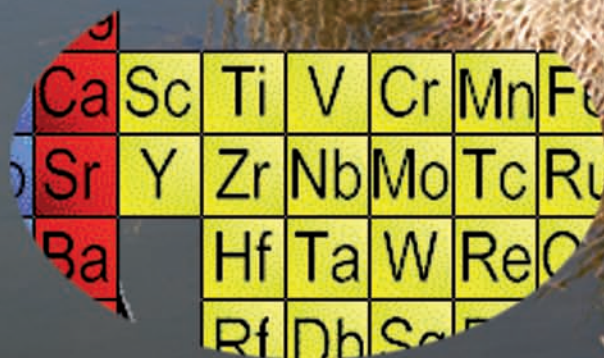


ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM VI

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os
		Rf	Dh	Sg	Bh	Hs

ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM VI

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



CURSIVA
2016

Recenzenci

dr Joanna Kurczewska
dr hab. Zbigniew Rozwadowski, prof. ZUT

Wydanie I
2016

Cursiva

<http://www.cursiva.pl>

ISBN 978-83-62108-35-0

Spis treści

Książka adresowa 7

Rozdział 1 15

ZANIECZYSZCZENIA UKŁADÓW WODNYCH ZWIĄZKAMI
ORGANICZNYMI – AKTUALNE PROBLEMY I ROZWIĄZANIA

Przemysław Bartczak, Sonia Żółtowska, Teofil Jesionowski

Rozdział 2 59

WPLYW EKSPLOATACJI ZŁÓŻ GAZU ŁUPKOWEGO NA
KOMPONENTY ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Joanna Gluzińska, Mariola Bodzek-Kochel, Barbara Sołtysik

Rozdział 3 75

WYKORZYSTANIE ŻYWIC CHELATUJĄCYCH DO SEPARACJI
JONÓW METALI Z ROZTWORU PO ŁUGOWANIU ZUŻYTEGO
KATALIZATORA WANADOWEGO

Krzysztof Mazurek, Urszula Kielkowska, Piotr Grzesiak

Rozdział 4 91

LIGNINA JAKO PRODUKT ODPADOWY PRZEMYSŁU
CELULOZOWO-PAPIERNICZEGO – ZASTOSOWANIE ORAZ
ASPEKT ŚRODOWISKOWY

Łukasz Kłapiszewski, Tadeusz J. Szalaty, Teofil Jesionowski

Rozdział 5 139

ZASTOSOWANIE FOTOKATALIZY W INTEGROWANEJ
OCHRONIE ROŚLIN

*Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk, Grzegorz Schroeder, Waldemar
Dąbrowski*

Rozdział 6 159

POLIFOSFORANY W NAWOZACH CIEKŁYCH

Barbara Cichy, Szymon Dulik

Rozdział 7 181

PROCESY WYTWARZANIA B-Ni WARSTW POWIERZCHNIOWYCH
GALWANICZNO-DYFUZYJNO-LASEROWYCH

Aneta Bartkowska

Rozdział 8 189

METODY WYZNACZANIA PRZENIESIENIA ELEKTRONÓW
W SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ MONOWARSTWACH (SAM)

Justyna Czupryniak, Paweł Błażej Rudnicki, Tadeusz Ossowski

Rozdział 9 209

CHARAKTERYSTYKA SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ
MONOWARSTW NA POWIERZCHNI ELEKTROD

*Justyna Czupryniak, Paweł Błażej Rudnicki, Katarzyna Kroll-
Kamień, Tadeusz Ossowski*

Rozdział 10 237

WPLYW LASEROWEJ OBRÓBKI CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ
GEOMETRYCZNĄ POWIERZCHNI I STAN WARSTWY
WIERZCHNIEJ ORAZ WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI STALI 41Cr4

Aneta Bartkowska, Dariusz Bartkowski

Rozdział 11 247

ZASADOWA DEPOLIMERYZACJA POLITEREFTALANU ETYLENU
ŹRÓDŁEM ODZYSKU CENNYCH SUBSTANCJI

Mariola Bodzek-Kochel, Barbara Sołtysik, Joanna Gluzińska

Rozdział 12 267

EMISJA ZWIĄZKÓW SIARKI Z HM GŁOGÓW I WPLYW NA STAN
ŚRODOWISKA

*Piotr Grzesiak, Tadeusz Hłyń, Joanna Łukaszyk, Grzegorz
Schroeder*

Rozdział 13 295

WYBRANE FITOHORMONY JAKO SUBSTANCJE AKTYWNE
W PRZEMYSŁE KOSMETYCZNYM I FARMACEUTYCZNYM

Alicja Kapuścińska, Izabela Nowak

Rozdział 14 313

WIELOPOZIOMOWY WPLYW SZKODLIWYCH CZYNNIKÓW NA
EKOSYSTEM WODNY

Beata Messyasz, Ewa Treska

Rozdział 15 333

ZMIANY SEZONOWE ZAWARTOŚCI KRYSZTAŁÓW CaCO_3 ORAZ
PERYFITONOWYCH OKRZEMEK NA POWIERZCHNI PLECH
CLADOPHORA GLOMERATA

*Beata Messyasz, Marta Pikosz, Joanna Piechota, Anna
Radziszewska, Ewa Treska, Agata Kołodziejaska*

Rozdział 16 357

STRĄCANIE WĘGLANU WAPNIA Z ROZCIĘNCZONYCH PŁYNÓW
ODPADOWYCH METODY SOLVAY'A W TEMPERATURZE 323K

*Urszula Kielkowska, Przemysław Kuchnicki, Krzysztof Mazurek,
Sebastian Drużyński, Aleksandra Szalla*

Książka adresowa

Przemysław Bartczak

Politechnika Poznańska

Wydział Technologii Chemicznej

Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej

Zakład Technologii Chemicznej

ul. Berdychowo 4

60-965 Poznań

przemyslaw.m.bartczak@doctorate.put.poznan.pl

Aneta Bartkowska

Politechnika Poznańska

Instytut Inżynierii Materiałowej

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5

60-965 Poznań

aneta.bartkowska@put.poznan.pl

Dariusz Bartkowski

Politechnika Poznańska

Instytut Technologii Materiałów

pl. M. Skłodowskiej-Curie 5

60-965 Poznań

dariusz.bartkowski@put.poznan.pl

Mariola Bodzek-Kochel

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice
mariola.bodzek-kochel@ichn.gliwice.pl

Barbara Cichy

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice
barbara.cichy@ichn.gliwice.pl

Justyna Czupryniak

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
justyna.czupryniak@gmail.com

Waldemar Dąbrowski

Grupa Azoty
Zakłady Chemiczne “Police” S.A.
ul. Kuźnicka 1
72-010 Police
waldemar.dabrowski@grupaazoty.com

Sebastian Drużyński

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Szymon Dulik

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice

Joanna Gluzińska

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice
joanna.gluzinska@ichn.gliwice.pl

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. Wł. Węgorka 20
60-318 Poznań
grzesiak@iorpib.poznan.pl

Tadeusz Hłyń

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. Wł. Węgorka 20
60-318 Poznań
t.hlyn@iorpib.poznan.pl

Teofil Jesionowski

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
teofil.jesionowski@put.poznan.pl

Alicja Kapuścińska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań
alicja.kapuscinska@amu.edu.pl

Urszula Kielkowska

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń
urszula.kielkowska@chem.umk.pl

Łukasz Kłapiszewski

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl

Agata Kołodziejska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Eksperymentalnej
Zakład Ekofizjologii Roślin
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań
hogata@amu.edu.pl

Katarzyna Kroll-Kamień

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk

Przemysław Kuchnicki

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Joanna Łukaszyk

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. Wł. Węgorka 20
60-318 Poznań
j.lukaszyk@iorpib.poznan.pl

Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń
mazur@chem.uni.torun.pl

Beata Messyasz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań
messyasz@amu.edu.pl

Izabela Nowak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań
nowakiza@amu.edu.pl

Tadeusz Ossowski

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
tadeusz.ossowski@ug.edu.pl

Joanna Piechota

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań
joasia556@gmail.com

Marta Pikosz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań
marta_pikosz@wp.pl

Anna Radziszewska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań
anna.m.radziszewska@gmail.com

Paweł Błażej Rudnicki

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk

Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań
schroede@amu.edu.pl

Barbara Soltysik

Instytut Nowych Syntez Chemicznych
Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach
ul. Sowińskiego 11
44-101 Gliwice
barbara.soltysik@ichn.gliwice.pl

Tadeusz J. Szalaty

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
tadeusz.h.szalaty@doctorate.put.poznan.pl

Aleksandra Szalla

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Jurija Gagarina 7
87-100 Toruń

Ewa Treska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań
ewatres@gmail.com

Sonia Żółtowska

Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
Zakład Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4
60-965 Poznań
sonia.zoltowska@student.put.poznan.pl

Rozdział 1

ZANIECZYSZCZENIA UKŁADÓW WODNYCH ZWIĄZKAMI ORGANICZNYMI – AKTUALNE PROBLEMY I ROZWIĄZANIA

Przemysław Bartczak, Sonia Żółtowska, Teofil Jesionowski

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut
Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Technologii Chemicznej,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

1. WODA – ŹRÓDŁO ŻYCIA

Natura dostarcza wszystkich niezbędnych do życia elementów – woda należy do najistotniejszych zasobów ziemskich. Obecna była na długo przed rozwojem życia na ziemi, a bez niej życie jakie znamy nie jest możliwe. Woda znajduje się w całej biosferze ziemskiej. Największe skupiska wody stanowią oceany, które pokrywają ok. 70% powierzchni globu ziemskiego, woda obecna jest również w jeziorach, rzekach, lodowcach. Dodatkowo występuje w atmosferze (chmury, para wodna), ale również duże ilości wody można znaleźć w skorupie ziemskiej – w postaci hydratów [1-2]. Co więcej, dorosły człowiek składa się z 70% z wody, a rośliny również magazynują wodę m.in. w wakuolach [3-4]. Bez niej nie byłby możliwy rozwój cywilizacyjny i techniczny. Bierze ona udział w procesach formowania rzeźby terenu, wpływa na klimat, jest środowiskiem życia większości organizmów żywych. Stanowi ważny substrat reakcji biochemicznych, a także surowiec i rozpuszczalnik powszechnie stosowany w przemyśle. Często wykorzystywana jest jako alternatywne źródło energii, ale przede wszystkim woda jest niezbędna do przeżycia wszystkich organizmów ziemskich [5-6]. Już w starożytności wodzie przypisywano fundamentalne znaczenie. Tales z Miletu wodę uznał za *Arche* – podstawę wszystkiego.

Arystoteles i Empedokles w wodzie widzieli jeden z czterech żywiołów. Woda została uznana za żywiol również w tradycji chińskiej i japońskiej [7].

1.1. ZASOBY WODNE ZIEMI

Woda na ziemi jest praktycznie wszędzie. Na rysunku 1 przedstawiono dokładny podział zasobów wodnych ziemi.



Rysunek 1. Zasoby wodne ziemi, na podstawie [8]

Jak wiadomo tylko 2% całkowitej ilości wody na ziemi stanowi woda słodka. Co więcej z tych 2% tylko 1% występuje w postaci wody powierzchniowej znajdującej się w rzekach i jeziorach. Pozostałą ilość stanowią lodowce (69%) i woda gruntowa (30%). Objętościowo powierzchniowe zasoby wodne to ok. 93 000 km³ i stanowią one podstawowe źródło wody w dla całej społeczności świata w XXI wieku [8].

Znalezienie źródła czystej wody pitnej było i jest wyzwaniem dla ludzkości na przestrzeni wieków. W przeszłości, kiedy nie było żadnej aktywności przemysłowej, woda z rzek, jezior czy zbiorników podziemnych była czysta i nadawała się do spożycia przez ludzi i zwierzęta. Jednak na skutek szybkiej industrializacji i rozwoju rolnictwa zapotrzebowanie na wodę wzrasta, co doprowadziło do generowania ogromnych ilości ścieków zawierających szereg zanieczyszczeń, stanowiących zagrożenie dla zdrowia ludzi, jak i zwierząt [9-10]. Według raportu ONZ, około 2 mln ton różnych odpadów dziennie trafia do wód, w tym odpadów z produkcji przemysłowej i chemikaliów, odpadów komunalnych i rolniczych (nawozy, pestycydy, i pozostałości pestycydów) [11]. Ponadto, według Światowej Rady Wodnej oraz Światowej Organizacji Zdrowia obecnie produkuje się więcej ścieków niż w jakimkolwiek innym momencie w historii planety, a ponadto w przyszłości więcej niż jedna na sześć osób nie będzie mieć dostępu do czystej wody pitnej [12]. Dodatkowo jak wynika

z raportu WHO około 2,6 miliarda ludzi na świecie nie ma posiada odpowiednich urządzeń sanitarnych – co stanowi blisko 42% światowej populacji, a około 1,1 miliarda ludzi nie ma szans na dostęp do wody zdatnej do picia. Szacuje się również, że w połowie tego stulecia, około 7 miliardów ludzi w sześćdziesięciu krajach będzie cierpieć na niedobór wody [13].

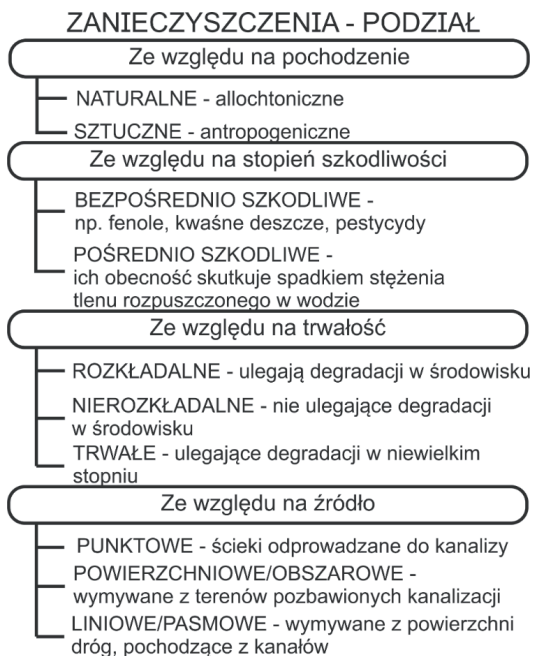
Bezpieczna i łatwo dostępna woda jest ważna dla zdrowia publicznego, nieważne czy jest ona wykorzystywana do picia, użytku domowego, produkcji żywności czy do celów rekreacyjnych. Lepszy dostęp do wody i urządzeń sanitarnych oraz efektywniejsze zarządzanie zasobami wodnymi, może sprzyjać wzrostowi gospodarczemu krajów i w znacznym stopniu przyczynić się do zmniejszenia ubóstwa. W 2010 roku Zgromadzenie Ogólne ONZ jednoznacznie uznało prawo człowieka do wody i urządzeń sanitarnych. Każdy ma prawo do dostępu do wystarczającej ilości, bezpiecznej wody. Dlatego w XXI wieku istotne jest znalezienie ekonomicznych i efektywnych metod uzdatniania i oczyszczania wody tak aby nie zabrakło jej nam i przyszłym pokoleniom [14].

1.2. POJĘCIE ZANIECZYSZCZENIA I ICH PODZIAŁ

Zanieczyszczenie wód stanowi jeden z największych problemów obecnego wieku. W poprzednich stuleciach w wodzie dominowały zanieczyszczenia pochodzenia naturalnego. Ich obecność wynikała z rozwoju i obumierania wodnych organizmów roślinnych i zwierzęcych. Dodatkowo część zanieczyszczeń związana była z wypłukiwaniem pewnych substancji ze skał i gleb. Rozwój przemysłu i urbanizacja świata spowodowała wzrost ilości generowanych ścieków oraz odprowadzanie do nich wielu substancji niebezpiecznych [9-10].

Odwołując się do ustaw z dnia 27 kwietnia 2001 r. prawo ochrony środowiska oraz z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie jako zanieczyszczenie uznaje się wprowadzenie do środowiska naturalnego substancji stałych, ciekłych lub gazowych w takim stężeniu, które powodują niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka czy ekosystem do którego zostały wprowadzone oraz mogą wywoływać inne ujemne zmiany [15-16].

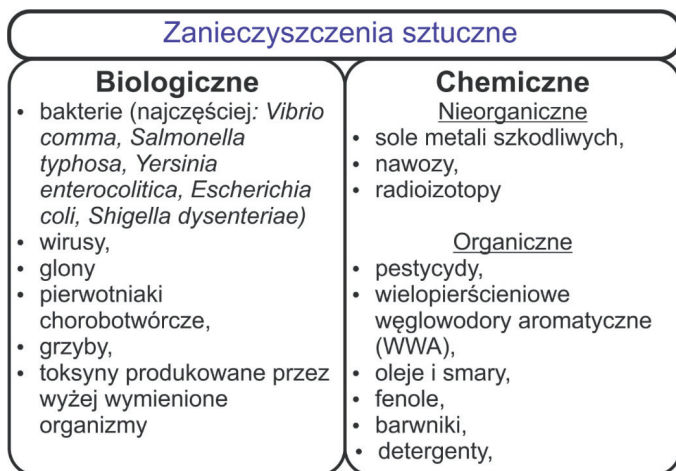
Zanieczyszczenia wody można podzielić ze względu na kilka czynników, co przedstawiono na rys. 2.



Rysunek 2. Podział zanieczyszczeń, na podstawie [4,17]

Z technologicznego punktu widzenia najistotniejszy wydaje się podział zanieczyszczeń ze względu na pochodzenie. Zanieczyszczenia naturalne są obecne w wodzie od wieków i nie stanowią większego zagrożenia dla człowieka. Zanieczyszczenia sztuczne są efektem rozwoju cywilizacji i stanowią ogromne niebezpieczeństwo dla życia ludzkiego oraz równowagi ekologicznej. Podział zanieczyszczeń sztucznych przedstawiono na rys 3.

Zanieczyszczenia sztuczne stanowią szeroką grupę związków, których obecność skutkuje degradacją środowiska naturalnego. Wiele badań sugeruje, że ich stężenie w wodach powierzchniowych i gruntowych utrzymuje się na poziomie $\mu\text{g/L}$ jednakże już takie ilości stanowią zagrożenie dla zdrowia i życia ludzkiego. Dodatkowo substancje te mogą wykazywać działanie synergiczne, co skutkuje spotęgowaniem ich toksyczności [10, 18-19].



Rysunek 3. Podział zanieczyszczeń sztucznych, na podstawie [4,17]

1.3. ŹRÓDŁA ZANIECZYSZCZEŃ

Zanieczyszczenia do środowiska trafiają różnymi drogami, jednak za najistotniejsze uważa się ścieki komunalne i przemysłowe. W tabeli 1 zestawiono najistotniejsze źródła zanieczyszczeń.

Tabela 1. Źródła zanieczyszczeń układów wodnych [17,19-21]

Grupa związków	Źródła
Syntetyczne środki powierzchniowo czynne	Ścieki z gospodarstw domowych (po praniu, myciu), przemysł papierniczy, włókienniczy, gumowy, naftowy, odpady po procesie flotacji.
Środki higieny osobistej (kremy, dezodoranty, flirty UV, perfumy)	Ścieki domowe, odpady i ścieki z przemysłu kosmetycznego.
Pestycydy (herbicydy, insektycydy)	Odcieki z pól uprawnych, pozostałości po spryskiwaniu rowów przy drogach, ścieki z nieprawidłowego czyszczenia maszyn rolniczych, odpady przemysłu chemicznego, pozostałości po opryskach w sadownictwie i leśnictwie, ścieki domowe (pozostałości po opryskach trawników, drzewek ozdobnych i upraw).

Grupa związków	Źródła
Nawozy	Odcieki z pól uprawnych, sadów, ogrodów, trawników.
Fenole	Ścieki pochodzące z przemysłu: gumowego, przetwórstwa polimerów, gazowni, koksowni. Odpad przy produkcji pestycydów i barwników. Ścieki z rafinerii.
Barwniki	Przemysł papierniczy, tekstylny, polimerowy. Odpady z produkcji tonerów do drukarek.
Jony metali szkodliwych dla środowiska	Przemysł zbrojeniowy, transportowy, ceramiczny, elektrochemiczny, górnictwo, hutnictwo, galwanizernie.
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	Ścieki komunalne i pochodzące z przemysłu ciężkiej syntezy chemicznej, gumowego, przetwórstwa ropy naftowej, produkcji paliw, elektrowni.
Radioaktywne substancje	Odpady promieniotwórcze z elektrowni, odpady ze szpitali i laboratoriów badawczych, odpady wojskowe.
Farmaceutyki	Odpady szpitalne, komunalne, odpady z przemysłu farmaceutycznego, nieprawidłowo przetworzone przeterminowane leki.

Zanieczyszczenia w biosferze wędrują razem w z wodą w jej cyklu hydrologicznym. Woda parując do atmosfery pochłania obecne w powietrzu zanieczyszczenia po czym, na skutek spadku temperatury skrapla się i w postaci kwaśnych deszczy dociera z powrotem do powierzchni ziemi zanieczyszczając wodę i glebę. Zanieczyszczenia znajdujące się na powierzchni ziemi (pestycydy na polach, barwniki, toksyczne ścieki) oraz pyły zostają wymywane z deszczem czy śniegiem i trafiają do wód powierzchniowych i gruntowych. Część wód opadowych (razem z pochłoniętymi zanieczyszczeniami) trafia do rzek skąd płynię do mórz i oceanów. Zanieczyszczona woda zasila również jeziora i infiltruje glebę docierając do wód gruntowych. Rośliny pobierając zanieczyszczoną wodę akumulują w swoich tkankach zanieczyszczenia. A zanieczyszczona woda ze źródeł powierzchniowych trafia do kranów [17,21-22].

1.4. CHARAKTERYSTYKA ZANIECZYSZCZEŃ

Zanieczyszczenia sztuczne stanowią szeroką grupę związków o zróżnicowanym działaniu, jednak posiadają wiele cech wspólnych. Są to substancje rozpuszczalne w tłuszczach, wykazujące tendencję do akumulacji w łańcuchu pokarmowym. W wodzie zostają wbudowane w komórki zooplanktonu i fitoplanktonu. Dalej zjadane przez ryby roślinożerne odkładają się w tkance tłuszczowej tych zwierząt. Te z kolei zjadane są przez kolejne ogniwo łańcucha pokarmowego. W ten sposób następuje akumulacja pochłoniętych zanieczyszczeń na każdym poziomie piramidy troficznej. Należy pamiętać, że stężenie toksyn jest wyższe dla każdego ogniwa łańcucha pokarmowego – przez to ludzie jako ostatni konsumenci są najbardziej narażeni na pochłanianie substancji toksycznych w wysokich dawkach [3,23]. Substancje te charakteryzują się wysoką trwałością w warunkach środowiskowych – trudno ulegają procesom biodegradacji, przez co mogą być swobodnie przenoszone przez, co powoduje że często zostają wykryte daleko od miejsca uwolnienia. Zanieczyszczenia – przede wszystkim pestycydy oraz sole metali – są substancjami silnie toksycznymi dla organizmów żywych, wykazują działanie mutagenne (ekspozycja na dane zanieczyszczenie może skutkować mutacjami genetycznymi w następnych pokoleniach), teratogenne (powodują zaburzenia w fazie rozwoju embrionalnego ludzi i zwierząt) oraz rakotwórcze [21,23-24].

Według naukowców za najbardziej rozpowszechnione zanieczyszczenia uznaje się substancje organiczne przede wszystkim: pestycydy, fenole, barwniki, syntetyczne surfaktanty oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [10,19,25-28]. Substancje te nie ulegają degradacji na skutek klasycznych metod oczyszczania ścieków, a często zastosowanie nowoczesnych technik rozkładu (takich jak ozonowanie, czy fotodegradacja) prowadzi do powstania równie toksycznych produktów ubocznych. To wszystko skutkuje tym, że niezmiennione zanieczyszczenia organiczne oraz w postaci toksycznych metabolitów trafiają do wód powierzchniowych, a stamtąd do kranów [11].

Jakość wody pitnej jest niezmiernie ważna we współczesnym świecie. Światowa Organizacja Zdrowia, Unia Europejska oraz Ministerstwo Środowiska ściśle określają parametry wody, która może zostać spożyta przez ludzi. Dyrektywa Rady Europy 98/83/WE informuje, że maksymalne sumaryczne stężenie pestycydów w wodach nie powinno być wyższe niż 0,5 µg/l [29]. Ministerstwo Środowiska dokładniej określa poszczególne dozwolone poziomy dzieląc wody na trzy kategorie A1 – wody niewymagające specjalnych metod oczyszczania, A2 – wody potrzebujące typowych metod oczyszczania oraz A3 – wody wymagające specjalistycznych metod oczyszczania. Zgodnie z ustawą dopuszczalne stężenie fenolu (indeks fenolowy) mieści się w zakresie

0,001 do 0,1 mg/L dla wód typu A1 i A3, dopuszczalne stężenie pestycydów wynosi 0,001 mg/L, 0,0025 oraz 0,005 mg/L odpowiedni dla wód klasy A1, A2 i A3 [30].

Problem zanieczyszczeń wód stał się obecnie tematem dyskusji na całym świecie. Bez dostępu to czystej, świeżej wody cywilizacja nie jest w stanie przetrwać. Głównymi źródłami zanieczyszczeń wód gruntowych są ścieki komunalne, toksyczne odpady przemysłowe oraz ścieki z pól. W ostatnich latach wiele niebezpiecznych substancji zostało wykrytych w wodzie pitnej, wśród nich można wyróżnić: mikrozanieczyszczenia, pestycydy, związki fenolu, produkty do pielęgnacji ciała, antybiotyki oraz leki hormonalne. Zawartość tych związków w wodzie często przekracza dozwolone stężenia, co skutkuje zwiększeniem możliwości występowania poważnych problemów zdrowotnych u ludzi. Światowa Organizacja Zdrowia szacuje, że za ok. 80% współcześnie występujących chorób odpowiada skażenie wody pitnej substancjami organicznymi. Taki stan rzeczy wymusza potrzebę ciągłego doskonalenia i rozwoju nowych metod oczyszczania wody, które byłyby ekonomicznie opłacalne i przyjazne środowisku [31-33].

2. PESTYCYDY JAKO ZANIECZYSZCZENIA WÓD

W przeciągu ostatniej dekady nastąpił znaczny rozwój rolnictwa spowodowany nie tylko mechanizacją produkcji, ale również postępowaniem w produkcji środków ochrony roślin (pestycydów). Pestycydów nie można jednak utożsamiać tylko z agrotechniką. Powszechnie używane są w leśnictwie, sadownictwie, a nawet w przydomowych działkach i ogrodach.

Określenie pestycyd pochodzi od łacińskich słów *pestis* – szkodnik i *cedeo* – niszczyć i oznacza każdą substancję lub mieszaninę substancji przeznaczoną do niszczenia, odstraszania i łagodzenia skutków obecności niechcianych patogenów. Pojęcie to odnosi się również do wszelkich substancji i mieszanin (łącznie z mikroorganizmami i wirusami) będących regulatorami wzrostu roślin, defoliantami, osuszaczami i stabilizatorami azotu [34]. Zgodnie z definicją van Tiela [35] substancje te i ich mieszaniny stosowane są w celu:

- regulowania ilości szkodników niszczących rośliny całkowicie lub częściowo,
- wyniszczania populacji chwastów,
- zwalczania lub odstraszania pasożytów zewnętrznych zwierząt oraz roślin,
- koordynowania wzrostu roślin,
- usuwania mikroorganizmów przyspieszających procesy gnilne produktów roślinnych,

- zwalczania niechcianych organizmów – w tym także grzybów – występujących m.in. w pomieszczeniach.

Pomimo wielu zalet stosowania pestycydów należy wspomnieć, że są to substancje stanowiące główne źródło zanieczyszczeń wód [36-37]. Jest to spowodowane tym, że związki te łatwo przedostają się do gleby i zanieczyszczają wody powierzchniowe oraz gruntowe [36]. Dodatkowo, w większości przypadków, są to substancje toksyczne, nowotworowe oraz mutagenne [37].

2.1. KLASYFIKACJA PESTYCYDÓW

Do grupy pestycydów zaliczyć można szereg różnych związków. Podstawowa kwalifikacja środków ochrony roślin bazuje na ich znaczeniu użytkowym (rys. 4).

PESTYCYDY	
Zoocydy	•Substancje używane do zwalczania szkodników np. owadów, gryzoni czy bakterii
Herbicydy	•Substancje chwastobójcze
Fungicydy	•Środki grzybobójcze i grzybobstatyczne
Synergetyki	•Substancje potęgujące działanie innych środków
Desykanty	•Środki wysuszające liście
Defloranty	•Substancje usuwające nadmierną ilość kwiatów

Rysunek 4. Podział pestycydów ze względu na ich zastosowanie [38]

Najszerszą grupę pestycydów stanowią zoocydy [38], wśród nich można wyróżnić kilkanaście klas ze względu na zastosowanie tych związków. Najbardziej znanymi zoocydami są insektycydy – substancje owadobójcze, bakteriocydy – środki bakterio-bójcze oraz repelenty – środki odstrasżające szkodniki. Insektycydy są najczęściej stosowanym typem pestycydów na całym świecie (stanowią około 44% rynku pestycydów) [39].

Drugim na świecie, najczęściej stosowanym rodzajem pestycydów są herbicydy [39] – substancje chwastobójcze, które można podzielić ze względu na działanie na [38]:

- totalne – niszczące całą populację,
- wybiórcze – eliminujące określone gatunki,
- regulatory wzrostu roślin – stymulujące lub hamujące procesy życiowe roślin.

Pestycydy stanowią szeroką grupę związków organicznych i nieorganicznych, przy czym tych drugich jest znacznie mniej. Wśród organicznych pestycydów wyróżnia się związki o różnej budowie chemicznej – od prostych węglowodorów do wielopierścieniowych związków aromatycznych (tabela 2).

Tabela 2. Najczęściej stosowane grupy organicznych pestycydów oraz ich właściwości [38]

Grupa	Rodzaj pestycydu	Trwałość	Rozpuszczalność w wodzie	Transport w glebie
Kationowe związki heterocykliczne	Herbicydy	Duża	Dobra	Erozja
Triazyny	Herbicydy	Umiarkowana	Zależy od pH	Erozja
Pochodne fenylomocznika	Herbicydy	Umiarkowana	Różna	Wypłukiwanie
Pochodne dinitroaniliny	Herbicydy	Umiarkowana	Słaba	Erozja
Pochodne kwasu fenoksyoctowego	Herbicydy	Umiarkowana	Dobra	Erozja
Pyretroidy	Insektycydy	Krótka	Wyjątkowo słaba	Erozja
Związki fosfoorganiczne	Insektycydy	Krótka	Dobra	Wymywanie

Głównym składnikiem najczęściej stosowanych pestycydów są kwas 2,4dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) oraz kwas 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowy (MCPA). Obie substancje należą do grupy pochodnych kwasu fenoksyoctowego [38]. Ich popularność można porównać do znaczenia dichlorodifenylo-trichloroetanu (DDT) stosowanego w latach 60'ych XX wieku na wielką skalę w celu zwalczania owadów [38].

Pestycydy są to substancje, które powinny wykazywać toksyczność

wybiórczą tzn. ich szkodliwe działanie powinno dotyczyć tylko organizmów docelowych, przy pozostaniu obojętnym na organizmy niebędące głównym celem ich stosowania. Jednak nie istnieją takie substancje, które spełniałyby ten warunek, dlatego też pestycydy są substancjami niebezpiecznymi dla środowiska oraz ludzi [38].

Klasyfikacja pestycydów ze względu na toksyczność dla środowiska naturalnego powinna być zgodna z ustawą o substancjach i preparatach chemicznych oraz z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 roku [40]. Toksyczność dla każdego elementu ekosystem kształtuje się inaczej, przez co podział w oparciu o ten czynnik jest również zmienny. Dla ekosystemu wodnego klasyfikację tą zademonstrowano w tabeli 3 [38].

Tabela 3. Klasyfikacja toksyczności pestycydów w odniesieniu do stopnia zagrożenia wód powierzchniowych [38]

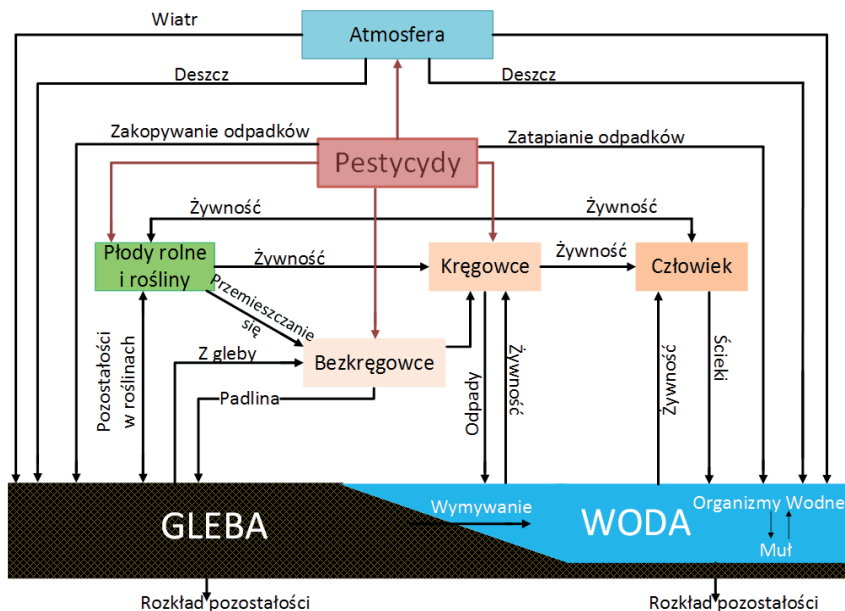
Klasa	Stopień zagrożenia	Dopuszczalne stężenie w wodach powierzchniowych mg/L	Trwałość w środowisku wodnym liczba dni	Trwałość w glebie
I	Mało szkodliwe	> 0,1	< 5	W ciągu miesiąca
II	Umiarkowanie szkodliwe	0,01 – 0,1	6-10	1-6 miesięcy
III	Szkodliwe	> 0,0001 i < 0,01	11 – 30	0,5 – 2 lat
IV	Szczególnie szkodliwe	0,0001 i mniej	> 30	Powyżej 2 lat

Pestycydy w zależności od ekosystemu, w którym się znajdują mogą w różnym stopniu zagrażać środowisku naturalnemu [38]. Wynika to z budowy chemicznej tych związków oraz zdolności do rozkładania ich na proste związki nieorganiczne przez destruentów obecnych w danym ekosystemie [3]. Kwas 2,4-D jest substancją należącą do III klasy toksyczności związków w odniesieniu do ekosystemu wodnego.

2.2. OBIEG PESTYCYDÓW W BIOSFERZE

Intensywna chemizacja środowiska na świecie powoduje wprowadzanie dużej ilości pestycydów do biosfery. Jako zanieczyszczenia pestycydy wykazują

aktywność biologiczną, co jest potencjalnym zagrożeniem dla organizmów żywych. Są to substancje, które wykazują tendencję do akumulacji w środowisku, a ich obieg w biosferze jest trudny do opanowania [37,41]. Obieg pestycydów został przedstawiony na rys. 5.

