliwia. Jednakże pomimo, że tematyka ta jest tematyką trudną obarczoną wieloma problemami, to uzyskanie receptorów zdolnych do efektywnej ekstrakcji będzie bardzo przełomowe dla wielu dziedzin nauki.

5. Literatura

- Busschaert N, Caltagirone C, Rossom WV i in. (2015) Applications of Supramolecular Anion Recognition. *Chemical Reviews* 115: 8038–8155.
- Fowler CJ, Haverlock TJ, Moyer BA i in. (2008) Enhanced Anion Exchange for Selective Sulfate Extraction: Overcoming the Hofmeister Bias. *Journal of the American Chemical Society* 130: 14386-14387.
- Gokel GW, Leevy WM, Weber ME (2004) Crown Ethers: Sensors for Ions and Molecular Scaffolds for Materials and Biological Models. *Chemical Reviews* 104: 2723–2750.
- Kim SK, Sessler JL (2010) Ion pair receptors. *Chemical Society Reviews* 39: 3784-3809.
- He Q, Peters GM, Lynch VM i in. (2017) Recognition and Extraction of Cesium Hydroxide and Carbonate by Using a Neutral Multitopic Ion-Pair Receptor. *Angewandte Chemie International Edition* 56: 13396–13400
- He Q, Williams NJ, Oh JH i in. (2018) Selective Solid–Liquid and Liquid–Liquid Extraction of Lithium Chloride Using Strapped Calix[4]pyrroles. *Angewandte Chemie International Edition* 57: 11924–11928
- Steed JW, Atwood JL (2009) *Supramolecular Chemistry* 2nd edition. John Wiley & Sons: 114-122.
- Zakrzewski M, Załubiniak D, Piątek P (2018) An ion-pair receptor comprising urea groups and N-benzyl-aza-18-crown-6: effective recognition and liquid–liquid extraction of KCl salt. *Dalton Transactions* 47: 323-330.