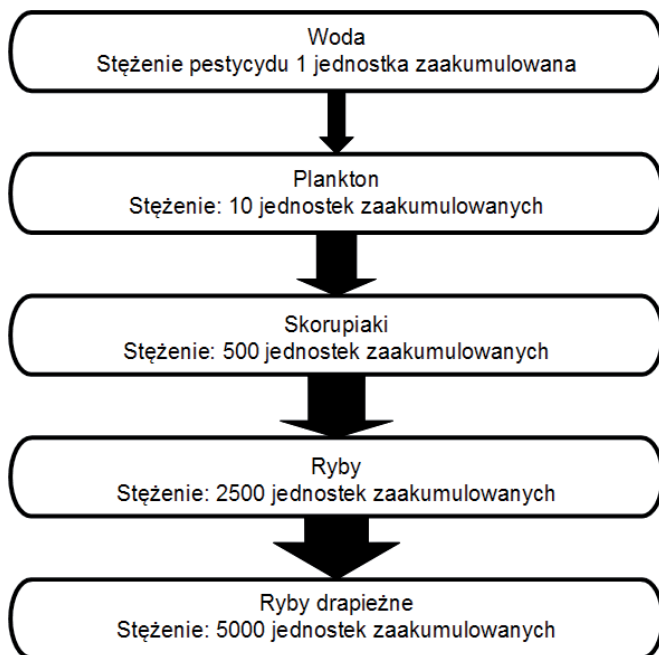


Rysunek 5. Obieg pestycydów w biosferze, na podstawie [38,42]

Warto wspomnieć, że tylko 0,1% pestycydów dociera do organizmów docelowych, pozostała część wędruje w zamkniętym obiegu ekosystemu. Środki ochrony roślin do atmosfery dostają się razem z kurzem, przez erozję gleby oraz w trakcie uprawy i zbiorów. Obieg tego typu związków odbywa się również poprzez parowanie z gleby, zbiorników wodnych oraz z powierzchni roślin. Z atmosfery środki ochrony roślin i ich metabolity dostają się do wód i gleby dalej znajdując się w obiegu ekosystemu [41-44].

Zdolność do akumulacji pestycydów w ekosystemie wynika z budowy chemicznej tych związków. Destruenci (np. mikroorganizmy, nicienie bytujące w glebie) nie potrafią rozłożyć tych substancji na proste związki nieorganiczne i wodę, stąd też dochodzi do gromadzenia pestycydów w glebie oraz dalej

w łańcuchu pokarmowym. Substancje, które nie mogą być rozłożone przez organizm, gromadzą się w tkankach (u zwierząt zwykle w tkance tłuszczowej). W ciałach konsumentów wyższych rzędów ilość zakumulowanych pestycydów jest znacznie większa niż u organizmów reprezentujących niższe poziomy piramidy troficznej. Zjawisko to nosi nazwę potęgowania biologicznego – rys. 6 [35].



Rysunek 6. Przykładowy łańcuch pokarmowy, w którym następuje akumulacja pestycydów, na podstawie [38]

Zanieczyszczenia z wody i gleby mogą przedostawać się do łańcucha pokarmowego, odkładając się w niewielkich ilościach na każdym stopniu piramidy troficznej. Konsumenti najwyższych rzędów są organizmami najbardziej narażonymi, gdyż pochłaniają pestycydy wraz ze swoim pokarmem [3,38-39,44].

Trwałość pestycydów jest to parametr determinujący skuteczność danego produktu i zależy od wielu czynników związanych ze środowiskiem i samą substancją czynną. Do takich można zaliczyć: skład i typ gleby (pH, zawartość

substancji organicznych), temperaturę wewnątrz ziemi, otoczenia oraz natężenie promieniowania UV [40]. Co więcej, istnieje tendencja mówiąca, że polarne pestycydy ulegają szybszej i łatwiejszej degradacji niż te apolarne, co jest spowodowane lepszą rozpuszczalnością i łatwiejszą adsorpcją w glebie [40,45].

Najważniejszymi czynnikami determinującymi zachowanie pestycydów w ekosystemie są właściwości fizykochemiczne składnika aktywnego [38]. Należy jednak zwrócić uwagę, że pestycyd w zależności od parametrów fizykochemicznych, dawkowania, czasu i sposobu aplikacji ulega innym procesom [40,45]. Można wyróżnić cztery podstawowe przemiany, jakim ulega substancja aktywna (oraz produkty jej rozkładu):

- biodegradacja przy udziale mikroflory i fauny gleby,
- fotoliza,
- hydroliza,
- sorpcja w próchnicy glebowej [40,45].

Zwierzęta, rośliny lub mikroorganizmy są odpowiedzialne za degradację i detoksykację pozostałości pestycydów w glebie. Środki ochrony roślin częściowo lub całkowicie ulegają rozkładowi na skutek procesów fizykochemicznych (hydroliza, fotoliza) lub są wchłaniane przez rośliny wyższe i faunę gleby [40,45]. Mikroorganizmami odgrywającymi znaczną rolę w procesach rozkładu są: *Actionomycetes sp.* oraz grzyby [40]. Wiele pestycydów ulega adsorpcji w próchnicy glebowej oraz tworzy stabilne kompleksy wewnątrz gleby. Zanieczyszczenia mogą być usuwane z ziemi w wyniku: odparowania z powierzchni razem z parą wodną, migracji ponad warstwę korzeniową, wymycia podczas opadów deszczu oraz z topniejącym śniegiem [40,45].

2.3. WPLYW PESTYCYDÓW NA ORGANIZM LUDZKI

Człowiek, jako ostatni konsument w łańcuchu pokarmowym jest najbardziej narażony na spożywanie pestycydów w ilościach przekraczających zalecane przez Światową Organizację Zdrowia (WHO – *World Health Organization*) dawki. Najczęściej do ekspozycji dochodzi poprzez konsumpcję produktów zawierających w swoim budulcu pestycydy oraz w trakcie pracy z tymi substancjami np. podczas produkcji czy oprysków. Toksyczność pestycydów zależy od wielu czynników takich jak: sposób aplikacji, rodzaj substancji, czas dozowania oraz trwałość składnika aktywnego [46]. Do najbardziej toksycznych dla ludzi należą pestycydy chloroorganiczne i fosforoorganiczne, są to substancje w większości przypadków rakotwórcze, powodują choroby skóry, cukrzycę. Do organizmu dostają się wraz z pokarmem. E. Doust wykazała powiązanie między ekspozycją na DDT czy fosforoorganiczne pestycydy z występowaniem astmy u ludzi [47]. W wielu publikacjach naukowych wskazano, że długotrwały

kontakt z pestycydami wiąże się ze wzrostem z ryzyka zachorowania na raka nerek, piersi, prostaty, trzustki, wątroby, płuc oraz krwi [48]. Co więcej badania pokazały, że Agent Orange – mieszanina pestycydów składająca się m.in. z kwasów 2,4-D i 2,4,5-T powodowała u weteranów wojny w Wietnamie czy cywilów narażonych na kontakt z tymi substancjami wzrost zachorowań na nowotwory [39]. Naukowcy donoszą również, że pestycydy mogą mieć wpływ na nasilenie depresji u osób narażonych na kontakt z tymi substancjami [49]. Dane zebrane przez Environmental Protection Agency sugerują, że ryzyko zachorowania na chorobę Parkinsona jest o 70% większe u osób wystawionych na niewielkie dawki środków owadobójczych i chwastobójczych. [49]. Dzieci są szczególnie podatne na zagrożenia związane ze stosowaniem pestycydów [50]. W wielu badaniach udowodniono, że kontakt z dostępnymi na rynku środkami może skutkować wpływem na niedorozwój ośrodkowego układu nerwowego. Metabolizm dzieci jest bardziej intensywny niż u osób dorosłych, a ich narządy rozwijają się gwałtowniej dlatego też w tej grupie wiekowej wzrasta zagrożenie narażenia na wyższe dawki pestycydów pochłanianych z pożywieniem i absorbowanych ze środowiska. Małe dzieci przez rozwijający się układ odpornościowy, nie są w stanie zwalczyć wszystkich toksyn wprowadzonych do organizmu. Dodatkowo przez codzienne czynności takie jak zabawa na trawie, wkładanie obcych przedmiotów do ust czy bieganie po podwórku zwiększa się ryzyko narażenia na te substancje [50]. Istnieje podejrzenie, że pestycydy mogą wykazywać działanie teratogenne, wiele badań sugeruje, że narażenie kobiet w ciąży na kontakt z pestycydami może skutkować niską wagą urodzeniową noworodków, występowaniem wad wrodzonych płodów, wzrostem zachorowań na ADHD oraz obniżeniem IQ u dzieci [50]. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO), agendy Europejskie oraz U.S. Environmental Protection Agency (EPA) na bieżąco monitorują rynek handlu pestycydami jak i zakłady produkcyjne. Dbają o odpowiednią edukację i kontrolę nowych środków, oraz tych obecnych już na rynku [42].

2.4. ZALETY I WADY STOSOWANIA PESTYCYDÓW

Pestycydy znacząco przyczyniły się do wzrostu wydajności produkcji rolnej, rozwoju lasów i sadownictwa. Po mimo swoich niepodważalnych zalet tak szerokie stosowanie danych substancji powoduje negatywne, a często nawet toksyczne oddziaływanie na ekosystemy, w których są stosowane. W tabeli 4 przedstawiono najważniejsze zalety oraz wady zastosowania pestycydów.

Tabela 4. Zalety i wady stosowania pestycydów [39,43,46,51-53]

Zalety	Wady
<ul style="list-style-type: none"> • Wzrost efektywności produkcji rolnej. • Ochrona przed stratami w zbiorach na skutek dużej wydajności likwidowania patogenów. • Kontrola czynników chorobotwórczych. • Wzrost jakości produkowanej żywności. • Ochrona budynków przed insektami. • Rozwój transportu i handlu • Ochrona zwierząt hodowlanych przed chorobami. 	<ul style="list-style-type: none"> • Negatywny wpływ na zdrowie ludzi. • Zanieczyszczenia produktów spożywczych pozostałościami środków ochrony roślin. • Szkodliwe oddziaływanie na florę i faunę środowiska naturalnego. • Zanieczyszczenie wód powierzchniowych i gruntowych. • Negatywny wpływ na żyzność gleby. • Negatywne oddziaływanie na organizmy niebędące celem stosowania danego pestycydu. • Niewystarczająca edukacja rolników na temat poprawnego stosowania pestycydów.

Stosowanie pestycydów jest zagadnieniem wywołującym kontrowersje na przestrzeni ostatnich dekad. Pomimo wielu zalet mogą stanowić wielkim zagrożeniem dla środowiska naturalnego oraz zdrowia ludzi. Wysiłki naukowców z całego świata skupione są na syntezie nowych pestycydów spełniających założenia „zielonej chemii” [57]. Jednak zanim to nastąpi pestycydy pozostaną substancjami niezbędnymi.

2.5. KONWENCJE MIĘDZYNARODOWE OGRANICZAJĄCE STOSOWANIE PESTYCYDÓW

Powszechność stosowania pestycydów wymusiła powstawanie regulacji prawnych, które mają za zadanie ochronę środowiska naturalnego i zdrowia ludzi, przy czym nie zabraniają stosowania pestycydów. Prawo reguluje prawidłowe użycie pestycydów, które nie obniża wydajności produkcji rolnej, a zapewnia bezpieczeństwo konsumentom. W Polsce oprócz ustawy o substancjach i preparatach chemicznych z dnia 11 stycznia 2001 roku oraz z rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 września 2003 roku obowiązują jeszcze 3 dyrektywy. Postulaty zawarte w tych aktach prawnych przedstawiono w tabeli 5.

Pestycydy są niewątpliwie problem XXI wieku. Bez tych substancji, ciężko wyobrazić sobie współczesne rolnictwo, ogrodnictwo czy leśnictwo, jednak należy mieć świadomość niebezpieczeństwa, jakie za sobą niesie ich stosowanie. Pomimo starań producentów pestycydy mogą negatywnie oddziaływać na

organizmy żywe. Fakt ten stanowi wyzwanie dla środowiska naukowego i producentów, aby zminimalizować negatywne skutki stosowania pestycydów przy zachowaniu efektywności zwalczania patogenów docelowych.

Do jednych z najstarszych i obecnie najpopularniejszych pestycydów stosowanych na całym świecie należy kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Na rynku pojawił się w latach czterdziestych XX wieku, a obecnie produkowany jest na szeroką skalę, gdyż nie jest już chroniony patentem. Kwas 2,4-D można znaleźć w składzie wielu komercyjnych mieszanin herbicydów. Szacuje się, że ponad 1500 produktów zawiera kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jako substancję czynną [58].

Tabela 5. Dyrektywy regulujące obrót i stosowanie pestycydów [54-56]

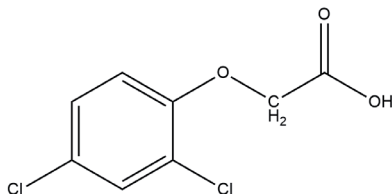
Rodzaj dyrektywy	Podstawowe założenia
14 dyrektywa 2009/128/WE oraz rozporządzenie 1107/2009/WE o obowiązku stosowania ogólnych zasad integrowanej ochrony roślin (2014)	Nad metody chemiczne przekładać należy zrównoważone metody biologiczne, fizyczne i inne metody niechemiczne, jeżeli zapewniają one zadowalającą ochronę przed organizmami szkodliwymi. Użytkownik profesjonalny powinien ograniczać stosowanie pestycydów i inne formy interwencji do niezbędnego poziomu. Zapobieganie występowaniu organizmów szkodliwych lub minimalizowanie ich negatywnego wpływu na rośliny uprawne należy osiągać lub wspierać między innymi przez: płodozmiian.
Konwencja Sztokholmska (2001)	Ma na celu ochronę środowiska i zdrowia ludzi przed trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi Konwencja sztokholmska dotyczy 12 priorytetowych trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) produkowanych w sposób zamierzony lub niezamierzony. 12 priorytetowych TZO to aldryna, chlordan, dichlorodifenylotrichloroetan (DDT), dieldryna, endryna, heptachlor, mireks, toksafen, polichlorowane bifenyle (PCB), heksachlorobenzen, dioksyiny i furany. W przypadku dwóch ostatnich TZO chodzi o ograniczenie ich niezamierzonej produkcji i wprowadzania do środowiska. Przepisy konwencji nie mają zastosowania do ilości substancji chemicznych przeznaczonych do badań czy laboratoriów.

Rodzaj dyrektywy	Podstawowe założenia
Konwencja Rotterdamska (1998)	Ma na celu poprawę międzynarodowej regulacji handlu niektórymi niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i pestycydami w celu ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska oraz promowania przyjaznego dla środowiska stosowania tych produktów. Przewiduje ona przepisy wymagające szczegółowych informacji dotyczących produktów, aby taka decyzja została powzięta po zapoznaniu się z właściwościami takich produktów i ich wpływem na zdrowie ludzi i na środowisko. Obejmuje takie substancje jak: 2,4,5-T, DDT, aldryna, heksachlorobenzen.

3. KWAS 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTOWY (2,4-D) JAKO PRZYKŁAD NAJPOPULARNIEJSZEGO PESTYCYDU STOSOWANEGO W EUROPIE

Niepożądane chwasty są największym problemem współczesnego agrobiznesu. Jest to spowodowane wzrostem kosztów produkcji oraz redukcją ilości plonów. Fakt ten sprawia, że herbicydy są drugą najczęściej używaną grupą pestycydów na całym świecie, są skuteczne w zwalczaniu niechcianych roślin. Wprowadzenie na rynek fenoksyherbicydów zrewolucjonizowało, przyspieszyło oraz usprawniło rozwój rolnictwa na świecie.

Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) jest herbicydem oraz regulatorem wzrostu roślin [59]. Może występować w różnych formach m.in. w formie estrów, soli, kwasów (rys. 7). Właściwości chemiczne, zachowanie w środowisku oraz w mniejszym stopniu toksyczność herbicydu zależy od postaci, w jakiej występuje [58,60]. Forma soli i estru jest pochodną macierzystego kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [60].



Rysunek 7. Wzór strukturalny kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [64]

Kwas 2,4-D należy do grupy fenoksykwasów. Jest to syntetyczna auksyna, której mechanizm działania opiera się na pobudzaniu rośliny do

niekontrolowanego wzrostu. Fakt ten jest spowodowany przez kilka czynników takich jak: zwiększenie plastyczności ściany komórkowej, zaburzenie biosyntezy białek produkowanych przez roślinę oraz wzmożone wydzielanie etylenu. Końcowym rezultatem jest uszkodzenie tkanki rośliny i jej obumarcie [58,60]. Herbicydy tego typu niszczą rośliny dwuliścienne pozostając obojętne na trawy [58,61]. Kwas 2,4-D w małych stężeniach działa, jako regulator wzrostu roślin uprawnych [60]. Stosowany jest na plantacjach rolniczych i nierolniczych. Zarejestrowany jest do wykorzystania w środowiskach lądowych takich jak: pastwiska, trawniki mieszkalne, grunty orne oraz w środowiskach wodnych (stawy, jeziora, kanały irygacyjne). Stosuje się go przede wszystkim podczas uprawy kukurydzy, soi, pszenicy jarej, orzechów laskowych oraz trzciny cukrowej [58].

Pierwsza informacja odnośnie syntezy kwasu 2,4-D została opublikowana w 1941 roku przez Roberta Pokorny'ego [62]. Celem syntezy było opracowanie nowej substancji bojowej. Jednak kwas 2,4-D nigdy nie został użyty w czasie II Wojny Światowej. Charles L. Hamner, [63] jako pierwszy opisał właściwości kwasu 2,4-D, jako syntetycznej auksyny i od tej pory kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jest jednym z częściej stosowanych herbicydów na całym świecie [63]. W 2004 roku The Henry Ford Organization uznała odkrycie 2,4-D, jako jedną z 75 najważniejszych innowacji w przeciągu ostatnich siedemdziesięciu pięciu lat, która pozwoliła zwiększyć produkcję żywności na całym świecie [64].

3.1. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KWASU 2,4-DICHLORO-FENOKSYOCTOWEGO

Właściwości chemiczne pochodnych kwasu 2,4-D różnią się od siebie. Cechą wspólną jest toksyczność dla organizmów wodnych oraz szkodliwość dla organizmów ludzkich [65-68]. Najważniejsze właściwości fizyczne i chemiczne kwasu 2,4-D zostały zebrane w tabeli 6.

Tabela 6. Właściwości fizyczne oraz chemiczne kwasu 2,4-D, na podstawie [65]

Właściwości fizyczne oraz chemiczne kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D)	
Postać	Białe, ciało stałe
Masa molowa	221,04 g/mol
Temperatura topnienia	134 – 137 °C
Temperatura wrzenia (ciśnienie 0,53 hPa)	160 °C

Właściwości fizyczne oraz chemiczne kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D)	
Rozpuszczalność w wodzie (w 25°C)	0,3 g/L
Temperatura rozkładu	Powyżej 150 °C

3.2. TOKSYCZNOŚĆ KWASU 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTOWEGO

3.2.1. TOKSYCZNOŚĆ KWASU 2,4-D WZGLĘDEM ZWIERZĄT I LUDZI

Kwas 2,4-D, jak każdy herbicyd z grupy pochodnych kwasu fenoksyoctowego, jest substancją stanowiącą niebezpieczeństwo dla środowiska oraz ludzi [38]. Do opisu zjawiska toksyczności użyto współczynnika LD₅₀ oraz LC₅₀. Są to współczynniki opisujące jednorazową dawkę badanej substancji, która powoduje śmierć 50% populacji zwierząt, która była wystawiona na działanie danej substancji. LD₅₀ jest zwykle wyrażona, jako dawka w miligramach substancji chemicznej na kilogram masy ciała, a LC₅₀ wyrażona jest, jako dawka w miligramach substancji badanej na decymetr sześcienny wdychanego powietrza. Dane toksykologiczne dotyczące wpływu kwasu 2,4-D na funkcjonowanie zwierząt zebrano w tabeli 7.

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 7 kwas 2,4-D jest substancją niebezpieczną dla organizmów żywych. Szczegółowe badania laboratoryjne przeprowadzone na szczurach nie wykazywały żadnych zewnętrznych oznak toksyczności po ekspozycji na dawkę do 200 mg/L kwasu 2,4-D rozpuszczonego w wodzie podawanej do picia przez 30 oraz 100 dni. Przeprowadzona analiza biochemiczna sugerowała jednak uszkodzenia wątroby i mięśni [69].

Tabela 7. Toksyczność ostra kwasu 2,4-D dla zwierząt, na podstawie [65]

	Sposób podania	Dawka śmiertelna (LD₅₀/LC₅₀)	Organizm badany	Objawy
Toksyczność ostra	Droga pokarmowa	375 mg/kg (LD ₅₀)	Szczur	Podrażnienie błon śluzowych ust, gardła, mdłości, wymioty
	Przez drogi oddechowe	1,8 mg/L (LC ₅₀)	Szczur	Podrażnienie błon śluzowych, skrócenie oddechu
	Po naniesieniu na skórę	Więcej niż 2 g/kg (LD ₅₀)	Królik	Podrażnienie skóry

Kwas 2,4-D może negatywnie wpływać na prawidłowe funkcjonowanie człowieka. Objawy zatrucia kwasem 2,4-D przedstawiono w tabeli 8. Badania pokazały, że kwas 2,4-D może być skrajnie drażniący dla oczu [70]. Efekty toksyczne zależą od dawki i obejmują uszkodzenia oczu, tarczycy, nerek, nadnerczy, jajników oraz jąder. Ponadto zaobserwowano neurotoksyczność i toksyczność rozwojową. Herbicydy z grupy fenoksykwasów wykazują różne mechanizmy toksyczności zależne od dawki, mogące prowadzić do zaburzeń w metabolizmie komórkowym z udziałem acetylo-koenzymu A (CoA), co w efekcie skutkuje uszkodzeniem błony komórkowej [58,70].

Tabela 8. Objawy zatrucia kwasem 2,4-D [65]

Sposób podania	Objawy
Podrażnienie oczu	Powoduje poważne podrażnienie oczu
Podrażnienie skóry	Powoduje podrażnienie skóry
Działanie uczulające	Pojawia się ryzyko wystąpienia reakcji alergicznej
Działanie ogólnoustrojowe	Powoduje uszkodzenia nerek, wątroby oraz centralnego układu nerwowego. Powoduje mdłości i wymioty

Kwas 2,4-D jest substancją toksyczną, dlatego ważne jest stosowanie herbicydu zgodnie z zaleceniami producenta. Należy zapobiegać przedostawaniu się kwasu 2,4-D do wód gruntowych, gdyż może to spowodować skażenie środowiska naturalnego, a w konsekwencji może być niebezpieczny dla ludzi.

3.2.2. WŁAŚCIWOŚCI RAKOTWÓRCZE KWASU 2,4-D

Od dziesięcioleci wpływ kwasu 2,4-D na występowanie nowotworów u ludzi jest zagadnieniem wywołującym kontrowersje. W 1987 roku Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem zakwalifikowała wszystkie fenoksy-herbicydy (w tym kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy), jako „związki być może rakotwórczy dla ludzi” [71]. Klasyfikacji tej dokonano przede wszystkim w oparciu o badania nad pracownikami, którzy byli narażeni na działanie fenoksy-herbicydów [75]. EPA po 10 latach dokonało ponownej oceny właściwości rakotwórczych kwasu 2,4-D stwierdzając, że „nie jest on klasyfikowany, jako rakotwórczy dla ludzi” [72]. Mylącym czynnikiem determinującym rakotwórczość kwasu 2,4-D jest często równoczesna ekspozycja na kwas 2,4,5-T i jego zanieczyszczenia (dioksyny) lub na inne herbicydy. Istnieją jednak badania uzależniające

ekspozycje na kwas 2,4-D z występowaniem chłoniaka nie-Hodkinga [73-74]. Najnowsze badania prowadzone przez Międzynarodową Agencję Badań nad Nowotworami pozwoliły zakwalifikować kwas 2,4-D, jako możliwie wykazujący działanie rakotwórcze i mutagenne (klasa 2-B) [75].

The National Institute for Occupational Safety and Health określił trzy formy 2,4-D (formę kwasową, sól sodową oraz sól dimetyloaminy), jako mutagenne [73]. Naukowcy z Uniwersytetu w Minnesocie stwierdzili, że częstotliwość przegrupowania chromosomu w organizmie narażonym na ekspozycje kwasem 2,4-D jest skorelowana do zawartości kwasu 2,4-D w moczu w badanym organizmie [76].

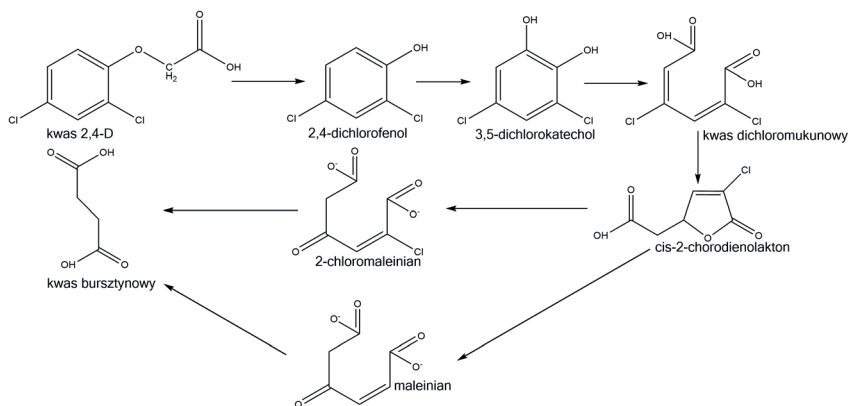
3.2.3. WYDALANIE

U ludzi kwas 2,4-D jest szybko wydalany z organizmu, głównie w moczu [77]. Większość substancji zdaje się być usunięta bez zmian, choć część 2,4-D jest wydalana w postaci koniugatu [43]. Procent pierwotnej dawki wydalonej w postaci polarnego hydrolizowalnego kwasu wynosi 4,8 – 27,0% [10]. Okres połowicznej eliminacji z osocza krwi u ludzi podczas przyjmowania doustnie dawki 5 mg/kg ciała to 11,6 h [78]. Więcej niż 75% kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego przenika do moczu w ciągu 96 godzin od podania doustnego [79]. Część może być wydalony z potem, lecz ten proces przebiega znacznie wolniej w porównaniu z usuwaniem kwasu razem z moczem [79].

3.3. WPLYW KWASU 2,4-DICHLOROFENKSYOCTOWEGO NA ŚRODOWISKO

Sole, oraz estry kwasu 2,4-D są substancjami nietrwałymi w większości warunków środowiskowych [58]. Zazwyczaj formy te przechodzą gwałtownie do postaci kwasowej. Wartości czasu półtrwania w glebie formy kwasowej, estrowej i soli dietyloaminowej szacuje się na 10 dni. W aerobowych glebach mineralnych czas półtrwania wynosi szacunkowo 6,2 dnia. Preparat granulowany w postaci 2,4-D BEE (estru butoksyetylowego) wykryto w osadach wodnych do 186 dni po zastosowaniu herbicydu. Może to być spowodowane powolną deestryfikacją osadów związanych chemicznie [58].

Mikrobiologiczna degradacja kwasu 2,4-D w glebie polega na hydroksylowaniu, rozszczepieniu bocznego łańcucha kwasu, dekarboksylacji i otwarciu pierścienia [59]. Forma estru etyloheksyloвого jest szybko hydrolizowana w glebie do postaci kwasowej [59]. Schemat biodegradacji formy kwasowej przedstawiono na rys. 8.



Rysunek 8. Biodegradacja kwasu 2,4-D [80]

Produkty rozkładu kwasu 2,4-D wykryte w testach laboratoryjnych to między innymi: 1,2,4-benzenotriol, 2,4-dichlorofenol (2,4 DCP), 2,4-dichloroanilina (2,4-DCA), 4-chlorofenol, 2chlorobenzeno-1,4-diol, lotne związki organiczne, oraz ditlenek węgla [58,80].

Czas półtrwania kwasu 2,4-D w aerobowych warunkach w środowisku wodnym oszacowano na 15 dni, w laboratoryjnych warunkach beztlenowych czas ten wynosi między 41 a 333 dni [58]. Forma estru etyloheksylowego szybko hydrolizuje w wodzie do kwasu, a czas połowicznego rozpadu jest krótszy niż jeden dzień [59]. Szybkość hydrolizy form estrowych zależy od pH: dla estru butylowego okres połowicznej hydrolizy wzrasta od 9 godzin przy pH=8 do więcej niż roku przy pH bardziej kwaśnym [78]. Forma kwasowa jest odporna na hydrolizę pod wpływem czynników abiotycznych [58]. Amerykańska Służba Geologiczna wykryła kwas 2,4-D w próbkach wody z rzek i strumieni pobranych w obszarach wiejskich, jak i miejskich [81].

Formy estrowe 2,4-D przenikają przez liście, natomiast korzenie roślin pochłaniają herbicyd w postaci soli. Formy estrowe przekształcają się w formę kwasową w strukturze rośliny, a następnie gromadzą się w komórkach na skutek biernej dyfuzji gradientu stężenia. Możliwe jest również wystąpienie transportu aktywnego formy kwasowej wewnątrz rośliny [61]. Akumulacja kwasu występuje głównie w tkance merystemu korzeni i pędów [59].

3.4. BADANIA EKOTOKSYCZNOŚCI

Biodostępność i wchłanianie kwasu 2,4-D przez organizmy, silnie zależy od: wartości pH, temperatury i innych czynników środowiskowych. Wrażliwość bezkręgowców na 2,4-D wzrasta wraz z temperaturą. Efekty związane z upośledzeniem reprodukcji w otoczeniu o temperaturze podwyższonej występują już przy niższych stężeniach herbicydu. Nie wszystkie bezkręgowce są wrażliwe na obecność kwasu 2,4-D w środowisku nawet w dawce letalnej [60]. W przypadku ryb toksyczne działanie kwasu 2,4-D jest zależne od stosowanej dawki [60].

Z analizy badań wynika, że populacja *Daphni* narażona na postać kwasową 2,4-D w przeciągu 21 dni zmniejszyła się o połowę przy stężeniu kwasu równym 235 mg/L. W przypadku, gdy populacja ta była narażona na postać estru etyloheksylowego (EHE) w przeciągu 46 godzin zaobserwowano zmniejszenie liczebności populacji o połowę przy stężeniu 5,2 mg/L. W przypadku ryb estry są bardziej toksyczne niż formy kwasowe lub sole: dla form kwasowych i soli stężenie, przy którym obumiera 50% populacji badanej wynosi 25 do 643 mg/L, w przypadku estrów stężenie to wynosi 2,2 do 11,8 mg/L [58].

Do interesujących wniosków doszli naukowcy z Ivano-Frankiwska i Kanady [82]. Badali oni zdolności regeneracyjne złotych rybek *Carassius auratus* po krótkim czasie ekspozycji na kwas 2,4-D w środowisku wodnym. Ocenę stanu zdrowia tych organizmów oparto o badanie hematologiczne i biochemiczne parametrów krwi takich jak: poziom hemoglobiny, hematokryt, ilość erytrocytów, ilość limfocytów, poziom glukozy, poziom białek osocza. Czysty kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy dodawano do wody w akwariach w trzech stężeniach 1, 10 i 100 mg/L. Eksperymentalne poziomy narażenia na 2,4-D zostały wybrane w celu reprezentowania środowiska o dopuszczalnym stężeniu herbicydu (1 mg/L), o stężeniu umiarkowanie toksycznym (10 mg/L) i stężeniu toksycznym (100 mg/L) określonym na podstawie współczynnika LD50 dla czasu ekspozycji 96 godzin (187 mg/L). Wyniki jasno pokazują zmiany mierzalnych parametrów krwi po ekspozycji na kwas 2,4-D, szczególnie przy stężeniach 10 i 100 mg/L. Po okresie regeneracji w czystym środowisku parametry krwi powracają do normy. Eksperyment ten wskazuje, że pestycyd prawdopodobnie ma wpływ na tkanki stałe narządów takich jak wątroba czy nerki jak również tkanki mięśniowe [82].

Kolejne ciekawe badanie wykonali naukowcy z Bowling Green State University [83]. Postanowi z badać wpływ ekspozycji na letalne dawki kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego na zachowanie i żerowanie raków z gatunku *Orconectes rusticus* [48]. Raki wystawiano na trzy subletalne stężenia kwasu 2,4-D, które wynosiły odpowiednio: 32,69 mg/L, 14,07 mg/L i 7,65 mg/L. Ocenie podlegała: średnia prędkość chodu, średni czas spędzony w odpowiednim

ramieniu akwariów oraz średnie spożycie pokarmu. Na podstawie tych badań wykazano, że subletalny poziom kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego wpływa na zachowanie raków. Zanieczyszczenie wody kwasem 2,4-D powoduje zahamowanie zdolności do zlokalizowania pożywienia, co spowodowane jest większą prędkością poruszania się organizmów. Testy wykazały, że raki mniej czasu spędzały w odpowiednim ramieniu labiryntu oraz ukazały fakt dłuższego czasu potrzebnego na zlokalizowanie pokarmu, przez co mniej czasu pozostało na konsumpcję. Stwierdzono ponadto, że subletalne stężenie herbicydu zaburza zachowanie organizmów w środowisku. Nieprawidłowości były widoczne w każdej grupie wystawionej na wodę zanieczyszczoną 2,4-D, co wskazuje, że nawet niewielkie zanieczyszczenia wód herbicydem mogą mieć szkodliwy wpływ na żerowanie tych ważnych dla ekosystemu organizmów.

Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jest substancją niebezpieczną, łatwo dostępną i powszechnie stosowaną. Współczesne rolnictwo, ogrodnictwo nie może się rozwijać bez stosowania herbicydów takich jak kwas 2,4-D. Mimo, że wysiłki naukowców skupione są na syntezie nowych, bezpieczniejszych substancji z wykorzystaniem cieczy jonowych – np. na bazie 2,4-D [84] to w przeciągu kilkunastu lat nadal będziemy pod wpływem toksycznych herbicydów. Istotna jest świadomość niebezpieczeństwa, jakie niesie za sobą stosowanie 2,4-D czy innych herbicydów.

4. USUWANIE KWASU 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTOWEGO

Rozwój wielu gałęzi przemysłu oraz rolnictwa skutkuje wytwarzaniem dużych ilości odpadów płynnych zawierających wiele toksycznych zanieczyszczeń. Pesticydy są dominującymi składnikami ścieków i odpadków produkcji rolniczej, leśnictwa, przemysłu agrochemicznego oraz z przydomowych ogrodów, czy działek uprawnych [85]. Pomimo, że substancje te obecne są w śladowych stężeniach w ściekach i w wodzie mogą one migrować w układach wodnych [86]. Nieneutralizowane substancje toksycznych podczas standardowych procesów oczyszczania może skutkować gromadzeniem w ekosystemach i wywoływać negatywny wpływ na florę i faunę środowiska naturalnego, a w tym także na organizm ludzki [86].

Jednym z powszechnie stosowanych herbicydów na całym świecie jest kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D). Jego słaba biodegradowalność sprawia, że kwas ten jest trwały w danych warunkach otoczenia [85]. Eliminacja pestycydów z układów wodnych stanowi fundamentalny punkt badań ekspertów z całego świata [85]. W związku z tym opracowano kilka technik służących do usuwania tego typu zanieczyszczeń z wody. Najczęściej stosowanymi metodami łączącymi procesy fizyczne, chemiczne oraz biologiczne, są: fotoutlenianie,

koagulacja chemiczna, sedymentacja, filtracja, dezynfekcja, wymiana jonowa, flotacja, metody elektrochemiczne oraz adsorpcja [85-88].

Na przestrzeni ostatnich lat coraz większym zainteresowaniem cieszy się proces adsorpcji, jako skuteczna metoda usuwania pestycydów z układów wodnych. Jest to atrakcyjna metoda ze względu na swoją techniczną prostotę, oraz niskie koszty prowadzenia procesu [85,87]. W ciągu ostatniej dekady adsorbenty pochodzenia naturalnego cieszą się coraz większym zainteresowaniem wielu ośrodków badawczych na całym świecie. Stosowanie tej grupy adsorbentów zmniejsza koszty procesu, co uczyniło tą metodę atrakcyjną alternatywą dla konwencjonalnych technik oczyszczania wody i ścieków [85,87]

4.1. ADSORBENTY NISKOKOSZTOWE

Adsorbenty niskokosztowe (z ang. *low-cost adsorbents*) można podzielić ze względu na pochodzenie, co przedstawia poniższy rysunek (rys. 9).

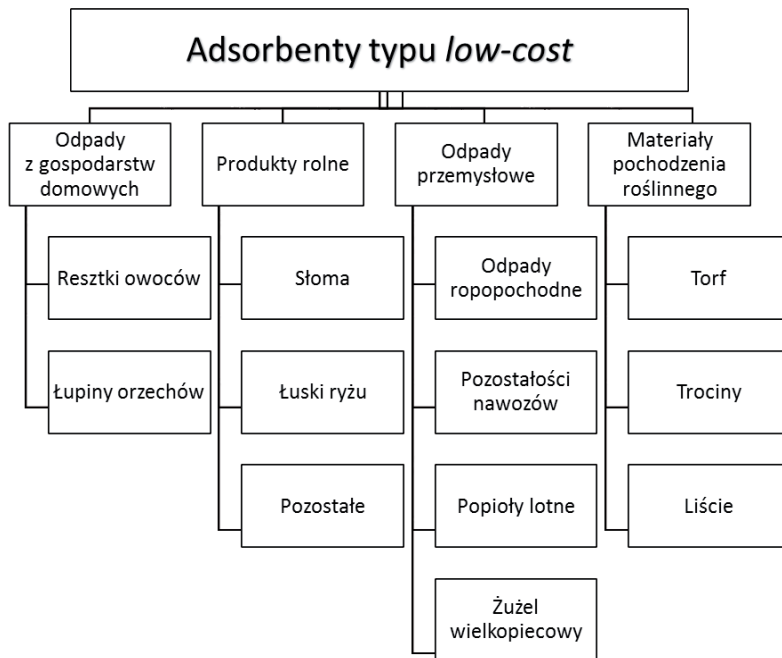
Analiza strukturalna wyżej wymienionych adsorbentów wskazuje na obecność różnych struktur, które determinują pojawianie się specyficznych oddziaływań fizycznych. Dlatego też grupę materiałów niskokosztowych charakteryzuje w większości przypadków mechanizm adsorpcji fizycznej z pewnymi wyjątkami, gdy sorpcja zachodzi w oparciu o chemisorpcję [89].

Adsorbenty typu *low-cost* powinny spełniać szereg kryteriów. Muszą być łatwo dostępne, tanie oraz nieszkodliwe dla środowiska. Dodatkowo wskazane jest, aby materiały te charakteryzowały się stabilnością termiczną, odpornością na ścieranie i dobrym rozwinięciem powierzchni [57].

Do grupy materiałów niskokosztowych możemy zaliczyć roślinę – kłoc wiechowatą (*Cladium mariscus*). Jest byliną reprezentującą grupę organizmów jednoliściennych należących do rodziny ciborowatych [90]. Roślina ta charakteryzuje się występowaniem wieloletnich, ortotropowych, zgrubiałych nasad pędów oraz cieńszych kłączy. Kłoc wiechowata jest organizmem rozmnażającym się wegetatywnie (za pośrednictwem kłączy) oraz generatywnie (wyształcając pędy kwiatostanowe). Za okres kwitnienia kłoci uznaje się przełom czerwca i lipca [90] Jest to organizm kosmopolityczny. Występuje na wszystkich kontynentach, z wyjątkiem Antarktydy.

W Polsce kłoc wiechowata jest organizmem rosnącym na dwóch typach siedlisk: na torfowiskach oraz w strefie brzeżnej jezior tworząc szuwar. W Polsce północnej największe skupiska kłoci występują w strefie przybrzeżnej. Zdarza się, że kłoc występuje na powierzchni lustra wody. Dodatkowo *Cladium* porasta gleby pobagiennie. Kłoc wiechowata jest rośliną najczęściej występującą na glebach wapiennych, można ją określić, jako gatunek kalcylfny. Można jednak wyróżnić siedliska kłoci, o podłożu, w którym nie występowały węglany.

Ogólnie przyjmuje się, że jest to bylina występująca na glebach o odczynie obojętnym lub słabo alkalicznym [90].



Rysunek 9. Klasyfikacja adsorbentów niskokosztowych (*low-cost*) [89]

Kłóc wiechowata jest rośliną o dużej odporności na złamania. Jest to spowodowane obecnością systemu tkanek mechanicznych. Dodatkowo *Cladium mariscus* charakteryzuje się dobrym rozwinięciem układu przewietrzającego. Zespół kanałów i przestworów powietrznych obecny jest od korzeni po liście. W liściach stanowi on 56% całkowitej objętości rośliny. Dodatkowo kłóc wiechowata charakteryzuje się obecnością ogromnych przestworów międzykomórkowych, co skutkuje odpornością kłoci na zmienne warunki wilgotności środowiska. Kłóc jest rośliną niepodatną na choroby wywoływane przez grzyby. Stwierdzono również brak występowania gatunków owadów żywiących się tkankami kłoci [90].

Kłóc wiechowata jest objęta w Polsce ochroną gatunkową. Jednak ze względu na to, że jej szuwały uniemożliwiają gniazdowanie wodniczek – ptaków, które

są najrzadszymi i jedynymi globalnie zagrożonymi przedstawicielami rzędu wróblowatych – kłóć wiechowatą wycina się okresowo zgodnie z wytycznymi projektu *Wodniczki i biomasa*. Dzięki temu, pomimo ochrony kłóć stanowi materiał łatwo dostępny i relatywnie tani – gdyż jest odpadem, który należy zutylizować.

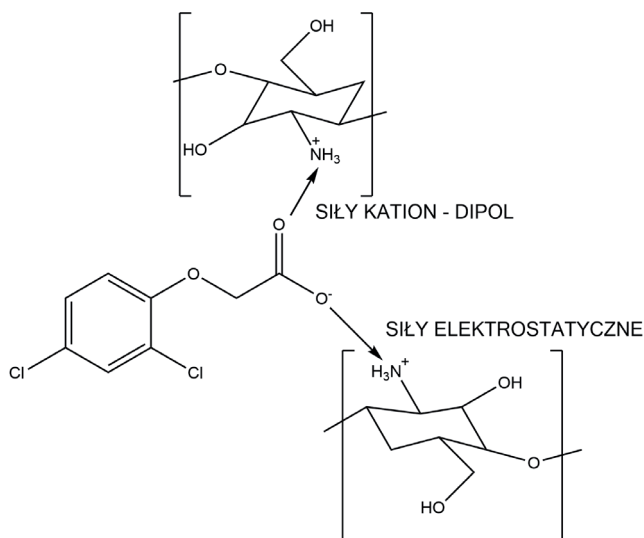
4.2. ADSORPCJA KWASU 2,4-DICHLOROFENOKSYOCTOWEGO Z UKŁADÓW WODNYCH

Zjawisko adsorpcji kwasu 2,4-D jest tematem wielu badań prowadzonych na całym świecie. Njoku wraz z innymi [91] wykonali szereg doświadczeń przy wykorzystaniu węgla aktywnego otrzymanego ze łupin orzechów kokosowych, jako adsorbentu kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z roztworu wodnego. Określono wpływ parametrów prowadzenia procesu: czas kontaktu, stężenie początkowe kwasu w roztworach badanych oraz pH układu na efektywność adsorpcji. Na podstawie otrzymanych wyników wykazano, że węgiel aktywny pochodzący z łupin orzecha kokosowego ma doskonałe właściwości, jako adsorbent do usuwania 2,4-D z roztworów wodnych. Grupy funkcyjne występujące na powierzchni sorbentu (hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe oraz eterowe) wykazują zdolność do tworzenia wiązań z ujemnie naładowaną grupą hydroksylową pochodzącą od kwasu. Wraz ze wzrostem pH układu zaobserwowano obniżenie efektywności procesu ze względu na odpychanie między powierzchniowymi grupami funkcyjnymi, a ujemnie naładowaną grupą kwasową, co wyraźnie wskazuje na brak występowania silnych wiązań chemicznych między reagentami. W tym przypadku adsorpcja ma charakter fizyczny. Taka zależność ilości zaadsorbowanego kwasu od pH wynika z oddziaływań pomiędzy grupami hydroksylowymi węgla aktywnego, a anionami kwasu 2,4-D. Wzrost pH roztworu powoduje obniżenie ilości zaadsorbowanego kwasu. Ponowny wzrost powyżej pH 9 wynika z wytrącania się kwasu 2,4-D w roztworze o silnie alkalicznym odczynie. Podsumowując stosowany adsorbent wykazuje doskonałe właściwości i może być z powodzeniem użyty w celu usunięcia kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z układów wodnych [91].

Bakhtiary wraz z grupą badaczy [92] wykonali eksperymenty dotyczące zdolności sorpcyjnych zmodyfikowanych (za pomocą alkoamoniowych środków powierzchniowo czynnych) minerałów ilastych: bentonitu i zeolitu, względem kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Przed testami adsorpcji wykonano szereg analiz mających na celu określenie właściwości fizykochemicznych adsorbentu, między innymi: określono skład chemiczny minerału metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), zbadano modyfikację

powierzchni za pomocą spektrofotometru FT-IR oraz wykonano analizę stabilności termicznej. Analiza wyników pokazuje, że sorbent niezmodyfikowany wykazuje niewielkie zdolności adsorpcyjne względem kwasu 2,4-D. Zależność ta może to być spowodowana silnymi oddziaływaniami dipolowymi między grupami powierzchniowymi sorbentu a cząsteczkami wody. Ponadto z uwagi na ujemne naładowanie grup powierzchniowych minerału jony 2,4-D przyjmujące ładunek ujemny nie mogą być adsorbowane z wodnego roztworu na drodze mechanizmu elektrostatycznego. Dzięki modyfikacji powierzchni przez kationowy środek powierzchniowo czynny materiał wykazuje wysoką zdolność do adsorpcji kwasu 2,4-D. Eksperyment pokazuje, że minerał w ten sposób modyfikowany może być wykorzystany, jako skuteczny sorbent kwasu 2,4-D [92].

Harmoudi oraz inni [93] przeprowadzili badania adsorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z układów wodnych na chitynie i chitozanie. Badania prowadzono w temperaturze pokojowej i po procesie pozyskiwano przesącz, który poddano analizie w celu określenia stężenia kwasu za pomocą pomiaru absorbancji z wykorzystaniem spektrofotometrii UVVis. Przed procesem wykonano szereg badań mających na celu określenie struktury adsorbentu, wykorzystano do tego metody spektroskopii FT-IR, magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C NMR i ^1H NMR. Przeprowadzone testy opierały się na określeniu wpływu pH oraz czasu kontaktu na efektywność procesu usuwania kwasu 2,4-D z układów wodnych. Uzyskane wyniki badań jasno wskazały, że chityna i chitozan otrzymany z muszli krewetek może być stosowany, jako efektywny adsorbent kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Ilość zaadsorbowanego pestycydu zależy od początkowego stężenia, czasu kontaktu oraz pH roztworu modelowego. Adsorpcja na chitynie i chitozanie osiągnęła maksimum przy $\text{pH}=3,7$, przy tej wartości pH kwas występuje w formie anionowej. Znajdujące się na powierzchni sorbentu grupy aminowe, hydroksylowe i amidowe są protonowane. Przy tym pH adsorpcja nastąpiła za pomocą oddziaływań elektrostatycznych i oddziaływań typu kation – dipol między sprotonowanymi grupami powierzchniowymi materiału a anionami kwasu (rys. 10). Zjawisko to można opisać za pomocą izoterm Freundlicha i Langmiura. Obliczona zdolność adsorpcji z równania Freundlicha wynosiła 2,5 mg/g dla chityny i 6,2 mg/g dla chitozanu. Pojemność sorpcyjną wyznaczoną z modelu Langmiura wynoszą odpowiednio dla chityny oraz chitozanu 6 mg/g i 11 mg/g [58]. Modelem lepiej pasującym do otrzymanych wyników jest model Freundlicha ($r^2=0,997$ dla chityny oraz $r^2=0,992$ dla chitozanu).



Rysunek 10. Oddziaływania występujące między sprotonowanymi cząsteczkami chityny i chitozanu, a anionową formą kwasu 2,4-D [93]

Z kolei w ramach pracy [85] przeprowadzono doświadczenia dotyczące procesu adsorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z roztworów wodnych za pomocą odpadowego żelu krzemionkowego, modyfikowanego przez surfaktant kationowy. Naukowcy wykonali szereg analiz mających na celu określenie: charakteru adsorbentu przed i po modyfikacji, kinetyki procesu, izoterm adsorpcji za pomocą czterech modeli: Freundlicha, Langmiura, Temkina oraz Reidlicha-Petersona. Określono również wpływ czasu kontaktu, optymalnej dawki adsorbentu, pH, temperatury, szybkości mieszania oraz obecności obcych elektrolitów na wydajność procesu. Adsorbent pobierano z lokalnej fabryki. Przygotowanie danego materiału polegało na oczyszczeniu go z zanieczyszczeń przez płukanie w wodzie wodociągowej i destylowanej, po czym suszono go i poddano klasyfikacji. W dalszym ciągu sorbent był poddawany modyfikacji. Tak przygotowany materiał posłużył, jako adsorbent kwasu 2,4-D. Analiza wyników dowiodła, że reakcja adsorpcji na zmodyfikowanym podłożu przebiega bardzo szybko. Ponad 50% początkowej ilości kwasu 2,4-D zostaje usunięte w ciągu trzech pierwszych minut. Maksimum adsorpcji dla stężenia 200 mg/L osiągnięto po upływie 20 min, i ten czas uznano za optymalny. Określając kinetykę procesu stwierdzono, że najlepiej proces opisuje model pseudo-

drugiego rzędu ($r^2=0,999$), co może świadczyć, że adsorpcja ma charakter chemisorpcji. Analiza uzyskanych izoterm wykazała, że proces najlepiej opisują modele Langmiura ($r^2=0,976$), Temkina ($r^2=0,997$) i Redlicha-Patersona ($r^2=1,000$). Naukowcy zwrócili uwagę w swoich badaniach na fakt, że kwas 2,4-D rzadko występuje w środowisku wodnym bez obecności innych substancji np. elektrolitów. Zbadano wpływ soli takich jak NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ i MgSO₄ (o stężeniu 0,01 mol/L i 0,02 mol/L) na adsorpcję kwasu 2,4-D. Wyniki jasno pokazują, że w obecności tych elektrolitów zmniejsza się skuteczność usuwania herbicydu, co związane jest ze współistnieniem i konkurencją anionów na powierzchni żelu. Dodatkowo zbadano wpływ popularnych nawozów – mocznika i kwasu humusowego na usuwanie herbicydu. Obecność tych substancji nie wpływa na obniżenie wydajności procesu. W dalszej części badań określono wpływ pH na wydajność procesu. Badań dokonano w zakresie od 1,48 do 10,88. W przedziale od 1,48 do 4 wzrost pH spowodował zwiększenie wydajności procesu. Dla pH układu w przedziale 4 – 7,5 wydajność praktycznie nie ulegała zmianie, a po przekroczeniu wartości 7,5 następował znaczny spadek wydajności. Takie zachowanie spowodowane jest tym, że kwas ma niską wartość pKa i istnieje w roztworze głównie w postaci anionowej, zatem najlepiej adsorbuje się w środowisku o pH kwasowym. Z badań termodynamicznych wynika, że adsorpcja była spontaniczna. Temperatura poniżej 30 °C nie wpływa na efektywność procesu natomiast wzrost temperatury przyczynił się do zwiększenia skuteczności usuwania kwasu 2,4-D z układów wodnych.

Naukowcy z Iranu [94] przedstawili badania związane z wykorzystaniem warstwowych hydroksytlenków Cu-Fe (Cu-Fe-layered double hydroxide), jako potencjalnego adsorbentu kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Określono: wpływ pH, czasu kontaktu i temperatury na skuteczność adsorpcji. Oprócz tego wyznaczono kinetykę procesu oraz izotermę adsorpcji przy pomocy modeli izoterm Langmiura i Freundlicha. Zbadano również termodynamiczne aspekty procesu. Stosowany materiał ma wzór ogólny $[MIIx-1 MIIIx(OH)_2]_x+[An-]_{x/n} \cdot yH_2O$. Otrzymany adsorbent poddano wnikliwej analizie. Wykonano charakterystykę rentgenograficzną przy użyciu metody: XRD – dyfrakcji promieni rentgenowskich, widma FT-IR, termicznej analizy grawimetrycznej oraz analizy elementarnej. Wielkość i morfologię cząsteczek zbadano wykorzystując transmisyjny mikroskop elektronowy (TEM). Opracowanie wyników prowadzi do wniosków, że opisana metoda otrzymywania LDH może być z powodzeniem stosowana do syntezy tego materiału. Analizując uzyskane przez naukowców rezultaty można stwierdzić, że LDH sprawdził się, jako adsorbent kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z roztworów wodnych. Badania udowodniły znaczący wpływ pH, na co pokazano na rys. 15. Ilość zaadsorbowanego

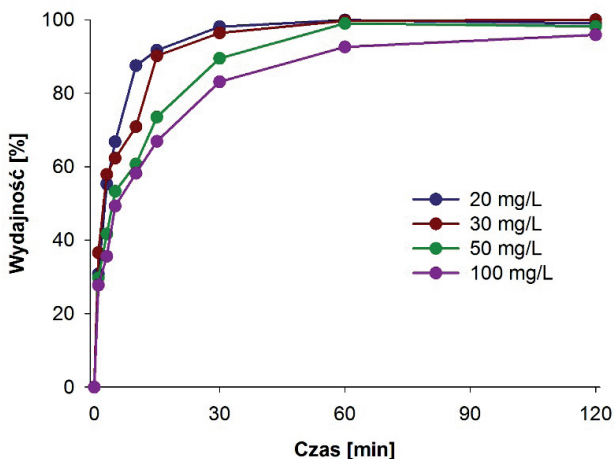
herbicydu wzrosła wraz ze wzrostem pH, a maksimum osiągnęła przy pH=4 (wydajność procesu wyniosła 80%). Przy dalszym wzroście pH obserwuje się obniżenie ilości zaadsorbowanego kwasu. Takie zjawisko można wytłumaczyć istnieniem oddziaływań elektrostatycznych między adsorbatem – występującym w postaci anionowej – i powierzchnią adsorbentu o dodatnim ładunku. Wzrost pH powyżej 5 powoduje: konkurencję o powierzchnię adsorpcji oraz pojawienie się ładunku ujemnego na powierzchni adsorbentu, – co prowadzi do elektrostatycznego odpychania anionów 2,4-D od sorbentu. Jednocześnie należy pamiętać, że poniżej pH=3 następuje niszczenie struktury adsorbentu, co skutkuje obniżeniem skuteczności usuwania herbicydu. Podczas optymalizacji czasu prowadzenia procesu zaobserwowano gwałtowny wzrost intensywności usuwania herbicydu w ciągu pierwszych 10 min. Stan równowagi osiąga się po około 50 minutach prowadzenia procesu. Uzyskane dane eksperymentalne pokazują, że proces przebiega według mechanizmu kinetyki pseudo-drugiego rzędu ($r^2=0,999$), a izotermy adsorpcji są zgodne zarówno z modelem Langmiura jak i Freundlicha. Odwrotna proporcjonalność wzrostu temperatury do ilości zaadsorbowanego herbicydu – wskazuje na egzotermiczny przebieg procesu. Ujemne wartości zmiany entalpii swobodnej w różnych temperaturach z zakresu 25 – 60 °C wskazują, że proces przebiega samorzutnie oraz pokazują tendencje do powinowactwa między adsorbentem a herbicydem. Rozważania te prowadzą do wniosku, że tak wytworzony materiał można stosować, jako adsorbent kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z roztworów wodnych.

D. Ova oraz B. Oves [95] swoje badania dedykowali modelowaniu procesu adsorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z wody pitnej w obecności zanieczyszczeń biologicznych w tym grupy mikroorganizmów takich jak: *Gracilaria verrucosa*, *avenae LMG 17238*, oraz *Spirulina platensis*. Badania prowadzono w reaktorze zbiornikowym i przepływowym. Charakterystykę adsorpcji określono na podstawie dopasowania otrzymanych danych do odpowiednich modeli izoterm. Dla procesu w reaktorze zbiornikowych były to modele izoterm Langmiura, Freundlicha, Redlicha-Petersona, Sipsa oraz Totha. Dla procesu prowadzonego w reaktorze przepływowym były to modele Thomasa, Yoon-Nelsona i Boharta-Adamsa. Jako adsorbent wykorzystano granulowany węgiel aktywny (GAC). Metodologia badań przy wykorzystaniu reaktora zbiornikowego bazowała na zbadaniu wydajności adsorpcji 2,4-D z wody pitnej w obecności zanieczyszczeń mikrobiologicznych oraz bez nich. W reaktorze przepływowym badano wpływ różnych parametrów na wydajność procesu. Otrzymane dane jednoznacznie pokazują, że dla procesu prowadzonego w trybie okresowym największa zdolność adsorpcyjna występuje, gdy woda jest pozbawiona zanieczyszczeń. Natomiast w przypadku ich obecności każde

zanieczyszczenie wpływa inaczej na adsorpcję. W przypadku występowania mikroorganizmów zdolność adsorpcji rośnie w określonym porządku: *LMG 17238* < *G. Verrucosa* < *S. platensis* < woda pozbawiona zanieczyszczeń biologicznych. Silny wpływ *LMG 17283* można wytłumaczyć faktem, że bakterie te są 40 razy mniejsze niż pozostałe zanieczyszczenia, przez co lepiej wypełniają mikro- i mezopory GAC. Matematyczna analiza otrzymanych danych wskazała, że tylko model izotermi Freundlicha nie koreluje z otrzymanymi wynikami. Do ciekawych rezultatów prowadzi analiza wyników otrzymanych w procesie ciągłym. Obniżenie natężenia przepływu herbicydu powoduje wzrost usuwania 2,4-D z wody, ze względu na zwiększony czas kontaktu adsorbentu ze złożem. Dla badań w obecności zanieczyszczeń wydajność adsorpcji wzrasta w kolejności: *S. platensis* < *G. verrucosa* < *LMG 17238*. Przeciwnie wyniki są efektem tego, że w metodzie ciągłej istnieje stała wartość przepływu, obecne zanieczyszczenia są wypłukiwane z kolumny i nie konkurują o centra aktywne adsorbentu. Analiza izoterm wykazała, że to modele Thomasa i Nelsona-Yoona wykazują lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych niż pozostałe. Satisfakcjonujące wyniki usunięcia 2,4-D z wody metodą ciągłą osiągnięto w przypadku, gdy woda nie zawiera zanieczyszczeń biologicznych. Analiza uzyskanych przez naukowców wyników prowadzi do wniosku, że proces adsorpcji jest efektywną metodą usuwania kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z układów wodnych. W celu poprawy zdolności sorpcyjnych w wodzie zanieczyszczonej mikroorganizmami adsorpcję można połączyć np. z procesami filtracji. Badania te nie dały odpowiedzi na temat tego, czy proces adsorpcji okresowej czy ciągłej jest efektywniejszy [93].

Ciekawe badania opisane w pracy [96] dotyczyły wykorzystania kłoci wiechowatej (*Cladium mariscus*) jako adsorbentu kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego z modelowych układów wodnych. W pierwszej kolejności dokonano pełnej analizy fizykochemicznej wykorzystywanego materiału. Określono skład elementarny, wielkość i objętość porów oraz wyznaczono widma FTIR kłoci wiechowatej przed i po adsorpcji w celu ustalenia grup funkcyjnych biorących udział w procesie. Otrzymane wyniki wskazują, że kłoc wiechowata składa się głównie z węgla (48%) i wodoru (7,1%). Obecność tych pierwiastków można wytłumaczyć występowaniem powierzchniowych grup funkcyjnych na powierzchni materiału, co zostało potwierdzone w analizie FT-IR. Również w skład struktury kłoci wchodzi tlen, który nie został bezpośrednio oznaczony w danej metodzie. Analiza widm FTIR potwierdza obecność licznych grup funkcyjnych na powierzchni materiału przez co adsorbent może wykazywać znaczną zdolność do usuwania zanieczyszczeń z układów wodnych. Kłoc wiechowata charakteryzuje się małą powierzchnią właściwą i objętością

porów. Otrzymane wyniki nie eliminują kłoci, jako efektywnego adsorbentu. Jest to spowodowane tym, że zdolność sorpcyjna tego materiału uwarunkowana jest obecnością grup funkcyjnych na powierzchni sorbentu roślinnego. Istotnym etapem badań było określenie zdolności adsorpcyjnych kłoci wiechowatej względem kwasu 2,4-D. Wykonano szereg testów adsorpcji, które pozwoliły określić wpływ parametrów prowadzenia procesu (czasu kontaktu adsorbentu z adsorbentem, pH układu, masy sorbentu oraz temperatury) na wydajność adsorpcji kwasu 2,4-D. Istotną częścią badań było określenie kinetyki procesu oraz wyliczenie parametrów termodynamicznych. Analiza uzyskanych wyników pozwala sądzić, że istotny wpływ na efektywność procesu ma czas kontaktu adsorbentu z adsorbentem (rys. 11).



Rysunek 11. Wpływ czasu kontaktu na efektywność usuwania kwasu 2,4-D z modelowych roztworów wodnych [96]

Adsorpcja w pierwszym etapie przebiega gwałtownie. Stan równowagi dla każdego badanego stężenia ustalili się po różnym czasie kontaktu adsorbentu z adsorbentem. Dla roztworów o stężeniu 20 i 30 mg/L równowaga procesu adsorpcji ustaliła się po upływie 30 min, dla stężeń 50 i 100 mg/L po 60 min. Efektywność procesu adsorpcji zależy również od stężenia analizowanego roztworu kwasu 2,4-D. Z otrzymanych wyników można wywnioskować, że wraz ze wzrostem stężenia kwasu 2,4-D efektywność adsorpcji nieznacznie maleje i wydłuża się czas osiągnięcia stanu równowagi. Jest to spowodowane tym, że

większa ilość anionów kwasu 2,4-D dyfunduje do powierzchni sorbentu przez warstwę graniczną, przez co wydłuża się czas, po którym zostaje osiągnięty stan równowagi adsorpcji. Spadek efektywności adsorpcji spowodowany wzrostem stężenia adsorbentu wynika z zapełnienia miejsc aktywnych zdolnych do adsorbowania kwasu 2,4-D. Przy czym należy podkreślić, że maksymalna wydajność usuwania kwasu 2,4-D z modelowych układów wodnych dla każdego badanego stężenia wynosi ok 95,99%. Analiza wpływu pH na efektywność procesu pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem pH badanego roztworu (w zakresie pH 1 – 3) efektywność adsorpcji rośnie osiągając maksimum przy pH=3 (wydajność 99,1%). Wzrost alkaliczności roztworu powoduje spadek wydajności procesu adsorpcji, osiągając przy najwyższym badanym pH (równym 9) wartość 52,3%. pH układu odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu mechanizmu adsorpcji kwasu 2,4-D na powierzchni kłoci wiechowatej.

Mechanizm adsorpcji na powierzchni kłoci wiechowatej jest złożony. Obecność powierzchniowych grup funkcyjnych (karbonylowych, amidowych, eterowych) zdolnych do odczepienia wolnej pary elektronowej, w celu utworzenia wiązania, sugeruje adsorpcję na drodze reakcji chemicznej. Jednak zdolność protonowania powierzchniowych grup funkcyjnych (hydroksyloowych, aminowych, amidowych) wskazuje na adsorpcję na drodze oddziaływań międzycząsteczkowych (m.in. oddziaływań kation-dipol, wiązań wodorowych). Kwas 2,4-D powyżej pH odpowiadającej wartości pKa (2,73) występuje w postaci anionowej. Maksimum wydajności adsorpcji uzyskano dla pH=3 co pozwoliło sądzić, że główny mechanizm oparty jest na elektrostatycznym oddziaływaniu anionu kwasu 2,4-D z powierzchniowymi grupami funkcyjnymi (posiadającymi dodatni ładunek). Dodatkowo mniejszą rolę w sumarycznym procesie adsorpcji odgrywa również chemisorpcja oraz wymiana jonowa. Udowodniono, że ilość stosowanego sorbentu ma znaczący wpływ na wydajność adsorpcji kwasu 2,4-D. Wzrost masy stosowanego materiału powodował zwiększenie skuteczności usuwania kwasu 2,4-D. Taka zależność spowodowana jest zwiększeniem powierzchni kontaktu adsorbentu z adsorbentem. Ostatnim analizowanym parametrem była temperatura procesu. Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu adsorpcji efektywność usuwania kwasu 2,4-D nieznacznie malała. Odwrotna proporcjonalność wydajności adsorpcji kwasu 2,4-D w funkcji temperatury pozwala sądzić, że proces może mieć charakter egzotermiczny. Znajomość parametrów termodynamicznych jest niezbędna do analizy procesu adsorpcji, ponieważ dostarczają one szczegółowych informacji dotyczących zmian energetycznych zachodzących w trakcie procesu [8]. Badania adsorpcji wykonano w trzech różnych temperaturach (25, 30 i 35 °C). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Parametry termodynamiczne adsorpcji kwasu 2,4-D na powierzchni kłoci wiechowatej [96]

Stężenie kwasu 2,4-D (mg/L)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	ΔG° (kJ/mol)		
			25 °C	30 °C	35 °C
20	-184.08	-574.73	-12.81	-9.93	-7.06
50	-126.41	-400.57	-7.04	-5.04	-3.03
100	-37.80	-119.09	-2.31	-1.72	-1.12

Wartości ΔH świadczą o egzotermicznym charakterze procesu, natomiast dane ΔG dla procesu adsorpcji kwasu 2,4-D we wszystkich trzech temperaturach wskazują, że proces jest samoistny. Wraz ze wzrostem temperatury samorzutność procesu maleje, co jest zgodne z egzotermicznym charakterem procesu. Ponadto wartości zmiany entropii układu opisują losowość w oddziaływaniach między adsorbentem a adsorbatem. Jednakże ujemne wartości ΔS wskazują na złożone oddziaływania pomiędzy adsorbentem a adsorbatem, mogące powodować zmiany w strukturze adsorbentu i adsorbatu. W toku badań wyznaczono izotermy adsorpcji stosując modele Langmuira oraz Freundlicha. Wyznaczone liniowe współczynniki korelacji (r^2) dla wymienionych modeli mają podobne wartości (0.982-0.988), co wskazuje na złożoność mechanizmu procesu i niejednorodność powierzchni adsorbentu. Dane eksperymentalne odpowiadają modelowi Langmuira, a wyznaczona z tego modelu pojemność sorpcyjna kłoci wiechowatej wynosi 65,58 mg/g. Ważnym etapem badań było określenie kinetyki adsorpcji kwasu 2,4-D na kłoci wiechowatej. W tym celu wykorzystano modele pseudo-pierwszego rzędu oraz pseudo drugiego rzędu typ 1, 2, 3 oraz 4. Otrzymane dane eksperymentalne korespondowały z modelem kinetyki pseudo-drugiego rzędu typu 1. Stała szybkości adsorpcji (k_2) malała wraz ze wzrostem stężenia kwasu 2,4-D w roztworze modelowym. Podsumowując, otrzymane rezultaty wskazują na wysoką skuteczność kłoci wiechowatej jako adsorbentu kwasu 2,4-D z układów wodnych. W toku przeprowadzonych badań wyznaczono optymalne warunki prowadzenia adsorpcji, co w znaczący sposób może ułatwić realizację procesu w przypadku zastosowania ścieków przemysłowych zawierających kwas 2,4-D.

Proces adsorpcji jest metodą uniwersalną w przypadku usuwania pestycydów z układów wodnych [86]. Mnogość badań pokazuje, że jest to alternatywa dla konwencjonalnych metod uzdatniania wody. Możliwość

ponownego wykorzystania sorbentów czyni ją konkurencyjną względem innych metod oczyszczania wód.

PODZIĘKOWANIA

Praca została wykonana w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2013/09/N/ST8/00319.

LITERATURA

1. *Water; A Shared Responsibility The United Nations World Water Development Report 2 (WWDR 2)*, dostępne na: <http://unesdoc.unesco.org/images/0014/001444/144409E.pdf> stan na dzień 13.03.2016.
2. Villiers M., *Water: The Fate of Our Most Precious Resource*, Houghton Mifflin Company, New York 2001.
3. Solomon E. P., Berg R., Martin D. W., *Biologia wg wydania VII amerykańskiego*, MULTICO Oficyna Wydawnicza, Warszawa 2007.
4. Gutowska-Pyłka E., *Ekologia z Ochroną Środkiwska*, Wydawnictwo Oświata, Warszawa 1996.
5. Kaushal, S. S., McDowell, W. H., Wollheim, W. M., Johnson, T. A. N., Mayer, P. M., Belt, K. T., Penninov, M. J., *Urban evolution: The role of water* *Water* 7 (2015) 4063–4087.
6. Franks F. *Water: A Matrix of Life 2nd edition*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2000.
7. Reale G., *Historia filozofii starożytnej. T. I*, Wydawnictwo KUL, Lublin 1994.
8. <http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html> stan na dzień 15.03.2016.
9. Gupta V. K., Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L., *Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment—a review*, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39 (2009) 783–842.
10. Bolong, N., Ismail, A. F., Salim, M. R., & Matsuura, T., *A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal*. *Desalination* 238 (2009) 229–246.
11. United Nations World Water Development Report UNESCO, (2003), *Water for people water for life*: <http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/wwap/wwdr/wwdr1-2003/downloads/> stan na dzień: 15.03.2016.
12. World Water Council. Home WWC/Water at a glance/Water

- Crisis. Dostępne na <http://www.worldwatercouncil.org/index.php?id=25&L=0%5C> stan na dzień: 15.03.2016.
13. World Health Organization and UNICEF. Water for life: Making it happen. Dostępne na http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2005/en/ stan na dzień: 15.03.2016.
 14. Drinking-water Fact sheet N°391, <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/> stan na dzień 15.03.2016.
 15. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska.
 16. Ustawa dnia 13 kwietnia 2007 r. O zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie.
 17. Dobrzańska B., Dobrzański G., Kielczewski D., *Ochrona Środowiska Przyrodniczego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
 18. Brillas, E., *A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton* J. Brazil Chem. Soc. 25 (2014) 393–417.
 19. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang S., Wang, X. C, *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment* Sci. Total. Environ. 473-474 (2014) 619–641.
 20. Mateen, F., Javed, I., Rafique, U., Tabassum, N., Sarfraz, M., Safi, S. Z., Yusoff I., Ashraf, M. A., *New method for the adsorption of organic pollutants using natural zeolite incinerator ash (ZIA) and its application as an environmentally friendly and cost-effective adsorbent* Desalin. Water Treat. 53 (2016) 6230-6238.
 21. Mosharraf Hossain M., K.M. Nazmul Islam K. M., Rahman I. M. M., *An Overview of the Persistent Organic Pollutants in the Freshwater System, Ecological Water Quality – Water Treatment and Reuse*, InTech, Rijeka 2012.
 22. Voudouris K., Voutsas D. *Water Quality Monitoring and Assessment*, InTech Rijeka, 2012.
 23. Rashed, M. N. *Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater*; Rashed M. N. (red.), Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment 167–194, InTech, Rijeka 2013.
 24. Tran, V. S., Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., & Zhang, X., *Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water* Bioresource Technol. 182 (2015) 353–363.
 25. Kaleta J., *Niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne w środowisku*

- wodnym, Południowo-Wschodni Oddział Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej z siedzibą w Rzeszowie Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Oddział w Rzeszowie Zeszyty Naukowe, Zeszyt 9 (2007).
26. Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M., *Green adsorbents for wastewaters: a critical review* Materials 7 (2014) 333–364.
 27. Priac, A., Morin-Crini, N., Druart, C., Gavaille, S., Bradu, C., Lagarrigue, C., Torri G., Winterton P., Crini, G., *Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination* Arab. J. Chem. (2014).
 28. Bell, K. Y., Bandy, J., Beck, S., Keen, O., Kolankowsky, N., Parker, A. M., & Linden, K. (2012). *Emerging Pollutants – Part II: Treatment* Water Environ. Res. 84 (2012) 1909–1940.
 29. Dyrektywa Rady Europy 98/83/WE.
 30. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wody przeznaczone do spożycia.
 31. Yang, M., Zheng, S., *Pollutant removal-oriented yeast biomass production from high-organic-strength industrial wastewater: a review* Biomass Bioenerg. 64 (2014) 356–362.
 32. Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., *Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – a review* Chem. Eng. J. 157 (2010) 277–296.
 33. Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., Witek-Krowiak, A., *Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – a review* Chem. Eng. J. 270 (2015) 244–271.
 34. Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act As Amended Through P.L. (2008).
 35. van Tiel N., *Principles and problems of pesticides legislation* Pestic. Sci. 6 (1975) 189-197.
 36. Salman J. M., *Optimization of preparation conditions for activated carbon from palm oil fronds using response surface methodology on removal of pesticides from aqueous solution* Arab. J. Chem. 7 (2014) 101-108.
 37. Shabeer T. P. A., Saha A., Gajbhiye V. T., Gupta S., Manjiaiah K. M., *Simultaneous removal of multiple pesticides from water: effect of organically modified clays as coagulant aid and adsorbent in coagulation-flocculation proces* Environ. Technol. 35 (2014) 2619-

- 2627.
38. Bziuk M., *Pestycydy występowanie oznaczanie i unieszkodliwianie* Wydawnictwo WNT, Warszawa 2001.
 39. Aktar W., Sengupta D., Chowdhury A., *Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards* Interdisc. Toxicol. 2 (2009) 1-12.
 40. Wrzosek J., Gworek B., Maciaszek D., *Plant protection products and environmental protection* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 39 (2009) 75-88.
 41. Sultana J., Syed J. H., Mahmood A., Ali U., Rehman M. Y. A., Malik R. N., Li J., Zhang G., *Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basi, Pakistan: sources, air – soil exchange fluxes and risk assessment* Sci. Total. Environ. 497-498 (2014) 113-122.
 42. Kamat P. V., *Biodiversity in the Western Ghats: an information kit* World Wide Fund for Nature, India 1994.
 43. Yang X., Wang F., Meng L., Zhang W., Fan L., Gessen V., Ritsema C. J., *Farmer and retailer knowledge and awareness of the risks from pesticide use: a case study in the river catchment China* Sci. Total. Environ. 497-498 (2014) 172-179.
 44. Ali U., Syed J. H., Malik R. N., Katsoyiannis A., Li J., Zhang G., Jones K. C., *Organochlorine pesticides (OCPs) in South Asian region: a review* Sci. Total. Environ. 476-477 (2014) 705-717.
 45. Jacobsen C. S., Hjelmso M. H., *Agricultural soils pesticides and microbial diversity* Curr. Opin. Biotech. 27 (2014) 15-20.
 46. Yadav S. K., *Pesticide applications – threat to ecosystem* J. Hum. Ecol. 32 (2010) 37-45.
 47. Doust E., Ayres J. G., Devereux G., Dick F., Crawford J. O., Cowie H., Dixon K., *Is pesticide exposure a cause of obstructive arways disease* Eur. Respir. Rev. 23 (2014) 180-192.
 48. Gilden R. C, Huffling K, Sattler B, *Pesticides and health risks* J. Obstet. Gynecol. Neonatal. Nurs. 39 (2010) 103–110.
 49. Beseler CL, Stallones L, Hoppin J. A, Alavanja M. C. R., Blair A., Keefe T., Kamel F., *Depression and pesticide exposures among private pesticide applicators enrolled in the Agricultural Health Study* Environ. Health Perspect. 116 (2008) 1713–1719.
 50. Roberts J. R., Reigart J. R., *Recognition and Mmanagement of pesticide poisonings 6th edition* U.S. Environmental Protection Agency, Washington 2013. Dostępne na <http://www2.epa.gov/pesticide-worker-safety> stan na dzień: 8.04.2016.
 51. Bakirci G. T., Acay D. B., Bakirci F., Semih O., *Pesticide reduces in*

- fruits and vegetables from the Aegean region Turkey* Food. Chem. 160 (2014) 379-392.
52. Skevas T., Stefanou S. E., Lansink A. O., *Pesticide use, environmental spillovers and efficiency: a DEA risk – adjusted efficiency approach applied to dutch arable farming* Eur. J. Oper. Res. 237 (2014) 658-664.
 53. Ferri D., Gavina P., Costero A. M., Parra M., Vivancos J. L., Martinez-Manez R., *Detection and discrimination of organophosphorus pesticides in water by using a colorimetric probe array* Sensor. Actuat. B-Chem. 202 (2014) 727-731.
 54. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/128/WE z dnia 29 października 2009 r.
 55. Dziennik Ustaw nr 14 poz. 76: Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych z dnia 23 maja 2001 r.
 56. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 11/t. 46 tłumaczenie Konwencji Rotterdamskiej w sprawie procedury zgody po uprzednim poinformowaniu w międzynarodowym handlu niektórymi niebezpiecznymi substancjami chemicznymi i pestycydami z dnia 25 września 2005 r.
 57. Ding G., Liu Y., Wang B., Punyapitak D., Guo M., Duan Y., Li J., Cao Y., *Preparation and characterization of fomesafen ionic liquids for reducing the risk to the aquatic environment* New J. Chem. 38 (2014) 5590-5596.
 58. United States Environmental Protection Agency, Pesticides: Reregistration, 2,4-D RED Facts, (2005) EPA-738-F-05-002: http://envirocancer.cornell.edu/turf/pdf/24d_fs.pdf stan na dzień: 15.03.2016.
 59. Tomlin C. D. S., *The Pesticide Manual, A World Compendium, 15th ed.* British Crop Protection Council Alton Hampshire 2009.
 60. WHO Environmental Health Criteria 84, Environmental aspects 2,4-dichlorophenoxyacetic acid International Programme on Chemical Safety World Health Organization Geneva, Switzerland 1989.
 61. Vencill W. E., *Herbicide Handbook 8th ed.* Weed Science Society of America Publishing Staff 2002.
 62. Pokorny R., *New compounds. Some chlorophenoxyacetic acids* J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1768-1768.
 63. Hamner C. L., Tukey H. B., *The herbicidal action of 2,4 dichlorophenoxyacetic and 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid on bindweed* Science (1944) 154-155.
 64. www.24d.org stan z dnia 21.10.2014 r.
 65. Kwas 2,4-D CAS: 94-75-7 Karta charakterystyki zgodna

- z Rozporządzeniem WE 1907/2006, Merck KGaA.
66. Ester 2-etyloheksylowy kwasu 2,4-D (2,4-D EHE) CAS: 1928-43-4, Karta charakterystyki DowAgroSciences.
 67. Ester butoksyetylowy kwasu 2,4-D (2,4-BEE) CAS: 1929-73-3, Karta charakterystyki zgodna z Rozporządzeniem WE 1907/2006, Sigma Aldich.
 68. Sól dimetyloaminowa kwasu 2,4-D CAS: 2008-39-1, Karta charakterystyki zgodna z Rozporządzeniem WE 1907/2006, Sigma Aldich.
 69. Paulino C. A., Guerra J. L., Oliveira G. H., Palmero-Neto J., *Acute, subchronic and chronic 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) intoxication in rats* Vet. Hum. Toxicol. 38 (1996) 348-352.
 70. Bradberry S. M., Proudfoot A. T., Vale J. A., *Poisoning due to chlorophenoxy herbicides* Toxicol. Rev. 23 (2004) 65-73.
 71. World Health Organization, International Agency for Research on Cancer Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 156-159 (1987).
 72. Gandhi R., Wandji S. A., Snedeker S., *Critical evaluation of cancer risks from 2,4-D* Rev. Environ. Contam. Toxicol. 167 (2000) 1-33.
 73. Garabant D. H., Philbert M. A., *Review of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) epidemiology and toxicology* Crit. Rev. Toxicol. 32 (2002) 233-257.
 74. Mills P., Yang R., Riordan D., *Lymphohematopoietic cancers in the United Farmworkers of America (UFW) 1988-2001* Cancer Causes Cont. 16 (2005) 823-830.
 75. Derylo-Marczewska A., Blachnio M., Marczewski A. W., Swiatkowski A., Tarasiuk B., *Adsorption of selected herbicides from aqueous solution on activated carbon* J. Therm. Anal. Calorim. 101 (2010) 785-794.
 76. Garry V. F., Tarone R. E., Kirsch I. R., Abdallah J. M., Lombardi D. P., Long L. K., Burroughs B. L., Barr D. B., Kesner J. S., *Biomarker correlations of urinary 2,4-D levels in foresters: genomic instability and endocrine disruption* Environ. Health Persp. 109 (2001) 495-500.
 77. Munro I. C., Carlo G. L., Orr J. C., Sund K. G., Wilson R. M., Kennepohl E., Lynch B. S., Jablinske M., Lee N. L., *Integrated review and evaluation of the scientific evidence relating to the safety herbicide 2,4-D* J. Am. Coll. Toxicol. 11 (1992) 559-252.
 78. Sauerhoff M. W., Braun W. H., Blau G. E., Gehring P. J., *The fate of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) following oral administration to man* Toxicology 8 (1977) 3-11.

79. Kohli J. D., Khanna R. N., Gupta B. N., Mdhar M. M., Tandon J. S., Sircar K. P., *Absorption and excretion of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in man* Xenobiotica 4 (1974) 97-100.
80. Dąbrowska D., Kot-Wasiak A., Namieśnik J., *Pathways and analytical tools in degradation studies of organic pollutants* Crit. Rev. Anal. Chem. 35 (2005) 155-176.
81. McPherson A. K., Moreland R. S. Atkins J. B., *Occurrence and distribution of nutrients, suspended sediment, and pesticides in the mobile River Basin, Alabama, Georgia, Mississippi, and Tennessee, 1999-2001* Water-Resources Investigations Report, Montgomery 2003.
82. Kubrak O. I., Atamaniuk T. M., Storey K. B., Lushchak V. I., *Goldfish can recover after short-term exposure to 2,4-dichlorophenoxyacetate: use of blood parameters as vital biomarkers* Comp. Biochem. Physiol. 157 (2013) 258-265.
83. Browne A. M., Moore P. A., *The effects of sublethal levels of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide (2,4-D) on feeding behaviors of the crayfish rusticus* Arch. Environ. Contam. Toxicol. 67 (2014) 234-244.
84. Pernak J., Syguda A., Materna K., Janus E., Kardasz P., Praczyk T., *2,4-D based herbicidal ionic liquids* Tetrahedron 68 (2012) 4267 – 4273.
85. Koner S., Pal A., Adak A., *Adsorption of 2,4-D herbicide from water environment on modified silica gel factory waste* Water. Environ. Res. 85 (2013) 2147-2156.
86. Nam S.-W., Coi D.-J., Kim S.-K., Her N., Zoh K.-D., *Adsorption characteristic of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon* J. Hazard. Mater. 270 (2014) 144-152.
87. Jung B. K., Hasan Z., Jung S. H., *Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal-organic framework* Chem. Eng. J. 234 (2013) 99-105.
88. Zhang X., Lu X., Li S., Zhong M., Shi X., Luo G., Ding L., *Investigation of 2,4dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto M1EX resin: optimization using response surface methodology* J. Taiwan Inst. Chem. 45 (2014) 1835-1841.
89. Ali I., Asim M., Khan T. A., *Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater* J. Environ. Manage. 113 (2012) 170-183.
90. Buczek A., *Siedliskowe uwarunkowania, ekologia, zasoby i ochrona kłoci wiechowatej Cladium mariscus (L.) w makroregionie Lubelskim* Acta Agrophysica monografia Instytut Agrofizyki im. Bohdana

- Dobrzańskiego PAN, Lublin (2005).
91. Njoku V. O., Asif M., Hameed B. H., *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling* Desalin. Water Treat. (2014) 1-10.
 92. Bakhtiary S., Shirvani M., Shariatmadari H., *Adsorption-desorption behaviour of 2,4-D on NCP-modified bentonite and zeolite: implications for slow-release herbicide formulations* Chemosphere 90 (2013) 699-705.
 93. Harmoudi H. El., Gaini L. El., Daoudi E., Rhazi M., Boughaleb Y., Mhammedi M. A. El., Migalska-Zalas A., Bakasse M., *Removal of 2,4-D from aqueous solution by adsorption processing using two biopolymers: chitin and chitosan and their optical properties* Opt. Mater. 2014.
 94. Nejati K., Davary S. Saati M., *Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution* Appl. Surf. Sci. 280 (2013) 67-73.
 95. Ova D., Ovez B., *2,4-Dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions via adsorption in the presence of biological contamination* J. Environ. Chem. Eng. 1 (2013) 813-821.
 96. Bartczak P., Żółtowska S., Norman M., Kłapiszewski Ł., Zdarta J., Komosa A., Kitowski I., Ciesielczyk F., Jesionowski T., *Saw-sedge Cladium mariscus as a functional low-cost adsorbent for effective removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous systems*, Adsorption (2015) 1-13.

Rozdział 2

WPLYW EKSPLOATACJI ZŁOŻ GAZU ŁUPKOWEGO NA KOMPONENTY ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Joanna Gluzińska, Mariola Bodzek-Kochel, Barbara Soltysik

Instytut Nowych Syntez Chemicznych Oddział Chemii Nieorganicznej
„IChN” w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice

WPROWADZENIE

Prace poszukiwawcze surowców energetycznych na terenie Polski w ostatnich latach związane są przede wszystkim ze złożami gazu zgromadzonego w formacjach łupkowych. W świetle wyników najnowszych szacunków krajowe zasoby gazu zgromadzonego w formacjach łupkowych to niemalże 200 mld m³ [1]. Według stanu na dzień 30 kwietnia 2016 r. liczba udzielonych koncesji wynosi 32 [2]. Większość prowadzonych prac dotyczy odwiertów pionowych. W kilku polach prowadzone jest udostępnianie horyzontalne połączone ze szczelinowaniem hydraulicznym. Gaz łupkowy jest najpopularniejszym, tzw. niekonwencjonalnym źródłem gazu ziemnego. Obecnie na świecie trzy kraje prowadzą wydobywanie komercyjne tego surowca. Są to Chiny (ok. 5 mln m³/dobę), Kanada (120 mln m³/dobę) oraz USA (960 mln m³/dobę), przy czym w Stanach Zjednoczonych strumień gazu łupkowego stanowi 1/3 eksploatowanego gazu ziemnego [3].

Proces eksploatacji gazu z łupków podzielony jest na kilka etapów. Należą do nich: prace przygotowawcze, prace wiertnicze, szczelinowanie hydrauliczne, przygotowanie do eksploatacji, wydobywanie gazu z otworów i etap finalny tj. likwidacja odwiertów i rekultywacja terenu. Charakter oddziaływania eksploatacji gazu łupkowego na środowisko naturalne wynika ze stosowanych technologii i jest zmienny na różnych etapach prac. Prace

wykonywane w ramach poszczególnych etapów oddziałują na komponenty środowiska w specyficzny sposób, przy czym zakres i intensywność tego oddziaływania zależy od wyników etapu poprzedzającego. Zróżnicowana charakterystyka przewiercanych profili geologicznych, właściwości fizykochemiczne stosowanych płuczek wiertniczych, jak i rozwój technologii zagospodarowania generowanych odpadów powodują potrzebę poszukiwania nowych rozwiązań ukierunkowanych na minimalizację negatywnego wpływu na stan środowiska naturalnego i zdrowie człowieka. Użytkowanie powierzchni terenu, przewiercanie poziomów wodonośnych, zagospodarowanie zużytych płuczek wiertniczych oraz wód po szczelinowaniu, uciążliwość wynikająca z ciężkiego transportu kołowego to kilka elementów zagrażających równowadze środowiskowej.

Metody postępowania podczas prac eksploatacyjnych oraz w zagospodarowaniu tworzących się strumieni odpadowych ściśle określają stosowne akty prawne. Dyrektywy Unijne regulujące działalność przemysłu wydobywczego to przede wszystkim: Dyrektywa w sprawie warunków udzielania i korzystania z zezwoleń na poszukiwanie, badanie i produkcję węglowodorów (1994/22/WE), Dyrektywa w sprawie gospodarowania odpadami pochodzącymi z przemysłu wydobywczego (2006/21/WE), Dyrektywa w sprawie minimalnych wymagań w zakresie poprawy bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników odkrywkowego i podziemnego przemysłu wydobywczego (1992/104/EWG), Dyrektywa w sprawie minimalnych wymagań dotyczących poprawy bezpieczeństwa i ochrony zdrowia pracowników zakładów górniczych wydobywających kopaliny otworami wiertniczymi (1992/91/EWG).

Prawodawstwo polskie związane z działalnością eksploatacyjną w kierunku poszukiwań i szacowania zasobów złóż gazu łupkowego opisują m.in. Prawo ochrony środowiska, Prawo geologiczne i górnicze, Prawo wodne, Ustawa o odpadach, Ustawa o odpadach wydobywczych [4-8] i ich akty wykonawcze.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U.2001.112.1206), powstające podczas prac udostępniających i eksploatacyjnych gazu łupkowego odpady wiertnicze można zakwalifikować jako odpady niebezpieczne. Grupy odpadów, do których klasyfikuje się odpadowe płuczki wiertnicze występują w katalogu odpadów pod kodami: 01 05 05* płuczki i odpady wiertnicze zawierające ropę naftową, 01 05 06* płuczki i odpady wiertnicze zawierające substancje niebezpieczne, 01 05 07 płuczki wiertnicze zawierające baryt i odpady inne niż wymienione w 01 05 05 i 01 05 06 oraz 01 05 08 płuczki wiertnicze zawierające chlorki i odpady inne niż wymienione w 01 05 05 i 01 05 06. Oznaczone symbolem (*) to odpady niebezpieczne, które podczas magazynowania w obrębie wiertni wymagają

odpowiednich zabezpieczeń przed przedostaniem się ich do środowiska gruntowo-wodnego.

Tworzące się w wyniku prac poszukiwawczych i eksploatacyjnych odpady, zgodnie z zapisami ww. aktów prawnych mogą być zagospodarowane na cele rekultywacyjne. Podstawę prawną stanowi ustawa o odpadach [4] z aktami wykonawczymi, w tym z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [9]. Rozporządzenie klasyfikuje grupy gruntów w zależności od funkcji pełnionej aktualnie i po rekultywacji, wskazuje maksymalne dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń oraz minimalne wymagania dla składników nawozowych wraz z referencyjnymi metodykami badania jakości gleby i ziemi. Pewne grupy odpadów zdefiniowane w [10, 11] mogą być wykorzystane poprzez procesy odzysku R10, R14, R15 oraz w procesie unieszkodliwiania D2 także do rekultywacji terenów. Rekultywacja z wykorzystaniem odpadów powinna być prowadzona w taki sposób, aby zmniejszać potencjalne negatywne oddziaływanie na każdy z komponentów środowiska naturalnego. Proces odzysku R10 obejmuje rozproszczenie odpadu na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleby, zaś procesy R14, R15 oraz D2 dotyczą zasad prowadzenia procesów odpowiednio odzysku i unieszkodliwiania poza instalacjami i urządzeniami, tj. wypełniania terenu niekorzystnie przekształconego, utwardzania powierzchni terenu, zabezpieczanie skarp przed erozją wodną i powietrzną i inne. Jeżeli rekultywacja prowadzona jest w kierunku nawozowym, wszelkie działania muszą uwzględniać zapisy ustawy o nawozach i nawożeniu [12].

ZAGROŻENIA DLA ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Prowadzenie prac udostępniających i eksploatacyjnych prowadzi do zmian w środowisku gruntowo-wodnym oraz emisji gazów do atmosfery. Skala tych zmian, intensywność i utrzymywanie się ich efektów w środowisku zależy od wielu czynników i jest charakterystyczne dla każdego z pól eksploatacyjnych.

Już na etapie prac przygotowawczych następuje zmiana funkcji powierzchni terenu, w tym dróg dojazdowych prowadzących do wiertni. Gleba ulega degradacji poprzez zanieczyszczenie paliwami, smarami, rozpuszczalnikami, środkami myjącymi i materiałami służącymi do przygotowania płuczek wiertniczych o projektowanych właściwościach. Często obserwowane jest niekontrolowane przedostawanie się ścieków do gruntów i wód powierzchniowych, a także przenikanie zanieczyszczeń ze zbiorników odpadów. Zaburzeniu ulega równowaga hydrologiczna, także na skutek nadmiernego poboru wody z ujęć lokalnych. Może dochodzić do zakłóceń pracy urządzeń i budowli wodnych oraz melioracyjnych występujących na terenach objętych eksploatacją górnictwem.

Ponadto zanieczyszczeniu mogą ulegać wody podziemne w wyniku ucieczki płuczki do górotworu. Znaczący problem stanowi emisja hałasu z urządzeń wiertniczych i pojazdów ciężarowych. Emisja hałasu do środowiska przez poszczególne urządzenia wiertnicze zależy od położenia źródeł hałasu oraz skuteczności działania systemu obiektów przeznaczonych do ekranowania hałasu.

Niebagatelny problem są emisje do atmosfery zanieczyszczeń powstałych w wyniku spalania paliw oraz migracji gazu do strefy w pobliżu odwiertów. Do atmosfery emitowane są gazy: CH_4 , CO_2 , SO_2 , H_2S , NO_2 , pyły, węglowodory alifatyczne [14].

Metan może się uwalniać zarówno na etapie udostępniania, jak i eksploatacji złoża. Emisja metanu może mieć miejsce podczas wykonywania odwiertów, z pokładów płytko umiejscowionych, ale także podczas szczelinowania hydraulicznego (np. uwalnianie metanu podczas wypływu płynów stosowanych w szczelinowaniu). Na etapie eksploatacji złoża może dochodzić do niekontrolowanej emisji metanu na skutek rozszczelnienia instalacji (zaworów, kompresorów, rurociągów) czy też uszkodzenia odwiertów. Emisje metanu pochodzące z płynów zwrotnych mogą stanowić nawet 1,6% wydobytego gazu ziemnego.

Emisje ditlenku węgla wynikają ze spalania odwiertowego, a ich wielkość zależna jest od głębokości odwiertu oraz wydajności złóż, w taki sposób, że im niższa jest wydajność tym wyższy poziom emisji. Autorzy publikacji [17, 18] wskazują, że ilość uwalnianego CO_2 może wahać się między 3,2 – 9,0% obj. w stosunku do wielkości produkcji gazu łupkowego. Emisja CO_2 pojawia się także w związku z pracą urządzeń i pojazdów niezbędnych do poszukiwania, wydobywania i przetwarzania gazu łupkowego.

Podstawową metodą eksploatacji gazu ze skał łupkowych jest metoda szczelinowania hydraulicznego, polegająca na zatłaczaniu do skał łupkowych wody z domieszkami substancji chemicznych lub innego medium (np. ditlenek węgla) pod znacznym ciśnieniem oraz proppantu (materiału posadzkowego). W trakcie prac wiertniczych oraz szczelinowania hydraulicznego powstają zróżnicowane odpady wydobywcze ciekłe i stałe. Podczas wiercenia otworu do głębokości 3000 m tworzy się średnio 3 tys. ton odpadowych płuczek wiertniczych i zwiercin [13]. Zużyte płuczki wiertnicze stanowią kompozycje wieloskładnikowe, często trudne do jednoznacznej klasyfikacji. Głównymi źródłami zanieczyszczeń zużytych płuczek wiertniczych są komponenty chemiczne używane do ich sporządzenia, środki chemiczne wykorzystywane w zabiegach stymulujących dopływ węglowodorów, WWA i inne ropopochodne, biocydy, inhibitory korozji itp.

Rozpiętość wartości stężeń zanieczyszczeń jest znaczna, zależna przede

wszystkim od rodzaju użytej płuczki wiertniczej oraz charakterystyki mineralogicznej przewiercanego profilu. W Polsce stosowane są głównie płuczki: bentonitowa, chlorkowo-potasowa, solno-skrobiowa, polimerowa, kationowa.

Oprócz zanieczyszczeń wynikających ze składu chemicznego zastosowanych płuczek w strumieniach odpadów wiertniczych występują także metale ciężkie oraz materiały promieniotwórcze. Średnie wartości zanieczyszczeń przykładowych zużytych płuczek wiertniczych generowanych w obrębie koncesji udzielonych na terenie Polski zestawiono w tabeli 1 (*wyniki badań własnych*).

Tabela 1. Średnie wartości wybranych zanieczyszczeń zużytych płuczek wiertniczych

Lp.	Wskaźnik	J.m.	Średnie wartości
1.	Zawiesiny		750 – 950
2.	Fenole lotne	mg/dm^3	0,12
3.	Ekstrakt eterowy		55
4.	BZT _s	mgO_2/dm^3	90 – 350
5.	ChZT _(Cr)		850 – 4 000
6.	Cd		< 0,0005
7.	Pb	%	0,002 – 0,02
8.	Ba		2,7 – 14,5
9.	Fe		1,5 – 2,7
10.	Hg	ppm	0,1 – 1,0

Aby minimalizować obciążenie środowiska potencjalnie szkodliwymi substancjami poszukuje się bardziej przyjaznych dla środowiska składników płuczek wiertniczych. Rozumie się przez to zastosowanie takich komponentów, aby po wykonaniu swoich zadań płuczka była łatwa do zagospodarowania, z jednoczesnym zapewnieniem wysokiego poziomu technologii wiercenia. Racjonalna gospodarka odpadami w odniesieniu do eksploatacji gazu z formacji łupkowych dotyczy między innymi nowoczesnych systemów oczyszczania zużytych płuczek wiertniczych w miejscu ich wytwarzania. Stąd też w obszarze wiertni budowane są odpowiednie instalacje wykorzystujące urządzenia do wydzielania poszczególnych frakcji odpadów powiertniczych. Należą do nich: odmulacze, odpiaszczacze, sita, hydrocyklony, wirówki, stacje flokulacyjne. Dzięki operacjom jednostkowym prowadzonym z wykorzystaniem powyższych

urządzeń możliwe jest powtórne wykorzystanie znacznej części strumieni odpadowych, a tym samym zmniejszenie ilości wytworzonych zużytych płuczek wiertniczych, co w konsekwencji pozwala na mniejsze obciążenie środowiska naturalnego odpadami przemysłowymi.

Wpływ działalności obszarów wiertniczych na środowisko obserwuje się także w aspekcie ryzyka zanieczyszczenia substancjami promieniotwórczymi. Znane są mechanizmy przedostawania się radionuklidów do wód gruntowych oraz techniki zapobiegania zanieczyszczeniom zbiorników wody pitnej [15]. Wskazano konieczność prowadzenia monitoringu takich pierwiastków, jak: uranu, polonu-210 oraz ołowiu-210 w trzech rodzajach wód, tj. wodach powierzchniowych, zbiorniku wody pitnej (studnia) oraz w wodzie wodociągowej. W związku z tym, że w wyniku prac eksploatacyjnych następuje migracja radionuklidów do wszystkich rodzajów źródeł wody znajdujących się w sąsiedztwie obszaru górniczego, należy wnikliwie monitorować zasoby wodne. Zaleca się wykonanie analiz jakości kolejnych warstw litosfery w kierunku obecności pierwiastków promieniotwórczych, szczególnie przed przystąpieniem do prac eksploatacyjnych.

Eksploatacja górnicza może także negatywnie wpływać na stan gleb zlokalizowanych w okolicach pola eksploatacyjnego, prowadząc do jej zanieczyszczenia środkami technologicznymi zawierającymi związki rtęci, benzolu, ethylbenzolu, xylolu, biocydów itp. i w konsekwencji obniżenia jakości gleby. Może dochodzić do niszczenia terenów ekologicznie wrażliwych, pojawiania się strat na polach i w uprawach rolników. Prawdłowo wykonane wiercenia wykluczają możliwość skażenia gleb. W tabeli 2 przedstawiono parametry wybranych zanieczyszczeń oznaczonych w próbkach gleby pobranej z obszaru wiertni. Wyniki analiz wskazują na prawidłowo wykonane udostępnienie złoża, nie obserwuje się przekroczeń dopuszczalnych wartości, limitowanych stosownymi aktami prawnymi.

Tabela 2. Zakresy wartości wybranych zanieczyszczeń obecnych w glebie () po zakończeniu prac udostępniających złoża gazu łupkowego wg [19]*

Lp.	Zanieczyszczenie	Stężenie	Stężenie dopuszczalne [9]
		mg / kg s.m.	
1.	Chrom	28 – 53	150
2.	Cynk	31 – 64	300
3.	Miedź	8 – 19	150

Lp.	Zanieczyszczenie	Stężenie	Stężenie dopuszczalne [9]
		mg / kg s.m.	
4.	Kadm	0,1 – 1,4	4
5.	Ołów	11 – 24	100

() próbki gleby pobrano z głębokości 0,3 m p.p.t.*

METODY UTYLIZACJI I ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW POWIERTNICZYCH

W świetle ustaw i rozporządzeń, w gospodarce odpadami wiertniczymi minimalizacja ilości i obniżenie stopnia szkodliwości odpadów wytwarzanych podczas prowadzonych wierceń są działaniami priorytetowymi, które realizowane są poprzez: efektywne operacje oczyszczania płuczki wiertniczej, oszczędną gospodarkę płuczką i wodą oraz odrębne składowanie odpadów o różnym stopniu szkodliwości [21].

Oczyszczanie płuczki, przy użyciu sit wibracyjnych, linearnych i piętrowych, odpiaszczaczy, odmulaczy, wirówek, degazatorów, hydrocyklonów, stacji flokulacyjnych, umożliwia powtórne jej wykorzystanie, zarówno do wiercenia kolejnego otworu, jak i zastosowanie jej jako osnowy do sporządzania nowej płuczki wiertniczej. Takie działania, które w praktyce wiertniczej najczęściej prowadzone są z płuczkami bentonitowymi, sprzyjają oszczędnej gospodarce płuczką oraz stosowanymi środkami. Zużyte płuczki wiertnicze występujące wyłącznie w fazie ciekłej nie spełniają podstawowego kryterium składowania, wynikającego z art. 55 ust. 1 Ustawy o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 roku (Dz.U. z 2001 roku nr 62, poz. 628, z późn. zm.), który zakazuje składowania odpadów występujących w postaci ciekłej, w tym odpadów zawierających wodę w ilości 95% masy całkowitej [21].

Najstarszą i najpowszechniej stosowaną metodą zagospodarowania odpadów wiertniczych jest składowanie (w dołach urobowych i na składowiskach). Składowanie nie jest korzystne dla środowiska szczególnie, gdy odpady zawierają składniki mogące migrować w strukturze gleby i zanieczyszczać zasoby wodne (m.in. olej, sole nieorganiczne, metale biologicznie aktywne) [22]. Dla zapewnienia bezpiecznego składowania odpadów w dołach urobowych należy przede wszystkim zapewnić nieprzepuszczalne i wytrzymałe mechanicznie obwałowania dna [23]. Konieczna jest stała kontrola jakości składowanych odpadów [24] oraz monitoring odpływów i ewentualnych wycieków. Likwidacja tego rodzaju składowisk odbywa się w dwóch

etapach. Po pierwsze prowadzi się oczyszczanie fazy ciekłej zgromadzonych odpadów wiertniczych, najczęściej z wykorzystaniem koagulacji i flokulacji cząstek stałych, a następnie odprowadza się oczyszczone ścieki do wód powierzchniowych. W kolejnym etapie prowadzi się unieszkodliwianie zwiercin i szlamu, stanowiących warstwy przydenne składowiska, poprzez neutralizację, zagęszczenie i zestalanie. Wadą tej metody jest wysokie ryzyko migracji zanieczyszczeń do wód podziemnych [25].

Termiczne metody oczyszczania najczęściej stosowane są do unieszkodliwiania odpadów zaolejonych. Obejmują procesy spopielenia, gazyfikacji, desorpcji, pirolizy. Procesy termiczne są najbardziej efektywne do destrukcji związków organicznych, zmniejszają mobilność metali i niektórych soli [26]. Spopielenie to technologia utleniania odpadów w wysokich temperaturach, zazwyczaj 1200–1500°C. Metoda pozwala na separację stałych, płynnych i lotnych składników odpadów. Spopielenie jest używane do niszczenia odpadów organicznych, wysoko toksycznych, łatwopalnych. W metodzie wykorzystuje się piece obrotowe oraz piece cementowe. Są one wyposażone w urządzenia kontrolujące emisję zanieczyszczeń w celu zminimalizowania emisji. Popiół wytworzony w wyniku spalania odpadów, zostaje włączony do surowca cementowego. Termiczna desorpcja jest procesem fizycznej separacji i przeprowadzania zanieczyszczeń w formę lotną. Odpady są ogrzewane do temperatury 600°C w celu odparowania wody i zanieczyszczeń organicznych. Proces jest najbardziej efektywny dla odpadów zawierających węglowodory lekkie, węglowodory aromatyczne i inne lotne związki organiczne [27]. Termiczne metody oczyszczania odpadów charakteryzują się wysokim zapotrzebowaniem energetycznym i wygórowanymi kosztami technologii obróbki termicznej. Problemem są też powstające pyły i opary.

Bioremediacja jest procesem polegającym na usunięciu lub przekształceniu zanieczyszczeń z udziałem mikroorganizmów, tj. bakterii, grzybów, glonów, w formy mniej szkodliwe. Bakteriami zdolnymi do całkowitej mineralizacji alifatycznych i aromatycznych węglowodorów zawartych w odpadach wiertniczych są: *Rhodococcus erythropolis*, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* i *Mycobacterium frederikbergense*. Grzybami posiadającymi zdolność do biodegradacji odpadów wydobywczych są: *Cladosporium* sp., *Aspergillus* sp., *Cunninghamella* sp., *Penicillium* sp., *Fusarium* sp., *Cladophialophoria* sp., *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Trichoderma asperellum* [28]. Bioremediacja jest techniką przyjazną środowisku, pozwala na kontrolę wydzielania lotnych związków organicznych, odpady przetwarzane są w produkty w miejscu wytworzenia, co obniża koszty procesów. Bioremediację stosuje się często jako przejściowy etap obróbki lub usuwania

węglowodorów z odpadów. Wadą metody jest stosunkowo długi czas przebiegu procesu, wymagający wielu miesięcy do osiągnięcia pożądanego efektu [29]. Najpowszechniej stosowane techniki bioremediacji to: kompostowanie, bioreaktory, vermiculture, landfarming i land spreading.

Doniesienia literaturowe wskazują, że badania nad ograniczaniem negatywnego oddziaływania eksploatacji gazu łupkowego na środowisko prowadzone są w wielu ośrodkach i z dużą intensywnością podejmują wszystkie rodzaje zagrożeń. W wyniku badań [30] opracowano sposób modyfikacji i wykazano wysoką użyteczność wielofunkcyjnych, nano – i mikrokompozytowych reagentów zarówno w procesach destabilizacji polimerowo-mineralnych zużytych płuczek wiertniczych z wytworzeniem zagregowanych mikrostruktur, jak i w reakcjach chemicznych umożliwiających degradację, utlenienie bądź immobilizację substancji toksycznych i/lub szkodliwych obecnych w środowisku zużytych płuczek, a w szczególności związków węglowodorowych, biocydów i metali ciężkich. Opracowano także i wdrożono bezpieczną dla środowiska gruntowo-wodnego technologię utylizacji odpadowych płuczek wiertniczych, które po destabilizacji i detoksykacji znajdują zastosowanie w rekultywacji terenów przemysłowych, w tym obszarów zdegradowanych podczas prac wiertniczych.

Odpady wiertnicze, a szczególnie ich drobnoziarnista frakcja, mogą kumulować zanieczyszczenia szkodliwe dla środowiska przyrodniczego. Są to głównie krzemiany o strukturze warstwowej, węglany, a także bezpostaciowa krzemionka oraz wodorotlenki żelaza i manganu. Minerale te ulegają kompleksacji z hydrofilnymi makromolekulami i polimerami organicznymi. Kompleksy te stanowią układy koloidalne, zwykle o dużej lepkości, niskiej przewodności hydraulicznej, wysokiej wodochłonności. Uciążliwym zanieczyszczeniem obecnym w odpadach wiertniczych są bardzo często rozpuszczalne sole, najczęściej pierwiastków alkalicznych w postaci chlorków, siarczanów czy wodorowęglanów. Ich wysokie stężenie stwarza trudności z zagospodarowaniem, szczególnie w aspekcie wprowadzania do środowiska glebowo-gruntowego, ze względu na zachwianie równowag jonowych w kompleksie sorpcyjnym i metabolizm komórek organizmów roślinnych [31]. Ponadto obecność metali ciężkich i toksycznych związków organicznych ograniczają zagospodarowanie odpadu w miejscu jego wytwarzania, np. poprzez zmieszanie z warstwą powierzchniową gruntu i ponowne rozplantowanie w obszarze działalności górniczej. Metoda ta wymaga wykonania drenażu uzyskanych antropogenicznych układów glebowych w połączeniu z remediacją (agro – i fito-remediacja).

Wyniki uzyskane w pracy [32] wskazują, że właściwości buforowe badanych płuczek są wysokie. Płuczki mają zdolność do zobojętniania zarówno

kwasów jak i zasad, przy czym zdolności do neutralizacji kwasów są większe. Decyduje o tym skład mineralny, w którym dominują minerały ilaste oraz minerały węglanowe (np. kalcyt, dolomit). Cechę tę można więc wykorzystać w odkwaszaniu gleby. W Polsce gleby piaszczyste zajmują kilka milionów hektarów. Są to jednocześnie gleby niedowapnowane i wykazujące niedobór magnezu. Równocześnie coraz bardziej powiększają się obszary, na których gleby zostały zdegradowane wskutek działalności przemysłowej, przekształceń powierzchni wskutek działalności inwestycyjnej oraz wydarzeń losowych. Wprowadzenie zużytych płuczek do lekkich, ubogich w części koloidalne gleb może poprawić ich strukturę, a także przeciwdziałać ich degradacji.

Prowadząc utylizację zużytych płuczek wiertniczych w kierunku wprowadzania do środowiska gruntowo-glebowego należy uwzględnić wymagania środowiskowych aktów prawnych w zakresie poziomów emisji substancji szkodliwych i metali ciężkich. Wysokie stężenie jonów chlorkowych można zredukować na etapie poddawania odpadowych płuczek procesowi odwodnienia na prasie filtracyjnej, poprzez zwiększenie ilości wody dodawanej do płuczek lub poprzez wprowadzenie dodatkowego, nieskażonego materiału mineralnego. Według badań [32] dodatek popiołów lotnych i wapna palonego wpływa korzystnie na poprawę właściwości zużytych płuczek. Dodatek tych surowców mineralnych powoduje stabilizację odpadu i immobilizację zanieczyszczeń w strukturze otrzymanych kompozytów. Zabieg ten jest skutecznym sposobem ograniczenia wymywalności składników szkodliwych takich jak łatwo rozpuszczalne sole. Dzięki tym chemicznym dodatkom mineralnym ponadnormatywne ilości zanieczyszczeń takich, jak jony Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- w roztworach ługowanych, zostają znacznie zredukowane. Tak kształtujące się właściwości chemiczne otrzymanych kompozytów świadczą o tym, że celowe jest kojarzenie odwodnionych płuczek zarówno z wapnem palonym, jak i z popiołami lotnymi. Stabilizacja odpadowych płuczek wapnem palonym oraz popiołami lotnymi jest najprostszą i najtańszą technologią pozwalającą na związanie szkodliwych zanieczyszczeń i ustabilizowanie odpadu.

Kompozyty wytworzone na bazie odpadów wiertniczych z racji swoich właściwości fizyczno-mechanicznych i chemicznych mogą znaleźć realne zastosowanie jako surowiec do rekultywacji terenów zdegradowanych oraz do poprawy właściwości gleb lekkich, przy pełnym wykorzystaniu zawartych w nich użytecznych składników w postaci minerałów ilastych, organicznych molekuł (pochodzących z pakietu płuczkowego) obecnych w kompozytach – będących źródłem organicznego węgla i azotu oraz poprawiających strukturę i właściwości sorpcyjne gleby. Ponadto stanowią one cenne źródło minerałów węglanowych,

takich jak kalcyt i dolomit oraz niektórych soli mineralnych, np. potasowych. W pracy [33] przedstawiono wyniki badań nad możliwością wykorzystania odpadowych płuczek i zwiercin z procesu wydobywania gazu łupkowego oraz osadów ściekowych do wytwarzania środków poprawiających właściwości gleby. Uzyskane dane doświadczalne pozwoliły na opracowanie technologii wytwarzania środków poprawiających właściwości gleby o projektowanych właściwościach. Jako składniki środków zostały zaproponowane także popioły ze spalania biomasy oraz komponent organiczny (wychmieliny).

Z opisu patentowego [34] znany jest sposób przetwarzania odpadów wiertniczych zawierających płuczki wiertnicze i uzyskania granulatu pylastego, który stanowi materiał do poprawy żyzności gleby w zakresie zasobności i właściwości. Inne rozwiązanie [35] proponuje odwadnianie odpadowej płuczki wiertniczej przez wyciskanie po uprzednim wprowadzeniu chlorku poliglinu. Tak uzyskany produkt może znaleźć zastosowanie do rekultywacji gruntów lub do przykrywania odpadów komunalnych na wysypiskach śmieci. Patent [36] opisuje metodę wytwarzania środka poprawiającego właściwości gleby o cechach nawozu magnezowego. Odpady wiertnicze miesza się z aktywnym tlenkiem magnezu lub/i solami magnezu, po czym po uzyskaniu jednorodnej masy wylewa się ją do form lub poddaje granulowaniu. Można także zatłaczać ją do odwiertów lub też wylewać na podłoże, a po związaniu poddać kruszeniu. Inny kierunek zastosowań wskazuje patent [37]. Odmienność wynalazku polega na wytworzeniu produktu o stosunkowo dużej powierzchni właściwej ok. 4000 cm²/g (metodyka wg Blaine'a), która pozwala na traktowanie go jako pucolanę przemysłową, stanowiącą dodatek mineralny do cementów CEM II do CEM V. Ciecz pofiltracyjną wykorzystuje się do przygotowania zaczynów iniekcyjnych do cementacji otworów wiertniczych. Zaproponowana metoda umożliwi skutecznego i całkowitego recykling bez negatywnych skutków dla środowiska. Patent [38] opisuje sposób odwadniania zasolonych płuczek wiertniczych umożliwiającą zmniejszenie objętości odpadu wiertniczego oraz odzysk zużytej podczas odwiertu wody. Dzięki temu poprawiają się warunki składowania odpadów poflokulacyjnych, co sprzyja przede wszystkim ochronie wód gruntowych. Natomiast z opisu patentowego [39] znany jest sposób wytwarzania płuczki wiertniczej biodegradowalnej, o niskiej toksyczności, która wspomaga bioremediację gruntu po zaaplikowaniu jej na powierzchni terenu (ang. *landspreading*). Inne rozwiązanie [40] proponuje mieszanie zużytej płuczki wiertniczej z dojrzałym kompostem, nawozem organicznym i powierzchniową warstwą gleby w taki sposób, aby przywrócić stan pierwotny gleby, o podobnej charakterystyce mikrobiologicznej i enzymatycznej. Autorzy opracowania [41] proponują utylizację zwiercin

w mieszaninie z piaskiem, glebą piaszczysto-ilastą, torfem oraz dodatkami aktywnie neutralizującymi, zawierającymi gips i fosfogips. Z opisu patentowego [42] znany jest sposób przekształcania zwiercin wiertniczych w produkt przyjazny dla środowiska podobny do humusu. Zwierciny mieszane są z surowcem zawierającym węgiel i azot w takich proporcjach, aby rozpocząć reakcję kompostowania biomasy. Całkowita zawartość węglowodorów w biomacie jest zredukowana do poziomu przyjaznego dla środowiska. Produkt podobny do humusu (ang. *humus-like product*) wytworzony wg metody może być użyty w celu zwiększenia wzrostu roślin na powierzchniach gleby dotkniętych erozją wietrzną, zwłaszcza na pochyłym łądzie.

Zagospodarowanie odpadowych płuczek wiertniczych wymaga ich przetworzenia, co wiąże się z wprowadzeniem procesów technologicznych. Działania takie napotykać często na zastrzeżenia natury ekonomicznej dotyczącej kosztów i opłacalności proponowanych rozwiązań. Zalegający na składowiskach odpad jest obciążony opłatami. Zatem jeśli wytwórca odpadu przetworzy go na inny surowiec użyteczny, obniży koszty wynikające z zakupu nowych surowców, a także koszty korzystania ze środowiska, w tym opłaty za składowanie odpadów.

PODSUMOWANIE

Wpływ prac poszukiwawczych oraz eksploatacyjnych na elementy środowiska naturalnego zależy od stanu zagospodarowania obszaru prowadzenia prac poszukiwawczych oraz wielkości tej powierzchni, podatności komponentów na zanieczyszczenie, emisji hałasu oraz prowadzenia właściwej gospodarki odpadami.

Do oceny wielkości wpływu eksploatacji złóż gazu łupkowego na środowisko naturalne można wykorzystać procedurę szacowania ryzyka środowiskowego. Ryzyko środowiskowe obejmuje ocenę stanu gleby, wód powierzchniowych i podziemnych oraz powietrza atmosferycznego. Szacuje się wartość stężenia danego zanieczyszczenia w środowisku, odnosząc ją do wartości stężenia nie wykazującego szkodliwego efektu na komponenty środowiska, uzyskanej na podstawie wyników testów toksykologicznych. Jeżeli zależność ta jest większa od jedności, wówczas mówimy o istnieniu ryzyka środowiskowego. Wartość ryzyka wskazuje więc czy prowadzona działalność spowodowała zanieczyszczenie; jeśli tak, to na jaką skalę oraz jakie są jej skutki. Narzędzie to jest szczególnie przydatne w celach prewencyjnych, przy planowaniu znaczących inwestycji przemysłowych [20].

Na podstawie doniesień literaturowych ocenia się, że z wydobywaniem gazu łupkowego wiąże się wiele poważnych zagrożeń dla środowiska naturalnego.

Rodzaje zagrożeń, prawdopodobieństwo wystąpienia i potencjalne skutki są różne pod względem ilościowym i jakościowym dla poszczególnych pól eksploatacyjnych. Pozytywny efekt ekologiczny związany z korzystaniem z zasobów gazu łupkowego będzie możliwy, gdy zastąpi on surowce energetyczne, których eksploatacja i spalanie powodują większe zanieczyszczenie (węgiel, ropa naftowa), a technologie pozyskiwania gazu z łupków będą doskonalone w kierunku obniżania emisji gazów cieplarnianych. W związku z tym, że szacuje się mały lub wręcz marginalny wkład gazu łupkowego w dostawy energii w Europie, korzyści ekologiczne polityki energetycznej w nadchodzących latach wydają się znikome.

Podobnie w Polsce, eksploatację gazu z formacji łupkowych można by rozpatrywać w aspekcie wad i zalet, zarówno ekologicznych jak i ekonomicznych. Z jednej strony korzystanie z zasobów gazu łupkowego pozwoli zredukować emisję dwutlenku węgla (nie redukując przy tym ilości produkowanej energii) poprzez obniżenie wskaźnika zużycia węgla i ropy; przy intensywnej eksploatacji możliwe będzie częściowe uniezależnienie się od dostaw gazu z zagranicy. Z drugiej strony względy ekologiczne zmuszają do weryfikacji powyższych wniosków. Do szczelinowania, eksploatacji i obsługi wierceń potrzebne są znaczne ilości wody, jeden otwór to zapotrzebowanie na 10 – 50 tys. m³ wody [43]. Istnieje zagrożenie zanieczyszczenia środowiska szkodliwymi substancjami lotnymi. Mogą wystąpić negatywne skutki na powierzchni terenów objętych eksploatacją górniczą, w tym osiadanie terenu, niszczenia terenów ekologicznie wrażliwych, pól i upraw rolników, zanieczyszczenie poziomów wodonośnych. Efekty te budzą obawy społeczne, wynikające z wizji pogorszenia jakości życia lokalnych mieszkańców oraz świadomości wysokich kosztów związanych z przywróceniem środowiska do stanu pierwotnego.

LITERATURA

1. Wójcicki A., Kiersnowski H., Dyrka I., Adamczak-Biały T., Becker A., Głuszyński A., Janas M., Kozłowska A., Krzemiński L., Kuberska M., Paczeńska J., Podhalańska T., Roman M., Skowroński L., Waksmundzka M.I., 2014: *Prognostyczne zasoby gazu ziemnego w wybranych związłych skalach zbiornikowych Polski*. PIG-PIB, Warszawa.
2. www.lupki.mos.gov.pl [dostęp 14.05.2016].
3. Shale gas and tight oil are commercially produced in just four countries. US Energy Inf. Adm., <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=19991> [dostęp: 16.05.2016].
4. Ustawa z dnia 14 grudnia 2013 o odpadach, Dz.U.2013.0.21.

5. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, Dz.U.2001.62.627 z późn. zm.
6. Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze, Dz.U.2011.163.981 z późn. zm. (2016, poz.566).
7. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne, Dz.U.2001.115.1229.
8. Ustawa z dnia 10 lipca 2008 o odpadach wydobywczych, Dz.U.2008.138.865.
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, Dz.U.2002.165.1359.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 kwietnia 2011 r. w sprawie procesu odzysku R10, Dz.U.2011.86.476.
11. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami, Dz.U.2006.49.356.
12. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, 2007.147.1033.
13. Macuda J., *Środowiskowe aspekty produkcji gazu ziemnego z niekonwencjonalnych złóż*, Prz.Geol., 2010, 53(3), 266-270.
14. Lechtenbohmer S. i in., Wpływ wydobycia gazu łupkowego i ropy łupkowej na środowisko naturalne i zdrowie ludzi. Ekspertyza. Dyrekcja Generalna ds. Polityki Wewnętrznej Unii Europejskiej, Departament Tematyczny A: Polityka Gospodarcza i Naukowa, <http://www.europarl.europa.eu> [dostęp 14.05.2016].
15. Nelson A.W. et al., *Monitoring radionuclides in subsurface drinking water sources near unconventional drilling operations: a pilot study*, Journal of Environmental Radioactivity 142 (2015) 24-28.
16. Prpich, G., et al., Review of the scientific evidence to support environmental risk assessment of shale gas development in the UK, Sci. Total Environ (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.026> [dostęp: 14.05.2016].
17. Howarth B., Santoro R., Ingraffea T., Developing Natural Gas in the Marcellus and other Shale Formations is likely to Aggravate Global Warming, <https://www.acsf.cornell.edu> [dostęp: 17.05.2016].
18. Cook T., Charpentier R.R., Assembling probabilistic performance parameters of shale-gas wells, U.S. Geological Survey, Open-File Report 2010-1138, 17 p, <https://pubs.usgs.gov> [dostęp: 17.05.2016].
19. Macuda J., *Środowiskowe aspekty potencjalnej produkcji gazu ziemnego z niekonwencjonalnych złóż*, <http://lupki.mos.gov.pl/publikacje-i-prezentacje/prezentacje> [dostęp: 12.05.2016].

20. Gruszecka A., Praktyczne zastosowanie oceny ryzyka środowiskowego i zdrowotnego na przykładzie obszarów składowania odpadów przemysłowych w Bukownie k. Olkusza i w Mansfeld, <https://www.researchgate.net> [dostęp: 17.05.2016].
21. Steliga T., Uliasz M., 2012. Wybrane zagadnienia środowiskowe podczas poszukiwania, udostępniania i eksploatacji gazu ziemnego z formacji łupkowych. *Nafta-Gaz*, Rok LXVIII, 273-283.
22. Bansal, K.M., Sugirato M., 1999. Exploration and Production Operations – Waste Management A Comparative Overview: US and Indonesia Cases, SPE54345, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, Jakarta, Indonesia, April 20-22, 1999.
23. Abbe E. O., Grimes M. S, Fowler D. G., Boccaccini R. A., Novel sintered glass-ceramics from vertified oil well drill cuttings, *Journal Material Science*, 2009, vol. 60, 1.
24. Steliga T., 2009. Bioremediacja odpadów wiertniczych zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi ze starych dołów urobowych, *Prace Instytutu Nafty i Gazu* Nr 163, INiG Kraków 2009, 30-40.
25. Kujawska J. 2014. Sposoby zagospodarowania i utylizacji zwiercin powstających przy poszukiwaniu gazu łupkowego, *Gaz łupkowy, zwierziny, metody zagospodarowania odpadów* 441-450.
26. Robinson J.P. Kingman S.W., Snape C.E., Remediation of oil-contaminated drill cuttings using continues microwave heating, *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152, 458-463.
27. Drilling Waste Management Information System <http://web.ead.anl.gov> [dostęp: 10.05.2016].
28. Steliga T., The use of biotests in estimation of weathered drilling waste bioremediation *Archives of Environmental Protection*, 2011, 37, 61-79
29. Gonet A., Metody przetwarzania organiczno-mineralnych odpadów wiertniczych w aspekcie ich zagospodarowania, *Wydział Wiertnictwa Nafty i Gazu* Kraków 2006, 9-25.
30. Fijał J., Jamrozik A., Gonet A., Stryczek S., Czekał L. 2013. Zagospodarowanie odpadów wiertniczych w aspekcie ochrony środowiska naturalnego. Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna i Wystawa, „Nowoczesne metody prac eksploatacyjnych całkowicie bezpieczne dla środowiska naturalnego”, Piła, 10-12. 04. 2013 r.
31. Czekał L., Fijał J., Grzywnowicz I., Jamrozik A., 2005. Wpływ odpadów wiertniczych na wybrane właściwości gruntu spoistego. *Wiertnictwo*

- Nafta Gaz, tom 22/1, 111-116.
32. Jamrozik A., 2009, Wpływ wybranych czynników chemicznych i fizycznych na właściwości zużytych płuczek wiertniczych, Rozprawa doktorska, AGH, Kraków.
 33. Rusek P., Mikos-Szymańska M., Bogusz P., Optymalizacja metod zagospodarowania odpadów powiertniczych, Sprawozdanie z realizacji projektu realizowanego w ramach programu – Blue Gas – Polski gaz Łupkowy, nr umowy BG1/SOIL/2013.
 34. Macnar A., Macnar K., *patent polski*, PL216255, 2011.
 35. Macnar K., *patent polski*, PL200969, 2009.
 36. Gonet A., Macnar K., Stryczek S., *patent polski*, PL397139, 2013.
 37. Jamrozik A., Gonet A., Małolepszy J., Czekał L., Stryczek S., Brylicki W., *patent polski*, PL212941, 2010.
 38. Ropka A., Wysocki S., *patent polski*, PL214924, 2012.
 39. Growcock F., Curtis G., Candler J., Rabke S., Ross S., Getliff J., McEwan G., *patent amerykański*, US0098180, 2003.
 40. Houston E. Hill, *patent amerykański*, US7272912, 2007.
 41. Kolcow I.N., Mitrofanow N.G., Pietuchowa W.S., Skipin L.N., *patent rosyjski*, RU 2011152564, 2013.
 42. McDole B.W., *patent amerykański*, US6381899, 2002.
 43. Strzała-Osuch K., Perspektywa strat i korzyści w kontekście poszukiwania i wydobycia gazu z łupków w Polsce, <http://zif.wzr.pl> [dostęp: 12.05.2016].

Rozdział 3

WYKORZYSTANIE ŻYWIC CHELATUJĄCYCH DO SEPARACJI JONÓW METALI Z ROZTWORU PO ŁUGOWANIU ZUŻYTEGO KATALIZATORA WANADOWEGO

Krzysztof Mazurek¹, Urszula Kielkowska¹, Piotr Grzesiak²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Jurija Gagarina 7,
87-100 Toruń

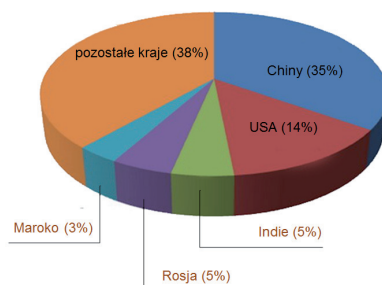
² Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. Wł. Węgorka 20, 60-318 Poznań

1. WPROWADZENIE

Kwas siarkowy(VI) jest jednym z najważniejszych produktów przemysłu chemicznego nieorganicznego. Przez długie lata wielkość jego produkcji była wyznacznikiem rozwoju gospodarczego danego kraju, a przez wielu autorów podręczników nazywany jest „krwią przemysłu chemicznego” [1-5]. Przydomek ten kwas siarkowy(VI) zawdzięcza bardzo szerokiemu zastosowaniu w wielu gałęziach nie tylko przemysłu chemicznego, ale również spożywczego, farmaceutycznego, metalurgicznego, samochodowego, etc.

Co roku na świecie produkuje się ponad 200 mln Mg kwasu siarkowego(VI). W 2012 globalna produkcja wyniosła blisko 231 mln Mg, z czego najwięcej wyprodukowały Chiny i Stany Zjednoczone, których udział w rynku wynosi odpowiednio: 35 i 14%. Wielkość produkcji kwasu siarkowego(VI) w krajach Unii Europejskiej oscyluje w granicach 20 mln Mg. Polska, po znaczącej redukcji zdolności produkcyjnych w latach 90-tych, produkuje obecnie około 1,5 – 2 mln Mg kwasu rocznie, a wielkość ta limitowana jest głównie zapotrzebowaniem rodzimego przemysłu nawozów sztucznych na ten produkt [1-5].

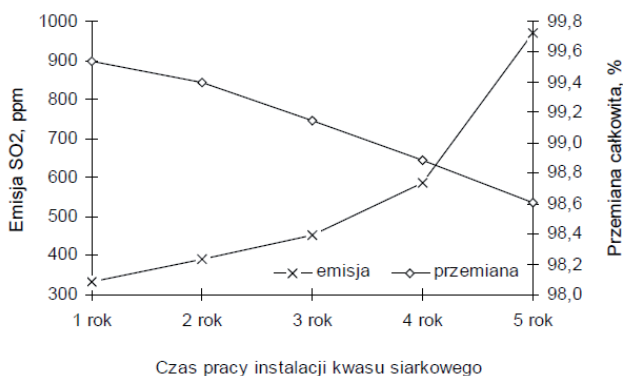
W chwili obecnej kwas siarkowy(VI) jest produkowany głównie w oparciu o metodę kontaktową, opatentowaną przez Pelegrine Philips'a w 1831 roku [1-5]. Proces produkcji kwasu siarkowego(VI) metodą kontaktową realizowany jest w toku produkcyjnym obejmującym dwa podstawowe procesy jednostkowe – utlenianie SO_2 i absorpcję wytworzonego SO_3 , pomijając oczywiście proces otrzymywania tlenku siarki(IV), który może odbywać się z różnych surowców. Najważniejszy proces jednostkowy, czyli katalityczne utleniania SO_2 , przebiega w wielopółkowym aparacie kontaktowym (4 lub 5 półek) w sposób adiabatyczny na każdej półce i opiera się na dwukrotnym kontaktowaniu SO_2 ze złożem katalitycznym i dwukrotnej absorpcji SO_3 w stężonym 98% roztworze kwasu siarkowego(VI).



Rysunek 1. Udział procentowy poszczególnych krajów w globalnej produkcji kwasu siarkowego(VI).

W aparatach kontaktowych instalacji produkujących kwas siarkowy(VI) stosuje się wyłącznie katalizatory wanadowe, w których faza aktywna jest naniesiona na podłoże krzemionkowe. Charakteryzują się one niską temperaturą zapłonu, wysoką aktywnością, niskim oporem hydraulicznym warstwy, dużą żywotnością, dobrą wytrzymałością mechaniczną, dużą przewodnością cieplną dla zmniejszenia gradientów temperatury w ziarnie i w warstwie [1-5].

Pracujące w warunkach przemysłowych katalizatory ulegają dezaktywacji z powodu zmian zachodzących w ich strukturze i teksturze. Czas pracy katalizatora w warunkach przemysłowych zależy od parametrów eksploatacyjnych i jego wytrzymałości mechanicznej. Najtrudniejsze warunki pracy katalizatora są na pierwszych dwóch półkach aparatu kontaktowego. Panują tam najwyższe temperatury, a skład gazu procesowego podlega największym zmianom. Średni czas pracy katalizatora na 1 półce wynosi kilka lat, natomiast na pozostałych półkach żywotność katalizatora może być zachowana nawet przez 10 lat [1-5].



Rysunek 2. Aktywność katalizatora w trakcie eksploatacji przemysłowej [1].

Rozróżnia się dwa typy dezaktywacji katalizatorów:

- dezaktywacja trwała, kiedy katalizator zmniejsza swoją aktywność w sposób trwały, nieodwracalny, uniemożliwiający jej przywrócenie,
- dezaktywacja okresowa, kiedy katalizator obniża swoją aktywność katalityczną, ale po usunięciu przyczyny odzyskuje ją ponownie.

Typowym przykładem dezaktywacji okresowej jest zapylenie katalizatora. Pył, płynący z gazem, osadza się na katalizatorze tworząc po pewnym czasie nieprzepuszczalną dla gazu warstwę. Powoduje to wzrost oporu hydraulicznego aparatu kontaktowego. Gaz zaczyna płynąć w kierunku uprzywilejowanym tzn. w miejscach najmniejszego oporu hydraulicznego. Następuje wyeliminowanie części katalizatora, a tym samym obniżenie stopnia przemiany SO₂ do SO₃. Sposobem na reaktywację zapyłonej masy kontaktowej jest jej przesiewanie.

W wyniku przesiewania zapyłonego katalizatora powstają szkodliwe odpady bezkształtnej masy wanadowej, które nie nadają się do dalszej eksploatacji przemysłowej. Ilość tych odpadów waha się od 5÷15% eksploatowanej masy. Jeżeli przyjąć wskaźnik użycia katalizatora 200 – 260 dm³·Mg⁻¹·24h⁻¹ i produkcję kwasu w Polsce wynoszącą 2 mln Mg·rok⁻¹, ilość tego typu odpadów należy szacować na 50 – 170 Mg·rok⁻¹.

Deponowane odpady stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Obecność siarczanów, wolnego SO₃ i wilgoci powoduje kwaśny odciek (pH<1) i niebezpieczeństwo skażenia środowiska szkodliwymi związkami znajdującymi się w tych odpadach. Pierwiastki takie jak: Cd, Hg,

Pb czy V wykazują toksyczne oddziaływanie na wszystkie organizmy żywe. Dopuszczalne stężenie tych pierwiastków w środowisku jest ściśle określone, a stopień ich szkodliwości jest zróżnicowany. Niebezpieczeństwo wynikające z obecności tych zanieczyszczeń w ekosystemie jest związane ze zmianami jakościowo – ilościowymi zachodzącymi w ekosystemie potęgowanymi bioakumulacją zanieczyszczeń w organizmach żywych [1-5].

Utylizacja katalizatorów wycofanych z eksploatacji jest problemem globalnym, a ilość składowanych odpadów uzasadnia potrzebę rozwiązania tego problemu. Ze względu na złożoność struktury i tekstury zdezaktywowanego katalizatora nie opracowano kompleksowej metody utylizacji tego odpadu, a podjęte dotychczas liczne próby nie dały zadowalającego efektu.

W literaturze można znaleźć liczne propozycje metod utylizacji zużytego katalizatora wanadowego, bądź też sposobu odzyskiwania z niego tlenu wanadu(V) [1]. Do najczęściej rozpatrywanych metod utylizacji tego odpadu należą:

- dodawanie określonej ilości zużytego katalizatora wanadowego do nowego produktu,
- produkcja ferrowanadu,
- odzyskiwanie związków wanadu za pomocą metod chemicznych.

Pierwsza metoda polega na rozdrobnieniu zużytego katalizatora do odpowiedniej granulacji i dodaniu go do masy nowego produktu, po uprzednim wzbogaceniu w składniki aktywne. Jest ona stosunkowo prosta, nie rozwiązuje jednak problemu w sposób całkowity, ponieważ pozwala na utylizację tylko niewielkiej części zużytego katalizatora [1].

Niewielka ilość zużytego katalizatora wanadowego może być użyta również do produkcji ferrowanadu. Idea metody polega na spiekaniu zużytego katalizatora z odpowiednimi topnikami i wprowadzeniu $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ do roztworu zawierającego rozpuszczone związki wanadu. Następnie za pomocą KOH wytrąca się osad, który pozbawiony krzemionki nadaje się do produkcji ferrowanadu.

Chemiczne metody odzysku związków wanadu ze zużytych katalizatorów wanadowych można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

1. ekstrakcję wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego z wcześniejszą obróbką termiczną,
2. ekstrakcję wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego bez wcześniejszej obróbki termicznej.

Metody z obróbką termiczną obejmują spiekanie surowca zawierającego wanad z takimi topnikami jak: NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , a następnie wmywanie stopów różnymi roztworami (kwasy, zasady lub roztwory zawierające wanad na

drugim stopniu utlenienia). Topniki stosowane są w celu obniżenia temperatury tworzenia się związków wanadu łatwo rozpuszczalnych w wodzie i innych rozpuszczalnikach [1].

Metody chemicznego wymywania związków wanadu obejmują ługowanie zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworów kwasów i zasad w temperaturach nie przekraczających 100°C [6-13]. Uzyskane ekstrakty mogą zawierać do ok. 5 g·dm⁻³ związków wanadu w przeliczeniu na tlenek wanadu(V). Znajduje się tam też pewną ilość zanieczyszczeń, które wprowadzono wraz ze związkami wanadu.

W literaturze można znaleźć kilka pozycji opisujących możliwość zastosowania kwasu siarkowego(VI) jako czynnika ługującego związku wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego [6,12,13]. Lozano i Juan opublikowali w 2001 roku pracę [12], w której dowodzą, iż zastosowanie 2M roztworu kwasu siarkowego(VI) w temperaturze pokojowej umożliwi odzyskanie 99% wanadu zawartego w odpadowej masie. Khorfan ze współpracownikami osiągnęli zbliżone rezultaty, jednak swoje badania prowadzili oni w dużo wyższych temperaturach ($\geq 60^{\circ}\text{C}$) [13].

Lozano i Juan zaproponowali do wydzielenia wanadu, z roztworu po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego roztworem kwasu siarkowego(VI), ekstrakcję za pomocą amin [12]. Z przedstawionych przez nich danych wynika, że metoda ta umożliwi odzyskanie z roztworu 99% zawartych w nim związków wanadu. Khorfan ze współpracownikami zaproponował proces precypitacji związków wanadu poprzedzony procesem oksydacji i zobojętniania za pomocą węgla sodu [13]. Wydajność tego procesu przekracza 70%.

Zdecydowana większość opublikowanych do tej pory prac jako główny problem przedstawia wyłącznie sposób wyługowania związków wanadu. Wzmianki o pozostałych składnikach katalizatora są niezbyt obszerne i raczej marginalne. A przecież zużyte katalizatory oprócz ich podstawowych składników mogą dodatkowo zawierać zanieczyszczenia, które również będą wymywane z odpadu i będą przechodzić do roztworu po ługowaniu. Zawartość zanieczyszczeń w zużytym katalizatorze wanadowym zależy od warunków jego pracy. Katalizatory pracujące w instalacji typu metalurgicznego posiadają mikrozanieczyszczenia, których nie mają masy wanadowe pochodzące z instalacji typu siarkowego [1]. W skład mikrozanieczyszczeń wchodzi związek cynku, ołowiu, miedzi, kadmu, arsenu i rtęci. Ich zawartość w zużytym katalizatorze waha się od kilku ppm do nawet kilku procent.

Tabela 1. Przykładowe zawartości makro i mikro zanieczyszczeń w katalizatorach wanadowych pracujących w instalacjach przemysłowych [1].

typ instalacji	składniki podstawowe, %				mikrozanieczyszczenia, %				
	V ₂ O ₅	K ₂ O	(SO ₄) ²⁻	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	HgO	CdO
S	4,4	7,4	35	1,5	<0,01	<0,01	-	-	-
CuS	5,4	7,8	33	2,4	2,1	0,3	0,6	<0,03	<0,04
ZnS	4,2	5,3	34	1,8	0,3	1,5	1,6	<0,05	<0,06
H ₂ S	5,1	5,6	37	1,5	0,2	0,3	0,2	<0,15	<0,15

S – instalacja typu siarkowego, *CuS*-instalacja typu metalurgicznego poddająca przeróbce gaz po wyprażeniu rud Cu, *ZnS* – instalacja typu metalurgicznego poddająca przeróbce gaz po wyprażeniu rud Zn-Pb, *H₂S* – instalacja typu katalizy mokrej poddająca przeróbce gaz po spalaniu H₂S.

W związku z powyższym postanowiono przeprowadzić badania mające na celu określenie możliwości wykorzystania żywic chelatujących do separacji podstawowych składników zużytego katalizatora wanadowego w obecności makro i mikrozanieczyszczeń z roztworu po ługowaniu za pomocą kwasu siarkowego(VI).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. STOSOWANE ODCZYNNIKI

Zużyty katalizator wanadowy pochodził z instalacji produkującej kwas siarkowy(VI) w oparciu o siarkę elementarną; H₂SO₄ 95% (cz.d.a.) – POCh Gliwice, Polska; ZnSO₄·7H₂O (cz.d.a.) – POCh Gliwice, Polska; CuSO₄·5H₂O (cz.d.a.) – EUROCHEM BGD, Polska; Purolite® S 957, PUROLITE Corporation, USA; Dowex® M 4195, SUPELCO Analytical, USA.

Przed przystąpieniem do badań katalizator został zmielony w młynie wibracyjnym, a następnie podzielony na odpowiednie frakcje granulometryczne za pomocą zestawu sitowego marki FRITSH.

2.2 PRZYGOTOWANIE ROZTWORU

W zlewce o pojemności 5 dm³ umieszczono 400 g zużytego katalizatora wanadowego, 17 g siarczanu(VI) miedzi(II) i 6 g siarczanu(VI) cynku(II). Następnie dodano 4 dm³ 3% roztworu kwasu siarkowego(VI). Zawartość zlewki mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego przez okres około 2 godzin. Po

ustalonym czasie wyłączono mieszanie. W celu oddzielenia roztworu od fazy stałej sączono go przez lejek Schotta. Sączenie odbywało się przy wykorzystaniu podciśnienia, które zostało wytworzone w kolbie ssawkowej przy użyciu pompy próżniowej.

Tabela 2. Skład chemiczny roztworu po lugowaniu zużytego katalizatora wanadowego.

pierwiastek	V	K	Fe	Cu	Zn
stężenie, g·dm ⁻³	2,62	6,20	0,30	1,06	0,36

2.3. WŁAŚCIWOŚCI STOSOWANYCH ŻYWIC CHELATUJĄCYCH

Stosowane do badań żywice chelatujące zawierały grupy funkcyjne osadzone na matrycy odpornej na szoki osmotyczne. Dzięki tej kombinacji żywice charakteryzuje wysoka selektywność wobec metali przejściowych, nawet w roztworach kwaśnych.

Purolite® S957 to żywica chelatująca zawierająca fosfoniowe i sulfonowe grupy funkcyjne, która została opracowana specjalnie do selektywnego usuwania żelaza trójwartościowego z roztworów kwaśnych, np. z roztworów elektrolitycznych miedzi lub z procesowych roztworów niklu, kobaltu i cynku [14].

Dowex® M4195 to żywica z grupami bis(2-pirydylometylo) aminowymi, zwanymi również bispikoliloaminowymi. Została ona opracowana do selektywnego usuwania jonów kobaltu, miedzi i niklu z roztworów wodnych nawet przy niskim pH roztworu [15].

Tabela 3. Wybrane właściwości stosowanych żywic chelatujących.

właściwości fizyczne i chemiczne	Purolite® S-957	Dowex® M4195
struktura polimeru	sieciowany polimer	sieciowany polimer
grupy funkcyjne	kwaśne sulfonowe, fosfoniowe	bis(2-pirydylometylo) aminowe
zawartość wilgoci	55-70 %	40-60%
zakres wielkości cząstek	20-50 mesh	20-50 mesh
ciężar nasypowy	755 kg·m ⁻³	673 kg·m ⁻³

2.4. METODYKA POMIARÓW

Badania mające na celu określenie możliwości wykorzystania żywic chelatujących do separacji składników katalizatora wanadowego z roztworu po jego ługowaniu prowadzono metodą statyczną. Określono wpływ pH, czasu, temperatury i objętości roztworu na stopień adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku na badanych złożach jonowymiennych.

W kolbach Erlenmeyera o pojemności 100 cm³ odważano na wadze analitycznej 1,000 g danej żywicy chelatującej. Następnie przy użyciu pipet jednomiarowych do kolb dodawano odpowiednią objętość roztworu po ługowaniu o określonym pH. Tak przygotowane próbki zamykano szczelnie korkiem gumowym i umieszczono w wytrząsarce z łaźnią wodną. Wszystkie próbki intensywnie mieszano w zadanej temperaturze. Po ustalonym czasie próbki wyjmowano z termostatu i sączono na lejku szybkossącym. Przesącz przynoszono ilościowo do kolby miarowych o pojemności 50 cm³ i rozcieńczano wodą destylowaną do kreski. Następnie wyznaczano gęstość badanych roztworów i poddawano je analizie ilościowej w celu określenia procentowej zawartości badanych jonów.

2.5. METODY ANALITYCZNE

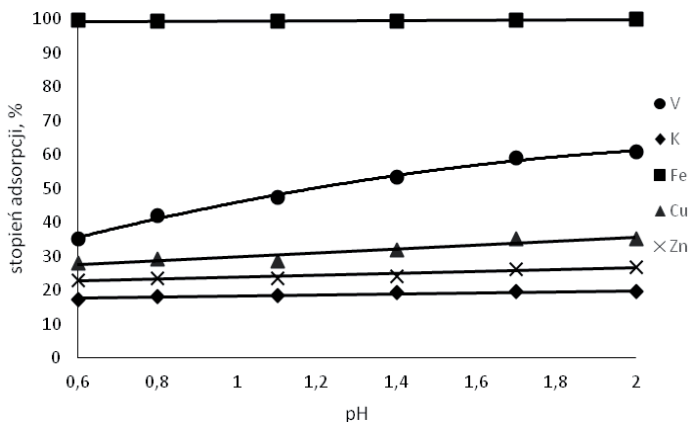
Zawartość wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku w badanych roztworach wyznaczano metodą fluorescencji rentgenowskiej [16]. Pomiarów dokonywano za pomocą aparatu EDXRF MiniPAL 4 firmy PANALYTICAL.

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

3.1. WPŁYW PH, CZASU, TEMPERATURY I OBJĘTOŚCI ROZTWORU NA STOPIEŃ ADSORPCJI JONÓW WANADU, POTASU, ŻELAZA, MIEDZI I CYNKU NA ŻYWICY CHELATUJĄCEJ PUROLITE® S 957

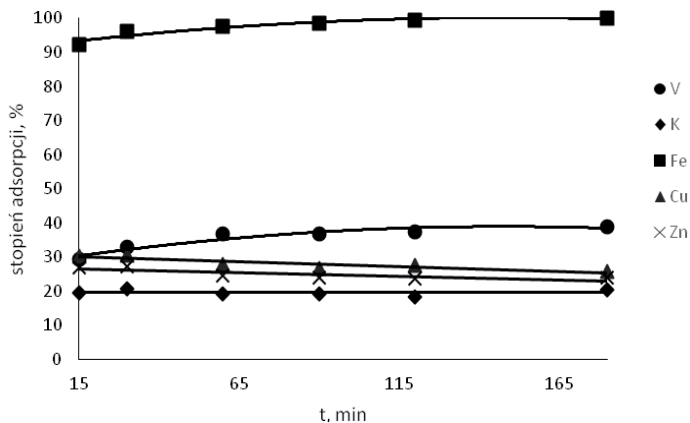
Rysunek 3 stanowi graficzną interpretację wyników badań dotyczących wpływu pH roztworu na stopień adsorpcji jonów badanych pierwiastków na żywicy Purolite® S957. Z przebiegu punktów wynika, iż stosowana żywica charakteryzuje się najwyższym powinowactwem w stosunku do jonów żelaza, a następnie jonów wanadu, miedzi, cynku i potasu. Największy wpływ pH roztworu na stopień adsorpcji obserwuje się w przypadku jonów wanadu. W miarę zwiększania pH roztworu wzrasta stopień adsorpcji tych jonów. Przy pH roztworu wynoszącym 0,6 stopień adsorpcji jonów tego pierwiastka wynosił 35%. Przy pH = 1,7 wzrasta on do 61%. Wpływ pH na stopień adsorpcji jonów pozostałych pierwiastków jest mniej znaczący. Dla jonów żelaza zaobserwowano wysoki stopień wymiany jonowej w całym zakresie badanego pH, który mieści

się w granicach 99,60 – 99,97%. Natomiast w przypadku jonów potasu, miedzi i cynku wzrost stężenia jonów OH – nie wpływa znacząco na wartość ich stopnia adsorpcji.



Rysunek 3. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od pH roztworu, ($t = 60 \text{ min}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $V = 10 \text{ cm}^3$).

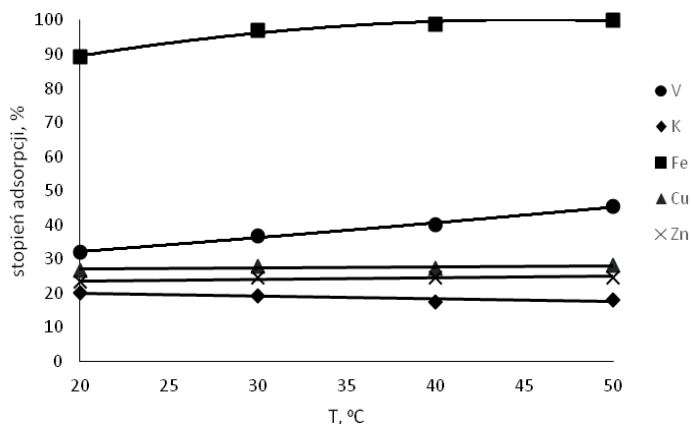
Na rysunku 4 przedstawiono wyniki badań dotyczące określenia wpływu czasu kontaktu roztworu z jonitem na stopień adsorpcji jonów badanych pierwiastków. Analizując przebieg punktów można zauważyć, że czas prowadzenia procesu wpływa na stopień adsorpcji jonów wanadu i żelaza. W stosunku do pozostałych jonów nie stwierdzono znaczącego wpływu czasu prowadzenia procesu na uzyskiwane wartości stopnia adsorpcji. Najniższe wartości stopnia adsorpcji uzyskano dla czasu kontaktu roztworu z żywicą chelatującą wynoszącego 15 minut. Wynoszą one odpowiednio: 29,3% dla jonów wanadu i 92,1% dla jonów żelaza. Największy wzrost stopnia adsorpcji dla jonów żelaza zanotowano, zwiększając czas kontaktu z 15 do 60 minut – 8%. Dalsze wydłużenie czasu kontaktu z 60 do 180 minut nie powoduje znaczących zmian uzyskiwanych stopni adsorpcji. Natomiast zwiększenie czasu kontaktu o 165 minut skutkuje w przypadku jonów wanadu wzrostem uzyskiwanego stopnia adsorpcji o blisko 10%.



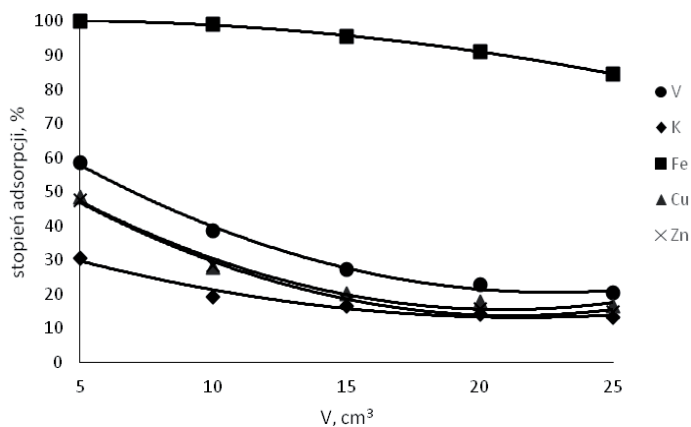
Rysunek 4. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od czasu prowadzenia procesu, ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $V = 10\text{ cm}^3$, $\text{pH} = 0,6$).

Rysunek 5 przedstawia zależność stopnia adsorpcji badanych jonów od temperatury prowadzenia procesu. Wyraźny wpływ temperatury obserwuje się w przypadku jonów wanadu i żelaza. W temperaturze 20°C wartość tego parametru wynosi odpowiednio: 32% i 89%, a w temperaturze 50°C : 45% i 100%. Jednocześnie analogiczny wzrost temperatury powoduje zmniejszenie stopnia adsorpcji jonów potasu o około 2%, i wzrost stopnia adsorpcji jonów miedzi i cynku o odpowiednio: 1,2 i 1,3%.

Wyniki badań mających określić wpływ objętości roztworu na stopień adsorpcji jonów badanych pierwiastków na złożu jonowymiennym Purolite® S957 przedstawiono na rysunku 6. Zaprezentowane dane doświadczalne wskazują, że objętość roztworu wpływa znacząco na stopień adsorpcji badanych kationów. Wraz ze wzrostem objętości roztworu wartość tego parametru sukcesywnie maleje. Najwyższe wartości stopnia adsorpcji jonów uzyskano dla objętości roztworu 5 cm^3 , które wynoszą: 99,7% dla jonów żelaza, 58,5% dla jonów wanadu, 30,6% dla jonów potasu, 48,5% dla jonów miedzi oraz 47,5% dla jonów cynku. Podczas gdy dla objętości roztworu 25 cm^3 zaobserwowane stopnie adsorpcji wynosiły odpowiednio: 84,5%, 20,4%, 13,3%, 16,5% i 14,7%.



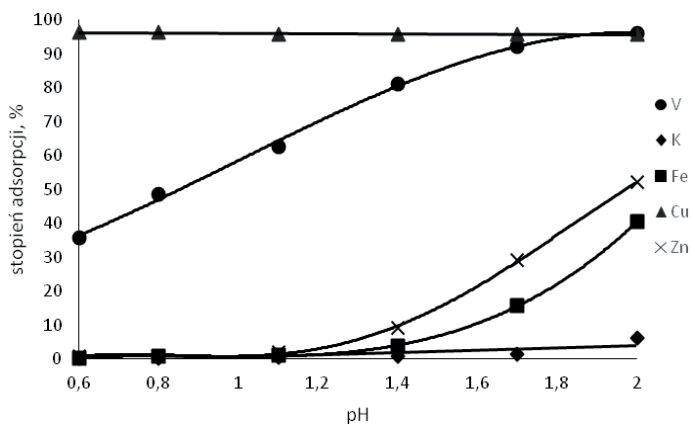
Rysunek 5. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od temperatury prowadzenia procesu, ($t = 60 \text{ min}$, $V = 10 \text{ cm}^3$, $\text{pH} = 0,6$).



Rysunek 6. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od objętości roztworu, ($t = 60 \text{ min}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 0,6$).

3.2. WPŁYW PH, CZASU, TEMPERATURY I OBJĘTOŚCI ROZTWORU NA STOPIEŃ ADSORPCJI JONÓW WANADU, POTASU, ŻELAZA, MIEDZI I CYNKU NA ŻYWICY CHELATUJĄCEJ DOWEX® M4195

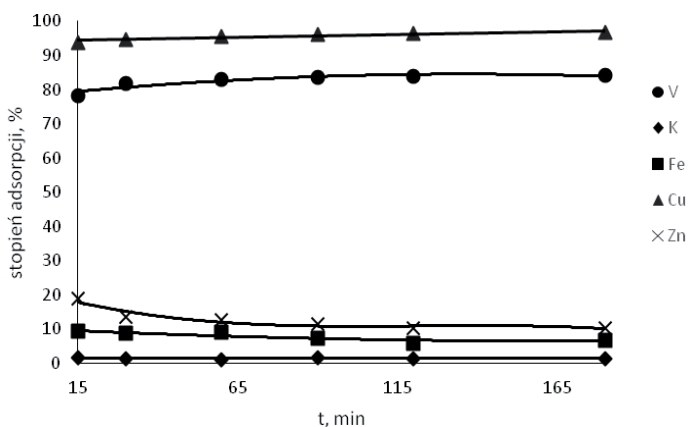
Rysunek 7 stanowi graficzną interpretację wyników badań dotyczących wpływu pH roztworu na stopień adsorpcji badanych jonów na żywicy Dowex® M4195. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że badana żywica charakteryzuje się największym powinowactwem w stosunku do jonów miedzi i wanadu, a następnie jonów cynku, żelaza i potasu. Badania wykazały również znaczący wpływ pH roztworu na stopień adsorpcji jonów badanych pierwiastków. Podwyższając pH roztworu wyjściowego do 1,7 można usunąć z roztworu ponad 92% jonów wanadu i 95% jonów miedzi. Jednocześnie obok wanadu i miedzi adsorbują się około 29% jonów cynku, 16% jonów żelaza i 1% jonów potasu. Największy wpływ pH roztworu obserwuje się w przypadku jonów wanadu, żelaza i cynku. Zmiana pH roztworu z 0,6 do 2,0 skutkuje wzrostem uzyskiwanego stopnia adsorpcji o odpowiednio: 60%, 40% i 51%. Wpływ pH roztworu na stopień adsorpcji jonów miedzi i potasu jest nieznaczny.



Rysunek 7. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od pH roztworu, ($t = 60 \text{ min}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $V = 10 \text{ cm}^3$).

Rysunek 8 przedstawia zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku na badanym złożu od czasu kontaktu roztworu ze złożem. Z przebiegu punktów na rysunku wynika, iż czas kontaktu w niewielkim stopniu wpływa na uzyskiwany stopień adsorpcji. Dla jonów wanadu po czasie kontaktu wynoszącym 15 minut stopień adsorpcji wynosi około 78%. Wydłużenie czasu

do 1 godziny powoduje podwyższenie tego parametru o około 6%, a dalsze wydłużanie czasu kontaktu nie wpływa na zmianę uzyskiwanych wartości. Stopień adsorpcji jonów miedzi po 15 minutach kontaktu był na poziomie 94%, a po wydłużeniu czasu kontaktu do 180 minut wzrósł o około 2%. Wydłużenie czasu kontaktu z 15 minut do 3 godzin skutkuje zmniejszeniem stopnia adsorpcji jonów żelaza i cynku z wartości odpowiednio: 9 i 19% do wartości: 6 i 10%. Nie stwierdzono wpływu czasu na stopień adsorpcji jonów potasu.

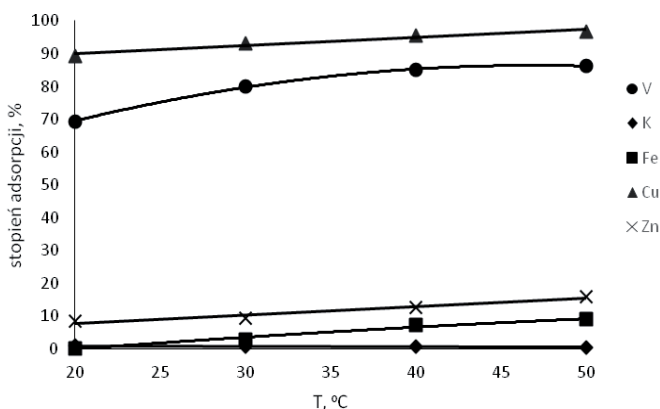


Rysunek 8. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od czasu prowadzenia procesu, ($T = 30^{\circ}\text{C}$, $V = 10\text{ cm}^3$, $\text{pH} = 1,4$).

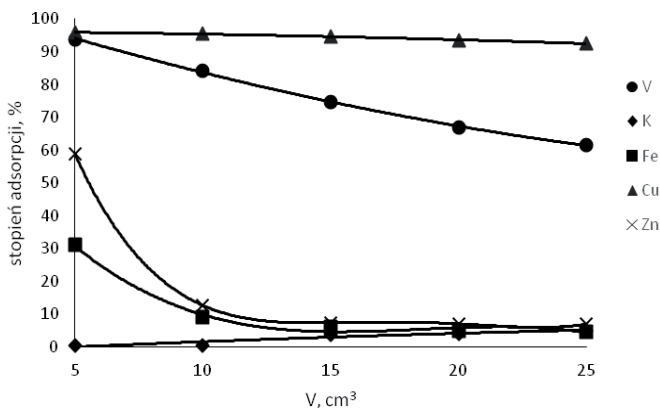
Na rysunku 9 zaprezentowano wyniki badań doświadczalnych mających na celu określenie wpływu temperatury prowadzenia procesu na stopień adsorpcji badanych jonów na żywicy Dowex[®] M4195. Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu stopień adsorpcji jonów wanadu, miedzi, cynku i żelaza ulega zwiększeniu. Największy wpływ temperatury obserwuje się w przypadku jonów wanadu, miedzi i cynku. Podwyższenie temperatury prowadzenia procesu z 20 do 50°C skutkuje wzrostem uzyskiwanego stopnia adsorpcji o odpowiednio: 17%, 7% i 8%. Wpływ temperatury na stopień adsorpcji jonów potasu jest mniej znaczący.

Na rysunku 10 przedstawiono wyniki badań mających określić wpływ objętości roztworu na wydajność adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku na badanej żywicy chelatującej. Analogicznie jak w przypadku wyżej opisanego złoża Purolite[®] S957 stopień adsorpcji badanych jonów maleje wraz ze wzrostem objętości roztworu. Największy wpływ objętości roztworu

obserwuje się w stosunku do jonów wanadu, żelaza i cynku. Stosując objętość roztworu równą 5 cm^3 można usunąć z niego 94% jonów wanadu, 31% jonów żelaza i 59% jonów cynku. Dla objętości 25 cm^3 uzyskano stopień adsorpcji wynoszący odpowiednio: 62%, 6% i 7%. Zwiększenie objętości roztworu z 5 do 25 cm^3 skutkuje niewielkim obniżeniem stopnia adsorpcji jonów miedzi o około 3%. Natomiast analogiczny wzrost objętości roztworu powoduje podwyższenie uzyskiwanych wartości stopnia adsorpcji jonów potasu z 0 do blisko 5%.



Rysunek 9. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od temperatury prowadzenia procesu, ($t = 60 \text{ min}$, $V = 10 \text{ cm}^3$, $\text{pH} = 1,4$).



Rysunek 10. Zależność stopnia adsorpcji jonów wanadu, potasu, żelaza, miedzi i cynku od objętości roztworu, ($t = 60 \text{ min}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1,4$).

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania dotyczące określenia możliwości wykorzystania żywic chelatujących do selektywnego wydzielenia składników katalizatora wanadowego w obecności makro i mikrozanieczyszczeń wykazały znaczący wpływ pH i objętości roztworu po ługowaniu na stopień adsorpcji badanych jonów.

Żywica chelatująca Purolite® S957 charakteryzuje się najwyższą selektywnością w stosunku do jonów żelaza i zapewnia bardzo wysoki stopień ich wyodrębnienia z roztworu (powyżej 96%). Jednocześnie obok jonów żelaza absorbuje się niecałe 30% jonów wanadu, 20% jonów miedzi i kilkanaście procent jonów cynku i potasu zawartych w roztworze.

Dowex® M4195 umożliwia wyodrębnienie z roztworu ponad 90% zawartych w nim jonów miedzi i 85% jonów wanadu. Straty w wyniku procesu adsorpcji pozostałych badanych jonów są niewielkie i nie przekraczają 10%. Jednakże dla osiągnięcia korzystnych rezultatów rozdziału badana żywica chelatująca wymaga zmiany pH roztworu wyjściowego.

Zaprezentowane w pracy wyniki badań wykazały również, iż badane żywice chelatujące mogą być z powodzeniem zastosowane do selektywnego rozdzielania jonów wanadu od jonów żelaza, a więc zanieczyszczenia najpowszechniej występującego w zużytych katalizatorach. W przypadku zanieczyszczenia zużytego katalizatora wanadowego znaczącymi ilościami związków miedzi i cynku wyodrębnienie podstawowych składników katalizatora wanadowego z roztworu po ługowaniu w formie produktu o wysokiej czystości może być zagadnieniem trudnym do realizacji. Przeprowadzone próby z wybranymi żywicami chelatującymi wykazały ich niską selektywność w stosunku do podstawowych składników katalizatora oraz jonów miedzi i cynku. Na tej podstawie należy przypuszczać, iż odpadowe katalizatory pochodzące z instalacji typu metalurgicznego, zawierające znaczące ilości makro i mikrozanieczyszczeń, nie będą nadawały się do przerobu na drodze ługowania i powinny zostać zabezpieczone w inny sposób.

LITERATURA

1. M. Trypuć, P. Grzesiak, K. Mazurek, M. Grobela, Kompleksowe zagospodarowanie szkodliwych odpadów katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 , Tom 1, Toruń-Poznań 2007.
2. P. Grzesiak, Metody oceny katalizatorów wanadowych do utleniania SO_2 , Instytut Ochrony Roślin, Poznań 2006.
3. P. Grzesiak, Kwas siarkowy – Postęp w produkcji kwasu siarkowego, Instytut Ochrony Roślin, Poznań 2005.

4. P. Grzesiak, Najlepsze dostępne techniki BAT w produkcji kwasu siarkowego, Instytut Ochrony Roślin, Poznań 2004.
5. P. Grzesiak, Utilization of industrial wastes from sulfuric acid production process, *Przemysł Chemiczny*, 2006, 8 – 9, 1015 – 1019.
6. K. Mazurek, M. Trypuć, Odzysk składników zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworów kwasu siarkowego(VI), *Przemysł Chemiczny*, 2009, 11, 1248 – 1251.
7. K. Mazurek, Studies on the optimum conditions for leaching the spent vanadium catalyst from metallurgical plants with sodium hydroxide solutions, *Przemysł Chemiczny*, 2012, 2, 234 – 238.
8. K. Mazurek, Extraction of vanadium and potassium compounds from the spent vanadium catalyst from the metallurgical plant, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2012, 2, 49 – 53.
9. S. Anioł, T. Korolewicz, J. Kubala, Investigations concerning the recovery of V_2O_5 from the spent vanadium catalyst for the production of sulphuric acid, *Polish Journal of Applied Chemistry*, 1997, 41, 25-34.
10. J.L. Magnani, G.C. Kachan, N.L. Ferreira, Vanadium recovery by leaching in spent catalyst for sulfuric acid production, *Revista de Ciencia & Tecnologia*, 2000, 8, 85 – 90.
11. A. Ognyanova, A.T. Ozturk, I. De Michelis, F. Ferella, G. Taglieri, A. Akcil, F. Veglio, Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acid leaching, *Hydrometallurgy*, 2009, 100, 20 – 28.
12. L.J. Lozano, D. Juan, Leaching of vanadium from spent sulphuric acid catalysts, *Minerals Engineering*, 2001, 5, 543 – 546.
13. S. Khorfan, A. Wahoud, Y. Reda, Recovery of vanadium pentaoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulphuric acid, *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, 2001, 45, 131 – 137.
14. <http://www.radus.pl/produkty-pozostale.html>.
15. <http://www.sigmaldrich.com>.
16. P. Brouwer, Theory of XRF, PANalytical B.V.: Almelo, Netherlands, 2006.

Rozdział 4

LIGNINA JAKO PRODUKT ODPADOWY PRZEMYSŁU CELULOZOWO-PAPIERNICZEGO – ZASTOSOWANIE ORAZ ASPEKT ŚRODOWISKOWY

Łukasz Kłapiszewski, Tadeusz J. Szalaty, Teofil Jesionowski

Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut
Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań

1. STRUKTURA I PODSTAWOWE INFORMACJE DOTYCZĄCE KOMÓRKI ROŚLINNEJ

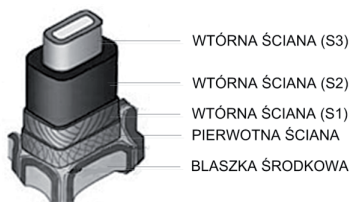
Komórki roślinne charakteryzuje wielowarstwowa struktura, w której centrum znajduje się cytoplazma z zawieszonymi organellami. Całość otoczona jest błoną cytoplazmatyczną, którą z kolei ogranicza ściana komórkowa. Rdzeń komórki roślinnej okrywa warstwa wtórna ściany komórkowej (ang. *secondary wall*), składająca się z trzech warstw, którą to otacza warstwa pierwotna (ang. *primary wall*) [1-3].

Warstwa wtórna zbudowana jest z odpowiednio zorientowanej celulozy oraz hemicelulozy, ligniny i pektyn. Przywołane związki zostaną szerzej omówione w kolejnych podrozdziałach. Najbardziej zewnętrzną częścią komórki roślinnej jest blaszka środkowa, której zadaniem jest separacja sąsiadujących komórek roślinnych. Ta zewnętrzna warstwa zbudowana jest głównie z ligniny i polisacharydów [1-5]. Typową komórkę roślinną zaprezentowano na rys. 1.

Powszechnie występująca w naturze pojedyncza komórka roślinna ma długość od 1 do 50 μm i średnicę od 10 do 50 μm . Komórki są zorientowane względem siebie równolegle, tworząc bardziej zorganizowaną strukturę, czyli makrofibryle. Natomiast wyższym stopniem organizacji charakteryzują się włókna, które tworzą równoległe upakowane mikrofibryle. Częsteczki celulozy

występujące w warstwie wtórnej, tworzą krystaliczne, łańcuchowe, spiralnie skręcone struktury, zapewniając wysoką wytrzymałość mechaniczną włókien rośliny. Występująca w komórce roślinnej hemiceluloza, łączy się z celulozą wiązaniami wodorowymi, tworząc tym samym sieć celulozowo-hemicelulozową. Natomiast lignina pełni funkcję inkrustującą ten układ celulozy i hemicelulozy, nadając sztywność roślinie. Hemiceluloza oraz lignina występujące w warstwie wtórnej komórki roślinnej, tworzą wyłącznie obszary amorficzne [1-3].

Wytrzymałość mechaniczna włókien roślinnych jest skorelowana ze wzrostem ilości celulozy oraz obniżeniem wartości kąta ugięcia spirali włókna. Dodatkowo istotny wpływ na odporność mechaniczną, chemiczną oraz fizyczną roślin ma ilość regionów celulozy o wysokim stopniu uporządkowania, tzw. mikrofibryle [1, 3]. Udział poszczególnych biopolimerów, będących składowymi komórki roślinnej, w zależności od rodzaju rośliny, zestawiono w tabeli 1. W kolejnej części rozdziału omówione zostaną poszczególne biopolimery.



Rysunek 1. Budowa komórki roślinnej, na podstawie [2-4]

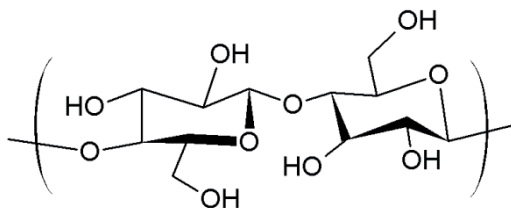
Tabela 1. Zawartość podstawowych składników ściany komórkowej wybranych roślin

Lp.	Rodzaj rośliny	Składniki drewna [%]				Lit.
		Celuloza	Hemiceluloza	Lignina	Inne	
1	Miskant	31	42	27	0	[4]
2	Trawa	42	30	28	0	[4]
3	Słoma kukurydziana	37	31	18	14	[4, 7]
4	Topola	50	17	18	15	[4, 6]
5	Eukaliptus	42	27	31	0	[7]
6	Sosna	46	23	28	3	[6, 7]
7	Trawa ryżowa	34	25	12	29	[4]
8	Papier biurowy	69	13	11	7	[6]
9	Makuch	47	2	41	10	[8]

Zawartość substancji dodatkowych, występujących w komórce drewna niektórych roślin, zapisano w kolumnie „Inne”.

1.1. CELULOZA

Celuloza powstaje w wyniku polikondensacji monomerów *D*-glukozy z utworzeniem wiązań β -1,4-glikozydowych. W całej makrocząsteczce sąsiadujące, pojedyncze jednostki *D*-glukozy są odwrócone względem siebie o 180° , z tego powodu powtarzalnym merem celulozy jest celobioza (rys. 2). Jedna makrocząsteczka może składać się z 3 do 14 tys. cząsteczek glukozy. Na właściwości mechaniczne włókien, jakie tworzy celuloza, wpływ ma jej pochodzenie, które determinuje geometrię komórki. Cząsteczka biopolimeru posiada na swojej powierzchni liczne grupy hydroksylowe, co nadaje jej właściwości hydrofilowe. W komórce roślinnej za transport wody odpowiadają nie tylko grupy zlokalizowane na powierzchni, ale również te występujące wewnątrz włókien celulozy [1, 3]. Celuloza występuje w większych ilościach nie tylko w drzewach, ale przede wszystkim w bawełnie, w jucie oraz w konopiach i lnieniu. Omawiany biopolimer jest także produktem syntezy alg, osłonnic oraz niektórych bakterii. Wysokiej czystości celulozę można pozyskać z nasion bawełny, gdzie występuje ona w ilości 90-99% [1, 3].



Rysunek 2. Celobioza – jednostka powtarzająca się w liniowej strukturze celulozy

Celuloza krystaliczna jest substancją stałą, w której zaobserwować można regiony o większym stopniu uporządkowania, oddzielone amorficznymi segmentami [1, 3]. Ponadto zauważyć można również we włóknach roślin, że celuloza posiada obszary o wysokim stopniu krystalizacji (mikrofibryle) oraz miejsca o mniejszym stopniu uporządkowania. Stosunek zawartości struktury amorficznej do krystalicznej jest nazywany stopniem krystalizacji i zależy od gatunku oraz rodzaju rośliny. W celu uzyskania nanokrystalicznej celulozy należy wymusić rozpad wiązań w miejscach struktury amorficznej. Dobrymi źródłami nanokrystalicznych włókien celulozy są m.in. skórki banana, bawełna, agawa czy niektóre bakterie [1]. Do metod otrzymywania nanowłókien zaliczyć można: metodę mechaniczną, metodę chemo-mechaniczną (np. wysokociśnieniowe rozwłóknianie w środowisku kwasowym), kriokruszenie, jak również proces

z zastosowaniem enzymów (głównie endoglukanazy). Metoda kriokruszenia polega na zamrożeniu włókien materiału lignocelulozowego w ciekłym azocie, po czym poddaniu ich działaniu sił ścinających w dezintegratorze. W wyniku uderzeń w zamrożone włókna, następuje wyizolowanie mikrofibryli, które następnie mogą być rozpuszczone w wodzie i odfiltrowane [1].

Celuloza pozyskiwana jest na skalę przemysłową w wyniku delignifikacji surowca naturalnego. Proces ten może być realizowany z wykorzystaniem metod fizycznych lub chemicznych, które zostaną szerzej omówione w podrozdziale 2. Nową, alternatywną metodę otrzymywania celulozy zaproponował Zhang i inni [9]. W przeprowadzonych badaniach frakcjonowano biomasę glicerolem w podwyższonej temperaturze. W wyniku kilkuminutowego traktowania surowca roślinnego triolem, otrzymano mieszaninę, którą ochłodzono i poddano ekstrakcji wodą. W tym kroku oddzielono wykorzystywany glicerol, a frakcję biopolimerów następnie ekstrahowano dioksanem, który umożliwił wyodrębnienie ligniny. Z kolei hemicelulozę rozdzielono od celulozy na drodze alkalicznej ekstrakcji. W wyniku takiego ciągu operacji, otrzymano relatywnie czyste włókna celulozy (84% czystości). Dodatkowo odzyskano 41% ligniny i 68% hemicelulozy w postaci stałego proszku [9]. Natomiast Froschauer wraz ze współpracownikami przeprowadzili rozdział i oczyszczenie celulozy od hemicelulozy z zastosowaniem cieczy jonowej z siarczanowej masy celulozowej. Zaproponowana metoda polegała na rozpuszczeniu masy celulozowej w układzie woda/octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy [EMIM][OAc]. Następnie na drodze filtracji oddzielono włókna celulozy charakteryzujące się wysoką czystością. Hemiceluloza została wyodrębniona w następnym kroku, w wyniku dodania znacznej ilości wody i zastosowania separacji membranowej [10]. Podobną metodę zaproponował zespół Castro i inni, z tą różnicą, że w roli korozpuszczalnika zastosowano alkohol etylowy, otrzymując układ EtOH/[EMIM][OAc] [11].

Dzięki dużej zawartości grup hydroksylowych, celuloza z łatwością ulega modyfikacji z otrzymaniem np. estrów czy eterów, które mogą mieć potencjalne znaczenie jako nowe nośniki substancji aktywnych w lekach lub mogą występować w roli regulatorów tempa uwalniania substancji aktywnej do organizmu [12]. Z omawianego biopolimeru możliwe jest otrzymanie eterów na drodze reakcji karboksymetylowania, cyjanoetylowania oraz hydroksypropylowania [1, 3]. Dostępne są również doniesienia literaturowe dotyczące homogenicznej reakcji estryfikacji celulozy z wykorzystaniem cieczy jonowych. Dzięki ich udziałowi w reakcji możliwe jest otrzymywanie znanych pochodnych biopolimeru, ale również proponowanie nowych typów syntez [13].

Celuloza znajduje szerokie zastosowanie w produkcji papieru, tektury oraz wiskozy [3]. Ze względu na wysoką chłonność wody, krystaliczna nanoceluloza

znajduje zastosowanie w maseczkach oraz kremach nawilżających [1]. Opracowano również nowe materiały opatrunkowe na bazie nanocelulozy, które mogą z powodzeniem zostać zastosowane w leczeniu oparzeń i owrzodzeń [1, 3]. Nanoceluloza została również wykorzystana do otrzymania mikrorurek (BASYS[®] – ang. *B*Acterial *S*Ynthesised *C*ellulose), które można zastosować jako zamienniki naczyń krwionośnych. W wyniku przeprowadzonych badań na szczurach zaobserwowano, że wewnątrz BASYS[®] odbudowuje się naturalna ściana naczynia [1, 3]. Włókna nanocelulozy z powodzeniem mogą zostać również zastosowane w połączeniu z powszechnie stosowanymi polimerami, jako przyjazne środowisku nanokompozyty. Można tu wymienić chociażby otrzymywanie lateksu w wyniku kopolimeryzacji styrenu z akrylanem butylu, z dodatkiem nanokrystalicznej celulozy [1]. Zaproponowano również otrzymywanie nanokompozytowych filmów z mikrofibryl wprowadzanych do roztworu wodnego skrobi czy alkoholu poliwinylowego. Modyfikując polipropylen bezwodnikiem maleinowym otrzymuje się na powierzchni grupy funkcyjne zdolne do reakcji estryfikacji z grupami hydroksylowymi celulozy, dzięki czemu powstaje chemiczne wiązanie włókien z matrycą poliolefinową. W wyniku przeprowadzenia takich operacji można otrzymać tworzywa ulegające biodegradacji. Ponadto materiały celulozowo-polimerowe charakteryzują się interesującymi zaletami tj. relatywnie niewielką ceną oraz niską gęstością. Należy także zwrócić uwagę na takie ograniczenia jak: niski moduł, wysoka adsorpcja wody oraz ograniczona rozpuszczalność [1]. Zhang i inni [14] opracowali metodę syntezy kompozytu celuloza-grafen (CGC), który może zostać zastosowany w ochronie środowiska, jako adsorbent szkodliwych pestycydów opartych na triazynie. Wysoka stabilność otrzymanego materiału umożliwia jego wielokrotne zwracanie do procesu adsorpcji. Natomiast Huang i współpracownicy [15] wykorzystali celulozę do otrzymania nanokompozytowych filmów nanorurki węglowe/celuloza. Proces formowania nanokompozytów wykonano z zastosowaniem roztworu mocznika z wodorotlenkiem sodu. Otrzymane produkty charakteryzowała przyjazna dla środowiska synteza, bardzo dobre właściwości mechaniczne oraz stosunkowo wysokie przewodnictwo elektryczne. W innych badaniach, naukowcy otrzymali gąbczasty biokompozyt chitozan-celuloza. Proces syntezy polegał na rozpuszczeniu celulozy w chlorku 1-allilo-3-metyloimidazoliowym [AMIM] Cl w podwyższonej temperaturze, a następnie dodaniu chitozanu. Otrzymany materiał przemywano wodą i wysuszono liofilizacyjnie. Zsyntetyzowany w ten sposób biokompozyt, o wyglądzie gąbki, charakteryzował się podwyższoną aktywnością przeciwbakteryjną przeciwko *S. aureus* oraz *E. coli*. Z kolei wykorzystana w procesie ciecz jonowa została zregenerowana przez odparowanie wody na wyparce próżniowej [16].

1.2. HEMICELULOZA

Hemiceluloza to wszystkie grupy polisacharydów (wykluczając pektynę), które pozostają związane z celulozą po procesie delignifikacji. Omawiany biopolimer ma strukturę rozgałęzioną, w której wyróżnić można inne jednostki węglowodanowe, niż 1,4- β -glukopiranozy. Dodatkową cechą, odróżniającą ją od celulozy, jest od 10 do 100-krotnie niższy stopień polimeryzacji. Ponadto składniki, z których zbudowana jest hemiceluloza, ściśle odpowiadają konkretnemu gatunkowi rośliny [1]. Hemicelulozy występują w roślinach w postaci: ksylanu, mannanu, ksyloglukanu oraz mieszanych połączeń β -glukanu [1]. Ksylany są to heteropolimery posiadające szkielet β -(1,4)-*D*-ksylopiranozowy, rozgałęziony krótkimi łańcuchami węglowodorowymi. Zbudowane są z kwasu *D*-glukuronowego lub jego pochodnych, z *L*-arabinozy i/lub innych oligomerów. W strukturze komórki roślinnej przypisuje się im rolę wzmacniającą strukturę [17]. Natomiast ksyloglukan składa się z fragmentów kwasu 4-O-metylo- α -*D*-glukopiranozylo uronowego. Izolując hemicelulozę z komórek drzew liściastych otrzymuje się przeważnie mieszaninę ksylenu do ksyloglukanu o stosunku 10:1. Masa cząsteczkowa hemicelulozy zależy od próbki oraz metody jej izolowania i mieści się w przedziale 30 000 – 380 000 u [17].

Hemiceluloza może znaleźć zastosowanie m.in. w farmacji, jako nośnik substancji aktywnej leków, a także w przemyśle spożywczym, jako składniki modyfikujące smak jedzenia. Charakteryzuje ją niska wartość kaloryczna, ponadto stymuluje rozwój „dobrych” kultur bakterii w przewodzie pokarmowym, dzięki czemu jest naturalnym prebiotykiem. Potencjalnie hemiceluloza może zostać zastosowana jako dodatek do mieszanek polimerowych, co umożliwi otrzymanie bioaktywnych i biokompatybilnych tworzyw [17].

1.3. LIGNINA

Biopolimer ten, który pełni rolę wzmacniającą włókna celulozy w komórce drewna, zostanie opisany szczegółowo w podrozdziałach 4 oraz 5.

1.4. PEKTYNA

Pektyna występuje w najmniejszej ilości w komórce roślinnej i składa się z jednostek kwasu *D*-galakturonowego. W wyniku częściowego zobojętnienia zasadą, pektyny stają się rozpuszczalne w wodzie. W ścianie komórkowej odpowiadają one za elastyczność, co umożliwia roślinom na przeciwdziałanie skutkom zewnętrznych bodźców [1].

2. METODY ROZTWARZANIA DREWNA

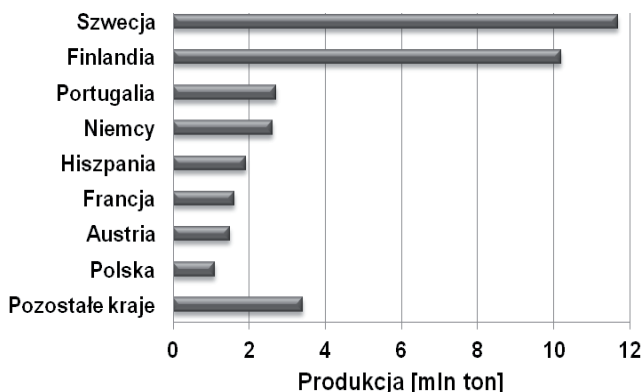
W celu otrzymania mas celulozowych, a później również i papieru, wykorzystuje się chemiczne, mechaniczne oraz chemo-mechaniczne procesy roztwarzania drewna. Do metod chemicznych zalicza się między innymi procesy: siarczanowy (krafta), siarczynowy oraz z wykorzystaniem rozpuszczalnika organicznego. Jednakże w gospodarce światowej, jak również i polskiej istotne znaczenie mają jedynie proces krafta oraz siarczynowy [18]. W krajach członkowskich Konfederacji Europejskiego Przemysłu Papierniczego (ang. *Confederation of European Paper Industries* – CEPI) całkowita produkcja mas celulozowych w 2014 roku wyniosła: 10,0 mln ton metodami mechanicznymi i chemo-mechanicznymi, z kolei metodą siarczynową otrzymano 1,7 mln ton włókien celulozowych, zaś największy udział w rynku produkcji pulpy włóknistej stanowił proces krafta (24,5 mln ton celulozy) [19].

Pierwszym etapem wszystkich metod jest dostarczenie i przygotowanie surowca naturalnego, co jest związane między innymi z mechanicznym usunięciem kory. Oczyszczone drewno poddawane jest dalej odpowiedniemu procesowi delignifikacji. Następnie przeprowadza się bielienie otrzymanej masy włóknistej. W tym momencie oczyszczone włókna celulozy mogą zostać sprzedane innemu zakładowi lub poddane dalszej obróbce, w celu otrzymania papieru. Głównymi problemami procesów roztwarzania drewna są: gospodarka chemikaliami, odpadami i wodą obiegową oraz wysokie zużycie energii [18].

Produkcja masy celulozowej w Europie w roku 2014 wyniosła 45,0 mln ton (gdzie 36,5 mln ton wyprodukowały kraje członkowskie CEPI), co stanowi 25% światowej produkcji [19]. Udział poszczególnych krajów CEPI w produkcji masy włóknistej przedstawiono na rys. 3. Według danych z wykresu produkcji mas celulozowych przez poszczególne kraje należące do CEPI, można wnioskować, że Polska z ilością równą 1,1 mln ton plasuje się na ósmym miejscu. Szczegółowe dane dotyczące polskiej produkcji mas włóknistych metodami chemicznymi i mechanicznymi przedstawiono w tabeli 2. Dla porównania przedstawiono również dane dotyczące wytwarzania mas celulozowych w krajach należących do CEPI (tabela 3). Zaobserwować można, że pomimo zmniejszającej się ilości zakładów produkujących pulpę celulozową, całkowita zdolność produkcyjna pozostaje na stałym poziomie, zarówno w Polsce, jak i w krajach członkowskich konfederacji.

W produkcji mas celulozowych największy udział ma surowiec pozyskiwany z drewna iglastego (72%), na co wskazują wyniki zaprezentowane w tabeli 4, przy czym udział ten dzieli się równo między drewno sosnowe i świerkowe (rys. 4). Spośród drewna liściastego, największą ilość masy włóknistej pozyskuje się z drewna brzozy. Analizując wyniki zebrane w tabeli 4 można stwierdzić, że

zapotrzebowanie na papierówkę ciągle rośnie i w 2014 roku wyniosło ok. 150 mln m³ [19].



Rysunek 3. Produkcja mas celulozowych w 2014 roku, w krajach członkowskich CEPI, na podstawie [19]

Tabela 2. Produkcja mas celulozowych w Polsce w latach 2000-2014, na podstawie [20]

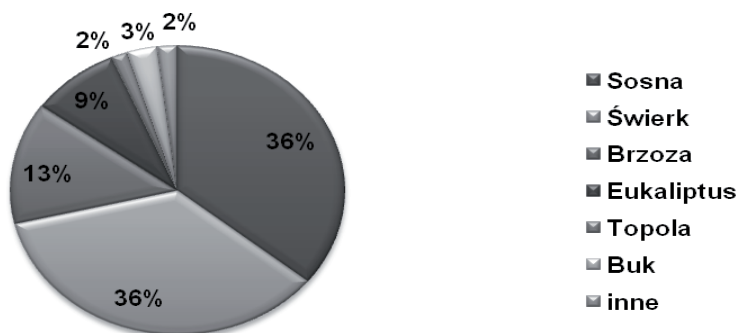
Rok	2000	2005	2010	2012	2013	2014
Masa celulozowa otrzymana metodami chemicznymi [tys. t]	751	802	881	848	881	881
Masa celulozowa otrzymana metodami mechanicznymi i chemo-mechanicznymi [tys. t]	244	249	299	304	306	301

Tabela 3. Produkcja mas celulozowych w europejskich krajach należących do CEPI w latach 1991-2014, na podstawie [19]

Rok	1991	2000	2005	2010	2013	2014
Liczba wytwórni mas celulozowych	296	233	218	172	163	159
Zdolność produkcyjna wytwórni mas celulozowych [tys. t]	39584	43842	47247	44189	41480	40960
Całkowita produkcja mas celulozowych [tys. t]	33807	39962	41602	38695	37263	36545

Tabela 4. Zużycie drewna liściastego i iglastego w europejskich celulozowniach, na podstawie [19]

Rok	1991	2000	2005	2010	2013	2014	Udział (2014 r.) [%]
Drewno drzew iglastych [tys. m ³]	89863	108046	112043	110782	107378	105538	71,9
Drewno drzew liściastych [tys. m ³]	30410	40048	41337	38119	40533	41159	28,1



Rysunek 4. Zużycie drewna w europejskich celulozowniach, wg gatunków w 2014 roku, na podstawie [19]

3. PRODUKCJA PAPIERU

Papier produkuje się z wykorzystaniem maszyny papierniczej, w wyniku użycia której następuje nadanie odpowiedniego kształtu i właściwości finalnego produktu. Otrzymany papier jest następnie pakowany i sprzedawany do zakładów poligraficznych, spożywczych oraz wielu innych [18, 21-23]. Skalę produkcji papieru w krajach członkowskich CEPI przedstawiono w tabeli 5. Na podstawie zaprezentowanych danych można stwierdzić, że udział Polski w produkcji papieru i tektury w skali europejskiej ciągle rośnie. W roku 2014 stanowił 4,7% całej produkcji, co jest dwukrotnie większym udziałem w rynku, w porównaniu z produkcją z 2000 roku (2,1%). W kolejnych latach XXI wieku odnotowano praktycznie stałą produkcję papieru i tektury, która w roku 2014 wynosiła nieco ponad 91 mln ton [19, 20-23]. Według danych na rok 2013 liderem w otrzymywaniu materiałów papierowych są kraje Azji, gdzie wytworzono 45,3% światowej produkcji. W przywołanym roku wyprodukowano 402,6

mln ton papieru i tektury, przy czym 106 mln ton otrzymano w instalacjach zlokalizowanych w krajach europejskich [19, 21-23]. Głównymi produktami przemysłu papierniczego są papiery drukowe (w tym gazetowe), papiery pakowe, bibułki (tissue), tektury oraz papiery specjalne [18, 19, 21-23].

Tabela 5. Produkcja papieru i tektury w krajach należących do stowarzyszenia CEPI oraz, w celach porównawczych, dane dla przemysłu polskiego, na podstawie [19, 20]

Rok	2000	2005	2010	2013	2014
Liczba zakładów produkujących papier	1076	1006	820	778	761
Zdolność produkcyjna zakładów papierniczych w krajach CEPI [tys. t]	97658	109801	103714	101181	101026
Całkowita produkcja papieru i tektury w krajach CEPI [tys. t]	90823	98259	95065	91268	91067
Całkowita produkcja papieru i tektury w Polsce [tys. t]	1934	2732	3700	4106	4278

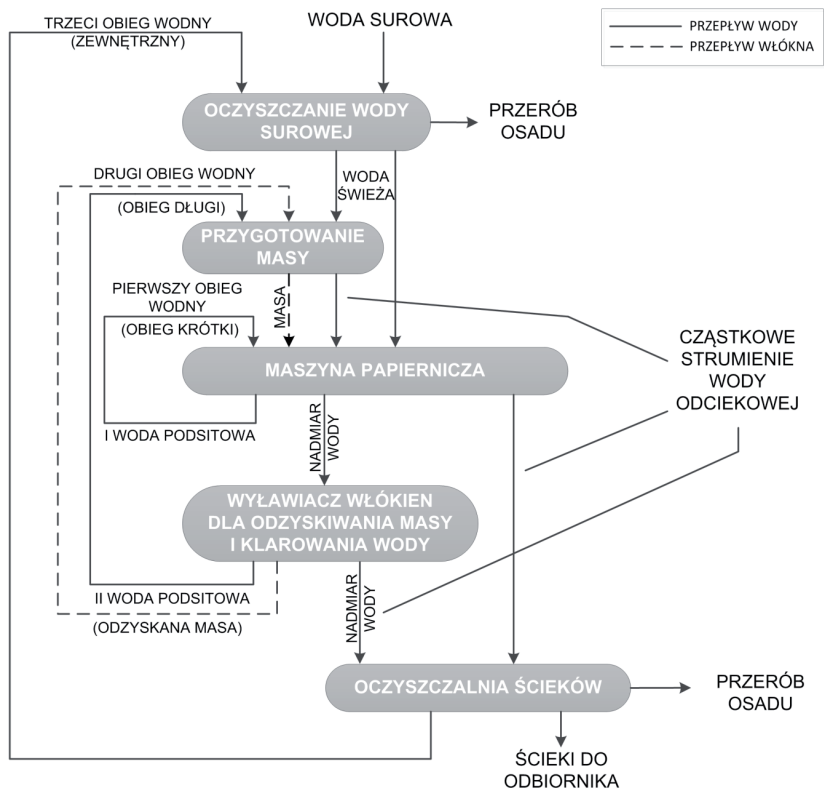
Proces produkcji papieru rozpoczyna się od przygotowania masy papierniczej w hydropulperze, w skład której wchodzi włókna celulozowe „świeże” oraz tzw. brak (odpad produkowanego papieru), wypełniacze (np. kaolin lub krzemionka), barwniki, żywice oraz składniki polepszające właściwości produktu finalnego. W zakładach, które nie posiadają instalacji roztwarzania drewna przygotowanie masy włóknistej polega na rozczynianiu w wodzie dostarczonych arkuszy celulozy razem z chemikaliami. Zadaniem hydropulpera jest zmielenie (proces rafinacji) wprowadzonych do procesu włókien celulozy oraz zapewnienie wystarczającego stopnia homogenizacji mieszaniny. Przygotowana zawiesina włókien przepompowywana jest do kadzi magazynowych, skąd pobierana jest na konkretną maszynę papierniczą. Typowa maszyna papiernicza składa się z pięciu podstawowych sekcji, czyli wlewu, części sitowej, części prasowej, części suszącej oraz części zbierającej papier (nawijak). Masa trafia na maszynę papierniczą za pomocą wlewu, z którego rozlewana jest po sicie. Dotychczas szeroko stosowanym rozwiązaniem wylewania masy na sito są wylewy naporowe, umożliwiające nastawianie odpowiedniej ilości wylewanej zawiesiny, dzięki regulacji poziomu w kadzi wylewowej oraz zmianom wielkości otwarcia szczeliny wyjściowej. Natomiast nową metodą jest wysokociśnieniowe wylewanie strugi na sito, co umożliwia

precyzyjniejsze ustalanie grubości wstęgi pierwotnej. Zadaniem sita jest wstępne odwodnienie masy papierniczej (10-20% suchej masy) oraz nadanie kształtu pierwotnej wstęgi. Powszechnie stosowanym rozwiązaniem jest sito płaskie, na które rozlewa się zawieszinę włókien. Zdecydowanie nowszą konstrukcją jest układ dwóch sit, między które wprowadza się masę i formuje pierwotną wstęgę papieru. Płynąca po sicie zatężona zawieszina włókien jest następnie dalej osuszana i ściskana między filcowymi walcami, które rozpoczynają sekcję prasową. Ta część maszyny papierniczej składa się z układu wałów z/bez modułów próżniowych, które dodatkowo wzmacniają proces odwadniania prowadzonej wstęgi (do ok. 50% suchej masy). Pozbawiona znacznej ilości wody wstęga pierwotna, przekazywana jest do sekcji suszącej. Zasadniczymi elementami tej części są cylindry suszące, ogrzewane przegrzaną parą wodną. Nad całą częścią suszącą umieszczone jest okapturzenie, które redukuje straty energii cieplnej, ubywającej razem z ubytkiem pary wodnej. W celu dalszego zmniejszenia strat ciepła wykorzystuje się układy wymienników ciepła, zasilanych wodą odbieraną z papieru, która ogrzewa świeżą wodę do przygotowania pary wodnej. Temperatury panujące w tej części maszyny są wysokie i zależą również od pory roku, zazwyczaj jednak utrzymuje się temperaturę na poziomie ok. 90 °C. Po wysuszeniu papier może zostać poddany wygładzeniu z wykorzystaniem gładziarek lub kalandrów. Zadaniem tych urządzeń jest nadanie produktowi wymaganej gładkości papieru, co ma duże znaczenie w późniejszym zadruku. Proces ten polega na przeprowadzeniu papieru przez szczelinę twardą, utworzoną z dwóch walców, ułożonych jeden nad drugim. Walce te są ogrzewane od środka, co w połączeniu z wysokim ciśnieniem, pozwala na obróbkę papieru. Przed opuszczeniem maszyny papierniczej, produkt jest schładzany i nawijany na tambor. Po uzyskaniu odpowiedniej wagi zestawu, następuje energiczne zerwanie wstęgi z wykorzystaniem sprężonego powietrza, które pracownik za pomocą specjalnej dyszy kieruje na pędzący papier. Od tego momentu nawijany jest kolejny tambor. Otrzymany papier następnie poddawany jest ocenie jakości według kryteriów wymaganych przez klienta. Produkt dobrej jakości jest kolejno przycinany na krajarkach, nawijany na rolki i trafia do magazynu, gdzie oczekuje na transport do klienta. Powstały na krajarce odpad papieru jako brak własny zwracany jest do procesu i trafia do hydropulperów. Przykładowy schemat maszyny papierniczej został przedstawiony na rys. 5.

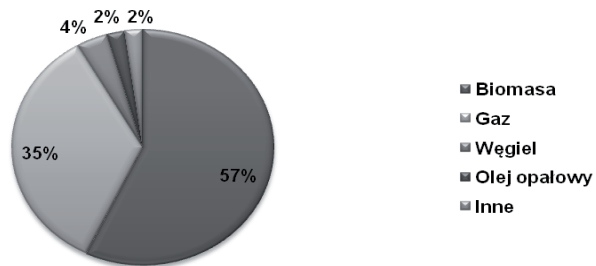
jednak zwrócić uwagę, że znaczna część wody, ucieka z obiegu produkcyjnego parując do atmosfery (ok. 1-1,5 m³/t papieru), co wymusza jej uzupełnienie. Finalny produkt zawiera również do 10% wody, przyczyniając się dodatkowo do ubytku wody z procesu (rys. 6). Woda pełni również funkcję czyszczącą, zapewniając odpowiednie nawilżenie oraz oczyszczenie sit formujących i filców prasowych. Dodatkowo umożliwia na schładzanie odpowiednich elementów maszyny papierniczej oraz występuje w roli medium transportującego energię cieplną z kotłowni. Według danych zebranych przez CEPI w roku 2013, 88,6% wykorzystywanej w przemyśle celulozowo-papierniczym wody pochodziło ze źródeł powierzchniowych np. rzek, a zaledwie 8,5% stanowiła woda podziemna. Z kolei resztę pozyskiwano z sieci miejskich [19, 21-26].

Produkcja papieru jest także wysoko energochłonna [21-23, 27]. Energię do tego procesu pozyskuje się ze spalania paliw stałych, gazu lub produktów ubocznych (np. ligniny) z procesu roztwarzania drewna (rys. 7) [18, 19, 21]. W pierwszym kroku energia cieplna i elektryczna jest niezbędna do przygotowania masy papierniczej, gdzie wyróżnić można zasadnicze trzy procesy jednostkowe: rozczynienie suchej masy w postaci zawiesiny, oczyszczenie i sortowanie oraz rafinowanie. Następnie można wyróżnić etap formowania pierwotnej wstęgi na sicie, gdzie energia niezbędna jest do napędu maszyny i próżniowego odwodnienia zawiesiny. Z kolei w sekcji suszącej wyróżnić można takie procesy jednostkowe jak: prasowanie (efektywne jego przeprowadzenie umożliwia na redukcję zużycia energii w następnym etapie obróbki wstęgi), suszenie, kalandrowanie oraz ewentualne powlekanie [18, 21-23, 27-29]. W przykładowych kotłowniach spalane jest paliwo z pozyskaniem energii cieplnej i ewentualnie elektrycznej. Udział poszczególnych rodzajów paliw wykorzystywanych w celu pozyskania energii w europejskich papierniach przedstawiono na rys. 7 [19].

Dane dotyczące zapotrzebowania energetycznego w przemyśle celulozowo-papierniczym na przestrzeni lat 1991-2013 zebrano w tabeli 6. Z analizy zamieszczonych danych można wnioskować, że w przeciągu ostatnich 22 lat udało się, pomimo wzrostu produkcji, ograniczyć zużycie energii o około 18%. W 2013 roku wyprodukowano w zakładach celulozowo-papierniczych niespełna 103 mln ton produktów, przy czym na każde 1000 ton spożytkowano energię równą 13,02 TJ. Porównując tę wartość z produkcją w roku 1991, łatwo można zaobserwować wzrost sprawności maszyn wykorzystywanych w omawianym dziale przemysłu.



Rysunek 6. Schemat obiegu wody, na podstawie [21, 23-26, 28, 29]

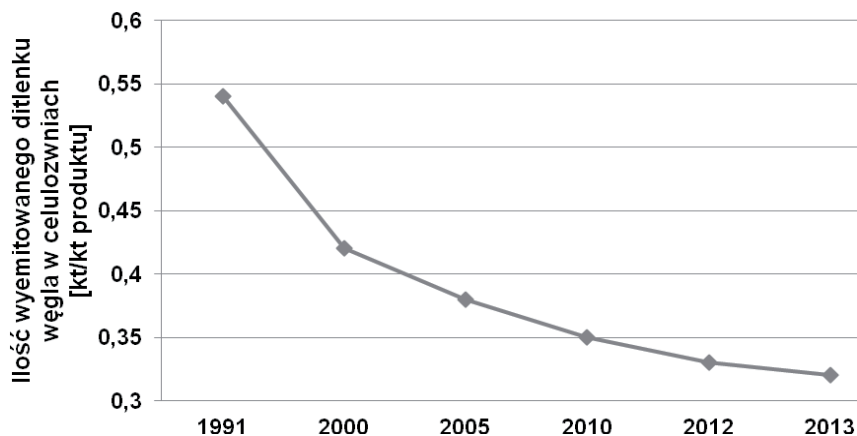


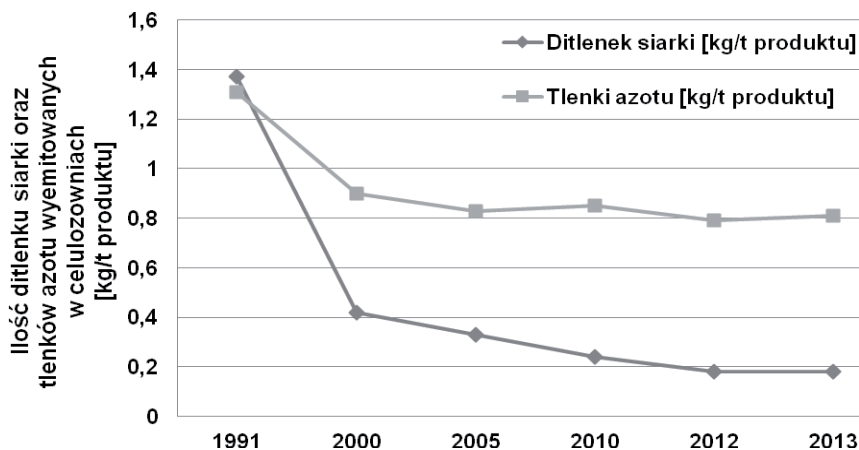
Rysunek 7. Zużycie paliw do celów energetycznych w kotłowniach europejskich papierni w 2013 roku, na podstawie [19]

Tabela 6. Zapotrzebowanie energetyczne europejskich celulozowni i papierni, na podstawie [19]

Rok	1991	2000	2005	2010	2012	2013
Całkowita produkcja mas celulozowych i papieru [kt]	71971	98691	109644	106084	103638	102810
Jednostkowe zużycie energii pierwotnej [TJ/kt produktu]	15,78	14,07	13,65	14,00	13,31	13,02
Jednostkowe zużycie energii elektrycznej [MWh/kt]	1,20	1,12	1,04	1,07	1,01	0,99

Pozyskiwanie energii w kotłowniach oraz cały proces produkcyjny powoduje emisję zanieczyszczeń powietrza, do których zaliczyć należy CO₂, SO₂ oraz NO_x. Dane dotyczące emisji tych gazów zaprezentowano w postaci wykresów na rys. 8 oraz 9. W wyniku wzmożonego nacisku na ochronę środowiska, w zakładach przemysłu celulozowo-papierniczego podjęto kroki redukcji emisji gazowych zanieczyszczeń powietrza. Na podstawie zaprezentowanych danych można wnioskować, że w roku 2013 zredukowano emisję CO₂ o 41,5% w porównaniu z rokiem 1991. Tę samą tendencję można zaobserwować dokonując analizy danych na wykresach emisji SO₂ i NO_x (rys. 9).

Rysunek 8. Emisja CO₂ z europejskich celulozowni i papierni, na podstawie [19]



Rysunek 9. Emisja SO_2 i NO_x z europejskich celulozowni i papierni, na podstawie [19]

W celu spełnienia oczekiwań i wymagań potencjalnych klientów, fabryki produkujące papier wykorzystują poza włóknami celulozowymi, również dodatkowe chemikalia. Do tej grupy zalicza się między innymi wykorzystywane w procesie barwienia, barwniki i pigmenty (np. TiO_2 lub węglan wapnia). Dodatkowo stosowane są także wypełniacze takie jak glinokrzemiany (kaolin) czy węglan wapnia oraz skrobia (pełni również funkcję spoiwa) [30-33]. W procesie wykorzystywany jest także bentonit, który jest stosowany w celu kontroli ilości żywic drzewnych w papierze, przyczyniając się do poprawy jakości finalnego produktu. Z kolei zastosowanie talku, jako dodatku do mieszanek papierniczych, zapewnia polepszenie właściwości zadrukowych papieru, dzięki m.in. redukcji ilości tuszu. Dane dotyczące zużycia materiałów niewłóknistych w papierniach na terenie państw europejskich, zaprezentowano w tabeli 7. Należy zwrócić uwagę, że od 1991 roku odnotowano wzrost zapotrzebowania na materiały niewłókniste, za wyjątkiem roku 2014, gdzie odnotowano niewielki spadek (w porównaniu do roku 2010) [30-33].

Tabela 7. Zużycie materiałów niewłóknistych w [kt] na przestrzeni lat 1991-2014, na podstawie [19]

Rok	1991	2000	2010	2014
Glinokrzemiany	3842	4716	3825	3255
Węglan wapnia	4349	7247	8903	9040
Skrobia	989	1874	1800	1761
Inne materiały niewłókniste	324	1708	1393	1395
Razem	9504	15545	15434	15451

4. WYDZIELANIE LIGNINY Z DREWNA

W produkcji papieru szczególną rolę odgrywa celuloza oraz inne półprodukty, które zestawiono w tabeli 7. Pozostałe składniki drewna, w tym m.in. lignina, stanowi odpad produkcyjny. Bardzo ważnym elementem, pod kątem przyszłego zagospodarowania tego biopolimeru, odgrywa metodyka jego izolacji.

Izolacja ligniny z materiałów lignocelulozowych jest procesem trudnym w realizacji, z uwagi na możliwość występowania reakcji kondensacji oraz utleniania. Wszystkim technikom izolacyjnym towarzyszy rozpad wiązań kowalencyjnych, a w rezultacie solubilizacja fragmentów biopolimeru. Delignifikacja prowadzona jest z wykorzystaniem różnych związków chemicznych (m.in. kwasów, zasad, rozpuszczalników organicznych) oraz parametrów procesowych, w szczególności istotną rolę odgrywają czas i temperatura prowadzenia procesu [34].

Liczne prace naukowe z ostatnich kilku lat pozwoliły na opracowanie konkurencyjnych metod delignifikacji ściany komórkowej roślin [35-38]. To otworzyło drogę do możliwości wyodrębnienia różnorodnych struktur chemicznych i topologicznych biopolimeru, różniących się zawartością ugrupowań alifatycznych i aromatycznych, jak również udziałem poszczególnych pierwiastków. W konsekwencji uzyskano produkty o odmiennych, specyficznych właściwościach fizykochemicznych. Zróżnicowanie budowy chemicznej ligniny pozwala na wyodrębnienie kilku jej typów, zależnych od wielu czynników. Należą do nich: sposób izolacji ligniny z drewna, wykorzystany czynnik ekstrahujący oraz źródło pochodzenia (gatunek rośliny).

Wykorzystanie metody izolacji, jako kryterium podziału, pozwala na wyodrębnienie największej ilości różnych rodzajów lignin – a słusznie preparatów ligninowych, gdyż lignina w toku wyodrębniania z roślin zmienia swoje właściwości i nie jest już ligniną rodzimą. Można zatem podzielić metody

wydzielania ligniny z tkanek roślinnych na następujące grupy [39] (według założonego kryterium podziału):

- metody polegające na rozpuszczeniu ligniny lub jej pochodnych przez ekstrakcję, w wyniku czego otrzymuje się tzw. ligninę rozpuszczalną, a część polisacharydowa drewna pozostaje nierozpuszczona,
- metody polegające na usunięciu polisacharydów (przez kondensację lub utlenianie) i przeprowadzeniu ich do roztworu, podczas gdy lignina pozostaje w postaci nierozpuszczonej, jako tzw. lignina nierozpuszczalna.

Podział ten różnicuje ligniny przede wszystkim ze względu na masę cząsteczkową [40, 41]. Zgodnie z pierwszą wyszczególnioną metodą wyróżniono następujące rodzaje lignin: krafta, lignosulfoniany, Braunsa, Björkmana a także dioksanową. Druga metoda pozwala na wyizolowanie lignin: Klasona, Willstättera, miedziowej oraz enzymu celulitycznego.

Z kolei klasyfikacja lignin ze względu na gatunek rośliny polega na określeniu różnej zawartości trzech podstawowych prekursorów, których udział w konkretnych rodzajach materiałów roślinnych został zamieszczony w tabeli 8.

Ze względu na fakt, że większość występujących typów lignin zostało wyizolowanych w procesach opracowanych na początku ubiegłego wieku zostaną one jedynie wzmiankowane i krótko scharakteryzowane. Szczególny nacisk zostanie natomiast położony na dwa rodzaje tego biopolimeru tj. ligninę krafta oraz lignosulfoniany, które w przeważającej większości stosowane są w przemyśle oraz różnych dziedzinach nauki.

Tabela 8. Udział procentowy prekursorów ligniny, w zależności od rodzaju materiału roślinnego, na podstawie [42, 43]

Źródło ligniny	Alkohol p-kumarylowy	Alkohol koniferylowy	Alkohol synapinowy
Drewno miękkie	<5%	>95%	brak lub śladowe ilości
Drewno twarde	0–8%	25–50%	46–75%
Trawy jednoliścienne	5–33%	33–80%	20–54%

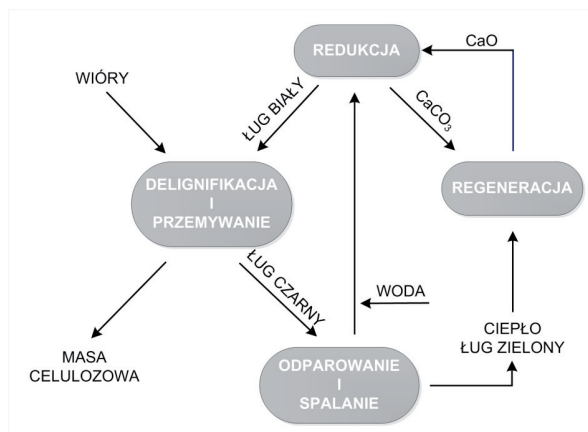
4.1. LIGNINA KRAFTA

Metoda krafta zwana inaczej metodą siarczanową (rys. 10) jest aktualnie najbardziej rozpowszechnioną na świecie technologią wytwarzania chemicznych mas celulozowych (mas włóknistych) [19, 44], wykorzystywanych do produkcji papieru. Proces roztwarzania siarczanowego został opracowany w 1884 roku przez niemieckiego chemika Carla F. Dahla, a po raz pierwszy wykorzystany w wytwórni papieru w Pensacola w Stanach Zjednoczonych. W przeciągu ostatnich kilkudziesięciu lat klasyczny proces krafta uległ wielu modyfikacjom, stając się technologią dominującą na rynku celulozowym [45]. Obecnie przy wykorzystaniu omawianego procesu światowy przemysł celulozowo-papierniczy produkuje około 50 mln ton odpadowej ligniny rocznie (co stanowi 85% całkowitej produkcji ligniny [46]), jednak zaledwie 0,02% wykorzystuje się w celach handlowych [47]. Dlatego też tak istotne staje się jej zagospodarowanie i znalezienie potencjalnych dróg zastosowania, co przyczyni się z pewnością do opracowania i rozwoju nowych technologii jej wykorzystania.

Chemiczna obróbka drewna wykorzystująca proces krafta jest prowadzona za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodu oraz siarczku sodu, w podwyższonej temperaturze (160-170 °C) oraz pod zwiększonym ciśnieniem [48, 49] – rys. 10. W pierwszej kolejności bale drewna zostają oczyszczone z zanieczyszczeń, takich jak kora czy pozostałości gleby, a następnie rozdrobnione. W dalszej fazie wióry trafiają do specjalnego zbiornika, odpornego na działanie agresywnych substancji chemicznych. Tam, pod wpływem tzw. ługu białego (z ang. *white liquor*) – wodny roztwór wodorotlenku sodu i siarczku sodu, jak również podwyższonego ciśnienia oraz temperatury zostaje usunięta spajająca włókna celulozy lignina. Następuje to na skutek rozerwania wiązań eterowych. W bardzo dużym uproszczeniu zarys przebiegu reakcji tego typu można przedstawić w następujący sposób (1):



W wyniku przeprowadzonej reakcji powstaje włóknista masa celulozowa, zawierająca resztki nieoddzielonej ligniny oraz tzw. ług czarny (z ang. *black liquor*), w skład którego wchodzi m.in. zalkalizowana lignina, hemiceluloza, sole nieorganiczne, pochodne siarki, terpeny, nieprzereagowane substancje chemiczne stosowane w procesie oraz woda.

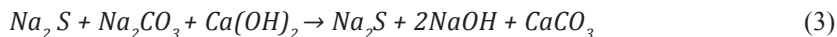


Rysunek 10. Uproszczony schemat przebiegu procesu krafta, opracowany na podstawie [49-51]

Uzyskana masa celulozowa, zostaje poddana w dalszej kolejności wybieleniu (tzw. delignifikacji), a czarny ług regeneracji. W najogólniejszy sposób można powiedzieć, że w pierwszym etapie ług ulega procesowi spalania, w wyniku czego poprzez utlenianie węgla organicznego następuje redukcja siarczanu(VI) sodu do siarczku sodu wg reakcji (2):

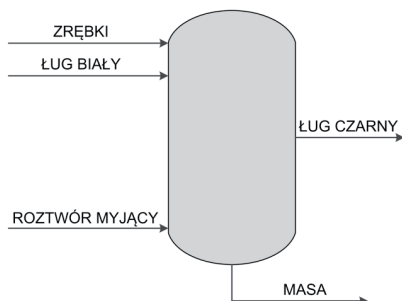


W drugim etapie następuje rozpuszczenie stopionych soli, a otrzymany w ten sposób ług zielony (z ang. *green liquor*), w skład którego wchodzi wodne roztwory węglanu sodu i siarczku sodu, reaguje z wodorotlenkiem wapnia. W wyniku reakcji otrzymywany jest wodorotlenek sodu i węglan wapnia (3), które po ogrzaniu, według reakcji (4), a następnie regeneracji, zgodnie z (5), podobnie jak wodorotlenek sodu i siarczki sodu wykorzystywane są powtórnie w procesie [50, 51].





Proces roztwarzania można prowadzić w warkach okresowych, gdzie po dodaniu zrębek drzewnych i ługu białego przebiega gotowanie w podwyższonej temperaturze i w podwyższonym ciśnieniu. Gotowanie może przebiegać również w warku ciągłym (rys. 11), w którym to zrębki są wstępnie ogrzewane za pomocą pary przed wejściem do aparatu. Kolejno, wprowadzane do warka zrębki są impregnowane ługiem warzelnym, gdzie temperatura wynosi 155-175 °C. Czas gotowania w maksymalnej temperaturze jest równy 1-2 h [52].

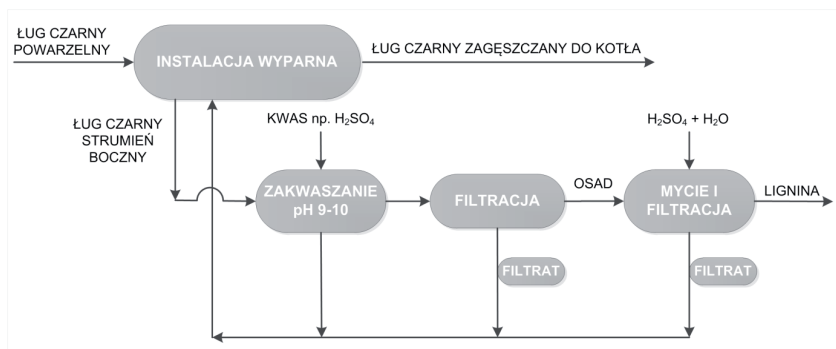


Rysunek 11. Schemat warka ciągłego, wykorzystywanego w procesie roztwarzania drewna [52]

Następnym etapem jest wydzielanie ligniny z ługu czarnego, które może być przeprowadzone dwoma technikami:

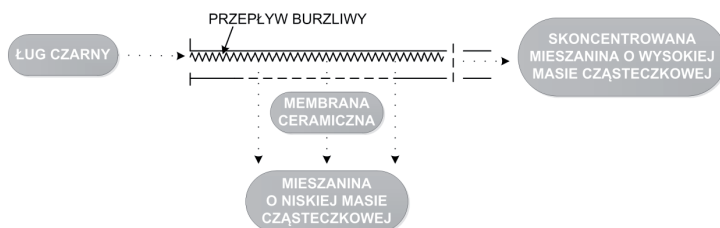
- wytrącanie poprzez działanie kwasem [53],
- filtracja membranowa [54].

Pierwsza metoda, powszechnie znana pod nazwą ang. *LignoBoost Process*, znajduje największe zastosowanie w przemyśle oraz pozwala na wyizolowanie ligniny z wydajnością 70%, przy doborze odpowiedniego pH [53]. Uproszczony schemat blokowy procesu zamieszczono na rys. 12.



Rysunek 12. Schemat ideowy wydziałania ligniny z ługu czarnego metodą wytrącania poprzez działanie kwasem, na podstawie [44]

Drugą istotną metodą izolacji ligniny z ługu czarnego jest ultrafiltracja (rys. 13). Jej konkurencyjność wynika przede wszystkim z braku konieczności zmiany warunków reakcji po procesie krafta (temperatury i pH ługu czarnego) [54]. W metodzie tej za pomocą szeregu membran, o odpowiednich wartościach tzw. granicznej masy molowej możliwe jest uzyskanie mieszaniny o homogenicznym składzie. W procesie tym wykorzystywane są filtry ceramiczne odporne na wysoką temperaturę oraz pracujące w szerokim zakresie pH. Dodatkowo, zastosowany przepływ burzliwy zapobiega powstawaniu placka filtracyjnego, zapewniając tym samym większą efektywność pracy modułu membranowego [55].



Rysunek 13. Schemat izolacji ligniny z ługu czarnego przy wykorzystaniu procesu ultrafiltracji, na podstawie [55]

Chociaż proces krafta wykorzystywany jest w przeważającej większości w przemyśle celulozowo-papierniczym to ma on jednak sporo wad, związanych

miedzy innymi z generowaniem bardzo dużej ilości odpadów, które mogą być szkodliwe dla środowiska. Także samo spalanie ligniny zawierającej nieoddzielone substancje użyte w procesie emituje do atmosfery związki siarki, w tym siarkowodór.

Duże ilości ścieków produkowanych przez wytwórnie papieru mogą mieć wpływ na środowisko naturalne. Naukowcy zwracają uwagę, iż ścieki poprodukcyjne procesu krafta (np. związki organiczne), dostają się do wód i hamują rozwój ikry rybiej, a co za tym idzie powodują zmniejszenie populacji w jeziorach oraz rzekach. Problem ten jest istotny przede wszystkim w krajach, które są światowym liderem przemysłu papierniczo-celulozowego np. Kanada, gdzie ponad 90% fabryk wykorzystuje metodę krafta. Dlatego istotne jest, aby omawiany proces był cały czas udoskonalany, a produkty uboczne niewykorzystywane w produkcji papieru (lignina oraz hemiceluloza) zostały wykorzystywane, jako prekursory do otrzymywania produktów biodegradowalnych [56].

Tutus i inni [57] w swoich badaniach mieli na celu porównanie nowych związków mogących zastąpić siarczek sodu, będący głównym źródłem siarki w procesie. W tym celu użyli borowodorku sodu, antrachinonu oraz alkoholu etylowego. Zestawili te związki z siarczkiem sodu w środowisku alkalicznym i silnie alkalicznym. Po przeprowadzonych badaniach stwierdzono, iż właściwości masy celulozowej po procesie z wykorzystaniem ww. chemikaliów były porównywalne lub lepsze niż przy wykorzystaniu siarczku sodu, a wydajność reakcji utrzymywała się na porównywalnym poziomie. Ponadto, według naukowców, stosując przywołane substancje można precyzyjniej kontrolować proces. Stosując w procesie antrachinon badacze otrzymali włókna celulozy o najniższym współczynniku Kappa, a zarazem najniższej procentowej zawartości ligniny w masie celulozowej, a stosując alkohol etylowy proces kierowany był w stronę produkcji lignocelulozy. Warto podkreślić, że stosując substancje zastępcze pozostałość po procesie nie zawierała związków siarki, dzięki czemu była bardziej przyjazna dla środowiska [57].

Badania nad poprawą wydajności procesu delignifikacji drewna prowadzili także Baxi i Pandit [58]. W swoich badaniach zastosowali zjawisko kawitacji (zjawisko polegające na gwałtownej przemianie fazowej z fazy ciekłej w fazę gazową pod wpływem obniżonego ciśnienia). Z przeprowadzonych przez naukowców badań wynika, że zawartość ligniny w próbkach masy celulozowej po procesie z wykorzystaniem kawitacji mieściła się w zakresie 13-18% masowych, zaś próbki otrzymane metodą konwencjonalną zawierały ok. 28% masowych biopolimeru. Ma to istotny wpływ na zmniejszenie ilości wybielaczy (głównie chloru oraz związków organicznych) wykorzystywanych

w późniejszym procesie wybielania papieru. Ważnym okazał się także fakt, że proces był prowadzony w niższej temperaturze (nawet w temperaturze pokojowej) i ciśnieniu, podczas gdy konwencjonalny proces wymaga wysokiej temperatury (150-200 °C) i podwyższonego ciśnienia [58].

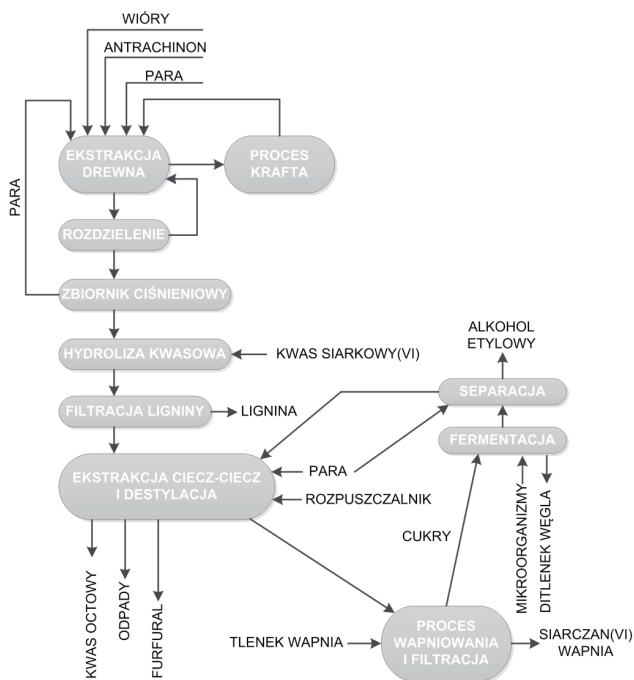
Inne badania prowadzone przez Gilli i współpracowników [59] mogą w znaczącym stopniu przyczynić się do uproszczenia procesu delignifikacji. Naukowcy w swoich badaniach, jako czynnik wybielający, wykorzystali ozon. Wykazano, że celuloza i hemiceluloza nie są utleniane w wyniku zastosowania ozonu, tak długo, jak na powierzchni włókien znajduje się lignina. Takie zjawisko jest możliwe ponieważ pierścienie aromatyczne wchodzące w skład struktury ligniny potrzebują znacznie niższej energii aktywacji podczas reakcji utleniania niż grupy hydroksylowe, będące podstawą budowy strukturalnej celulozy i hemicelulozy.

Oprócz dwóch głównych produktów otrzymywanych w metodzie krafta tj. celulozy i ligniny, w tymże procesie można otrzymać szereg innych związków organicznych m.in.: cukry, tłuszcze, alkohole wielowodorotlenowe itp. Zależy to w głównej mierze od użytej w procesie biomasy roślinnej. Jeśli wykorzystana zostanie biomasa z drzew iglastych z rodziny sosnowatych (łac. *Pinaceae Lindl.*), jednym z produktów będzie mazista substancja, która po zakwaszeniu wykorzystywana jest do produkcji oleju talowego, który jest źródłem kwasów tłuszczowych, żywic i innych substancji chemicznych. Te z kolei mogą zostać wykorzystane do produkcji gum, klejów, emulgatorów do asfaltu czy farb drukarskich [60].

W ostatnich latach ze względu na znaczny nacisk kładziony na ekologię i produkcję wykorzystującą surowce wtórne, w tym także makulaturę, fabryki produkujące papier z wykorzystaniem metody krafta zmuszone zostały do efektywnego zagospodarowania produktów ubocznych procesu, takich jak lignina czy hemiceluloza. W związku z tym faktem powstał pomysł, aby stworzyć tzw. „Zintegrowane Leśne Biorafinerie” (z ang. *Integrated Forest Biorafinery*), które mają działać na tej samej zasadzie, co konwencjonalne rafinerie, z tą różnicą, że zamiast paliw kopalnych, jako substraty będą wykorzystywały produkty odnawialne. W niniejszą ideę doskonale wpisuje się lignina, która obecna w czarnym ługu poprodukcyjnym, może zostać zagospodarowana, jako substrat do produkcji wielu związków aromatycznych (w tym fenoli) lub jako naturalny polimer do produkcji supramolekularnych materiałów organicznych. Podobnie hemiceluloza, z której po konwersji można otrzymać związki, takie jak: etanol, kwasy organiczne, furfural, ksylitol, polimery czy półprodukty chemiczne. Także inne „pozostałości drewniane” po procesie produkcyjnym mogą zostać zgazyfikowane, a otrzymany w ten sposób gaz syntezowy, może

znaleźć zastosowanie w produkcji paliw czy amoniaku [60]. Schemat procesu ekstrakcji hemicelulozy otrzymanej w procesie krafta oraz jej konwersji zaprezentowano na rys. 14. Warto zauważyć, iż główny produkt, jakim jest alkohol etylowy może zostać wykorzystany do produkcji biopaliw [61].

Reasumując, proces krafta, który wykorzystywany jest do produkcji masy papierniczej w większości fabryk na świecie, posiada szereg zalet, z których niewątpliwie największe znaczenie mają wydajność oraz ekonomika procesu. Należy jednak także zwrócić uwagę na wady, którymi się odznacza, a wśród nich duża ilość ścieków oraz substancji ubocznych. Zaawansowane badania prowadzone przez naukowców na całym świecie powoli, aczkolwiek skutecznie, niwelują skutki uboczne procesu, czyniąc go coraz bardziej przyjaznym dla środowiska naturalnego oraz efektywniejszym.



Rysunek 14. Idea procesu konwersji hemicelulozy otrzymanej w procesie krafta, na podstawie [61]

4.2. LIGNOSULFONIANY

Zaraz po procesie krafta, historycznie ważnym procesem wydzielania ligniny, choć obecnie znacznie mniej rozpowszechnionym, jest tradycyjny proces siarczynowy [62]. Metoda siarczynowa polega na reakcji ditlenku siarki z solą wodorosiarczynową (HSO_3^-), w skład której mogą wchodzić następujące kationy: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} lub NH_4^+ . W wyniku procesu roztwarzania, lignina tworzy z kwasem siarkowym(VI) kwasy lignosulfonowe, które następnie ulegają fragmentacji. Proces prowadzony jest w temperaturze 140-160 °C (pH=1,5-2,0). W celu uzyskania wysokiej czystości frakcji lignosulfonianów, należy przeprowadzić fermentację cukrów prostych, powstających jako produkt uboczny w procesie, do alkoholu etylowego [63, 64].

Lignosulfoniany otrzymuje się w procesie roztwarzania siarczynowego na skutek pęknięcia wiązań eterowych α -O-4 występujących w ligninie oraz dalszego sulfonowania w pozycji α – i/lub γ – na węglu C9, w łańcuchu bocznym [65]. Rodzaj użytej zasady będzie wpływać na możliwe rozwiązania procesowe pod względem systemów regeneracji chemikaliów, energii oraz zużycia wody. Współcześnie wykorzystanie stosunkowo taniej zasady wapniowej wyszło z użycia, ponieważ nie można odzyskać chemikaliów warzelnych. W Europie istnieje jeszcze jedna celulozownia (Francja), w której stosuje się zasadę amonową. Dominującym procesem siarczynowym w Europie jest jednak roztwarzanie siarczynowe prowadzące do otrzymania zasady magnezowej [66].

Chemizm procesu roztwarzania siarczynowego można przedstawić w następujący sposób [67]: w pierwszym etapie reakcji, pod wpływem jonów wodorowych, dochodzi do protonowania benzylowych wiązań eterowych, występujących w cząsteczce ligniny w wyniku czego tworzy się nietrwały produkt przejściowy. Utworzony związek zostaje wystawiony na ekspozycję nukleofilu HSO_3^- , w wyniku czego następuje odszczepienie grupy $\text{R}^2\text{-OH}$, z jednoczesnym przyłączeniem grupy sulfonowej. Jednakże niekiedy może dojść do reakcji desulfonowania cząsteczki lignosulfonianu, tym samym utworzony karbokation może zainicjować reakcję alkilowania Friedla-Craftsa w pierścieniu aromatycznym cząsteczki ligniny. Co więcej, w łańcuchu bocznym może nastąpić atak nukleofilowy HSO_3^- na grupę karbonylową, w wyniku czego może powstać kwas hydroksysulfonowy.

Lignosulfoniany otrzymywane metodą siarczynową zawierają ok. 6,5% wag. siarki (w postaci anionowych grup sulfonowych). Z kolei zawartość siarki w ligninie krafta wynosi ok. 1-2% wag. Pochodne ligniny mogą zawierać w swojej strukturze liczne zanieczyszczenia w postaci: cukrów, kwasów cukrowych, terpenów, lignanów czy jonów Na^+ lub Ca^{2+} . Ponadto, ze względu na niską wartość pK_a grup sulfonowych, lignosulfoniany bardzo dobrze rozpuszczają się

w wodzie. Ich masa cząsteczkowa jest znacznie większa, aniżeli ligniny krafta i wynosi odpowiednio od 10 000 do 40 000 u [68, 69].

Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej oraz wraz ze zmniejszeniem grup sulfonowych w cząsteczce lignosulfonianów, maleje ich rozpuszczalność w wodzie. Ponadto, pochodne ligniny rozpuszczają się zarówno w roztworach słabych zasad oraz słabych kwasów. Z kolei w środowisku silnie kwaśnym, w obecności kwasu siarkowego(VI) czy kwasu fosforowego(V), tworzą się wolne kwasy lignosulfonowe. Pochodne ligniny nie rozpuszczają się natomiast w takich rozpuszczalnikach organicznych jak: aceton czy octan etylu [70].

Badania nad lignosulfonianami występującymi w roztworze rozpoczęli w 1960 roku Rezanowich i Göring [71]. Autorzy zaproponowali, że molekuly lignosulfonianu występują w roztworze w postaci mikrożeli. Model ten został następnie opracowany przez Yean oraz jego współpracowników w 1964 roku [72], a także udoskonalony w następnych latach przez kolejnych naukowców: Göringa (1971) [73], Browinga (1975) [74] oraz Le Bella (1984) [75].

Z kolei badania prowadzone przez Myrvolda [65] dowodzą, że cząsteczka lignosulfonianu jest przypadkowo rozgałęzionym polielektrolitem. Podobny model został zaproponowany przez Pla i Roberta w 1984 roku [76]. Myrvold po raz pierwszy zastosował w swoich badaniach technikę z ang. *scaling lows*. W metodzie tej tak sterowano rozmiarami polimeru, przy jednoczesnym zachowaniu jego macierzystych właściwości, aby dowiedzieć się, w jaki sposób jego właściwości zależą od masy cząsteczkowej. W roztworze wodnym, lignosulfoniany tworzą zwiniętą strukturę o sferycznym kształcie z grupami sulfonowymi na ich powierzchni. Zachowanie polielektrolitu jest silnie uzależnione od stężenia soli w rozpuszczalniku (6).

$$LS^{n-} + xM^+ \leftrightarrow M_m^+ LS^{(n-m)-} + (x - m)M^+ \quad (6)$$

Równowaga międzyfazowa opisana równaniem (6) ukazuje, że wraz ze wzrostem stężenia kationu metalu (M^+), zmniejsza się liczba ładunków w cząsteczce lignosulfonianu (LS). Zatem na podstawie powyższych rozważań można przypuszczać, iż wraz ze zmniejszeniem ładunku w molekule lignosulfonianu, obniżeniu ulega stężenie polielektrolitu. Natomiast nagromadzony nadmiar kationów będzie powodował odpychanie pomiędzy sąsiadującymi ładunkami, co również w znaczny sposób wpłynie na zmniejszenie rozgałęzienia polielektrolitu. Rozgałęzienie molekuly lignosulfonianu wpływa na jego masę cząsteczkową, wskazując tym samym na to, iż molekula lignosulfonianu nie ma struktury mikrożelu [65]. W zależności od źródła oraz

wykorzystywanej technologii rozdzielania, właściwości fizykochemiczne pochodnych ligninowych mogą być bardzo różne, a tym samym zależą od jonu wchodzącego w skład soli wodorosiarczynowej [63, 64].

4.3. LIGNINA BRAUNSA

Pierwotnie lignina Braunsa powstała w oparciu o zastosowanie 95-proc. alkoholu etylowego bez użycia katalizatora. Wyróżniającą się właściwością tej ligniny, na tle innych lignin, jest jej dobra rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych (dioksanie, metanolu, etanolu oraz pirydynie). Posiada ona ponadto małą masę cząsteczkową, dużą ilość grup estrowych i znaczną zawartość grup fenylohydroksylowych. Wydajność reakcji jest bardzo mała (2-3%), jednak jej skład jest niezmienny po ekstrakcji z drewna, dlatego też jest określana mianem ligniny naturalnej [77]. Hiltunen i inni [78], prowadząc badania nad charakterystyką ligniny Braunsa, wyizolowanej ze świeżego oraz z wysuszonego drewna brzozy, wskazali na różnice dotyczące masy cząsteczkowej i koloru uzyskanego produktu. Masa cząsteczkowa oraz polidispersyjność związku otrzymanego z wysuszonego drewna była większa niż z niewysuszonego. Sucha mączka drzewna charakteryzowała się ponadto ciemniejszym kolorem, z naciskiem na odcienie żółci i czerwieni. Różnice w kolorach i masie cząsteczkowej pokazują bardzo istotny wpływ suszenia na jakość ligniny Braunsa [78].

4.4. LIGNINA BJÖRKMANA

Preparat ligninowy otrzymany przez Björkmana jest uważany za najbardziej zbliżony właściwościami do ligniny rodzimej. Produkt ten często bywa nazywany ligniną mączki drzewnej (z ang. *milled wood lignin*). W omawianej metodzie materiał roślinny ekstrahuje się wstępnie mieszaniną alkoholu metylowego i benzenu, a następnie suszy przez 3 tygodnie nad P_2O_5 . W dalszej fazie produkt mieli się w środowisku toluenu w specjalnym młynie wibracyjnym, po czym po zmieleniu mączkę oddziela się od toluenu, suszy i ekstrahuje dioksanem, zawierającym małą ilość wody. Następnie dioksan odparowuje się pod próżnią, a pozostałość rozpuszcza się w 90-proc. kwasie octowym i wytrąca się ligninę za pomocą wody. Osad oddziela się na wirówce i rozpuszcza w mieszaninie dichloroetanu i alkoholu etylowego. W kolejnym etapie taki roztwór odwirowuje się i ponownie wytrąca ligninę przez wlewanie roztworu cienkim strumieniem do naczynia z eterem, po czym finalny produkt suszy się. Preparat ligninowy przygotowany metodą zaproponowaną przez Björkmana zawiera 15% grup metoksyłowych oraz 10-11% grup hydroksylowych [79]. Główną zaletą tego

procesu jest zastosowanie mielenia jako wstępnej obróbki drewna, co pozwoliło na znaczne skrócenie czasu całego procesu oraz zwiększenie wydajności wyodrębnienia ligniny [63]. Wadą omawianej metody są niestety znaczne nakłady energetyczne mające na celu wytworzenie mączki drzewnej [80] oraz zastosowanie związków o działaniuancerogennym (benzen).

4.5. LIGNINA DIOKSANOWA

Lignina dioksanowa inaczej nazywana ligniną kwasowej hydrolizy dioksanu (z ang. *dioxane acidolysis lignin*) stanowi rodzaj materiału wyodrębnionego w wyniku obróbki surowców drzewnych przy użyciu dioksanu rozcieńczonego kwasem chlorowodorowym. Następnie roztwór odsącza się, a ligninę wytrąca z roztworu dioksanowego eterem. Otrzymaną „surową ligninę” oczyszcza się od węglowodorów przez kilkakrotną ekstrakcję wodą. Wadą tego procesu jest dość znaczna degradacja struktury ligniny poprzez wewnętrzną kondensację cząsteczki. Przygotowanie preparatu ligninowego tym sposobem cechuje się krótkim czasem trwania procesu i wysoką wydajnością. Frakcje ligniny, pozyskane w tej postaci, są odpowiednie do przeprowadzania na nich badań chemicznych i biotechnologicznych, jak również zawierają niski odsetek związanych polisacharydów [81].

4.6. LIGNINA KLASONA

Lignina Klasona jest jednym z najstarszych typów lignin. Została wyizolowana z mączki drzewnej za pomocą alkoholu benzylowego, a następnie potraktowana kwasem siarkowym(VI). Metodę tę często stosuje się do ilościowego oznaczania ligniny w surowcach roślinnych. Produkt otrzymany metodą zaproponowaną przez Klasona zawiera domieszki produktów rozkładu polisacharydów, a ponadto w czasie jego otrzymywania odszczepia się część grup metoksylowych. Klason jako pierwszy stworzył hipotezę o makrocząsteczkowej strukturze ligniny, która składa się z jednostek alkoholu koniferylowego, połączonych przez wiązania wodorowe [82, 83].

4.7. LIGNINA WILLSTÄTERA

Ligninę Willstättera otrzymuje się w sposób analogiczny do metody opracowanej przez Klasona, z tą różnicą, że w roli rozpuszczalnika celulozy stosuje się kwas chlorowodorowy. Materiał drzewny na wstępie traktuje się kwasem chlorowodorowym, a następnie lodem. Po upływie około 18 h masę reakcyjną rozcieńcza się wodą, po czym sączy pod próżnią. Pozostałość na urządzeniu filtracyjnym przemywa się rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym,

a następnie wodą. Otrzymany w ten sposób preparat ligninowy o barwie brunatnej jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalnikach organicznych i alkaliach, ponadto nie zawiera jonów chlorkowych. Wadą tej metody jest silna degradacja strukturalna ligniny w porównaniu do jej naturalnej formy oraz obecność około 1,3% popiołów w suchej masie [84].

4.8. LIGNINA MIEDZIOWA

Lignina miedziowa – w niniejszej metodzie otrzymywania ligniny materiał roślinny na wstępie traktuje się 5-proc. roztworem wodorotlenku sodu. W dalszej fazie procesu, w celu rozerwania wiązań ligniny z węglowodanami, produkt ogrzewa się w obecności 1-proc. kwasu siarkowego(VI), po czym odmywa się kwas, a pozostałość zadaje zimnym roztworem odczynnika Schweitzera (wodny roztwór wodorotlenku tetraaminomiedzi(II)) w celu rozpuszczenia celulozy. Finalnie ligninę oddziela się przez wirowanie, po czym przemywa się ją kolejno: odczynnikami Schweitzera, amoniakiem, kwasem octowym i wodą, aż do obojętnej reakcji. Otrzymana z wydajnością 16% lignina posiada barwę ciemnożółtą i zawiera 16% grup metoksyłowych [85, 86].

4.9. LIGNINA ENZYMU CELULITYCZNEGO

W niniejszej metodzie wydzielania biopolimeru otrzymuje się tzw. ligninę enzymu celulitycznego (z ang. *cellulolytic enzyme lignin*), w której celuloza zostaje zdegradowana przy użyciu celulazy. Główną wadą procesu jest żmudny przebieg izolacji ligniny oraz duża ilość ścieków. Z kolei zaletą jest wysoka wydajność procesu sięgająca 25% oraz mała degradacja struktury macierzystej ligniny. Średnia masa cząsteczkowa preparatu ligninowego wyizolowanego tą metodą mieści się w zakresie od 15 000 do 20 000 u [87, 88].

5. ZASTOSOWANIE LIGNINY

Lignina stanowi około 30% wszystkich niekopalnych zasobów organicznego węgla na Ziemi. W porównaniu z innymi składnikami drewna (celulozą i hemicelulozą), jest ona o wiele bardziej złożonym polimerem. Przez długi czas była uznawana za substancję o niskiej jakości i zapewniającą niewielką wartość dodaną [89].

Według danych analitycznych z Frost & Sullivan [89] w 2010 roku sam przemysł celulozowo-papierniczy wytworzył około 50 mln ton ekstrahowanej ligniny, lecz zaledwie 2% tej ilości (1 mln ton) zostało wykorzystane komercyjnie do wytwarzania produktów o niskiej wartości, takich jak środki dyspergujące lub wiążące, reszta natomiast została spalona jako niskowartościowe paliwo.

Dzisiaj rynek ligniny wart jest około 300 mln dolarów.

Nowe, rozwijające się technologie umożliwiają obecnie pozyskiwanie ligniny o dużej czystości, która może zostać przetworzona w celu uzyskania rozmaitych wysokowartościowych substancji chemicznych i produktów, m.in.: BTX (benzen, toluen, ksylen), fenolu, waniliny czy włókien węglowych [90].

Pierwsze praktyczne zastosowanie ligniny jest datowane na połowę XIX wieku, kiedy to pochodne ligniny – lignosulfoniany – zostały wykorzystane jako dodatki do barwników oraz w celu garbowania skór [91]. Ponadto lignosulfoniany znajdują wiele innych zastosowań m.in. jako modyfikatory w roztworach wodnych i żelach. Są one używane jako stabilizatory roztworów koloidalnych, środki dyspergujące, detergenty przemysłowe [68], techniczne środki powierzchniowo czynne [92], kleje [93], emulsje wiertnicze [94] i dodatki do cementu [95]. Zdecydowanie największe wykorzystanie znalazły jako dyspergatory ułatwiające deflokulację oraz poprawiające homogeniczność cząstek cementu w betonie (około 50% światowego wykorzystania) [95]. Dodatek lignosulfonianu do mieszanek betonowych poprawia ich obrabialność, zmniejsza ilość związanej wody oraz poprawia właściwości mechaniczne produktów [95, 96].

Lignosulfoniany znalazły zastosowanie jako środki plastyfikujące dodawane do zaczynów cementu [68]. Domieszki uplastyczniające stanowią głównie substancje organiczne. Ich działanie polega na dyspergowaniu ziaren cementu w zaczynie, zwiększając tym samym jego płynność. Materiały uplastyczniające dodaje się do wody zarobowej w ilości 0,2-0,5% w stosunku do masy cementu [97, 98]. Jednym z powszechnie stosowanych reduktorów wody są sulfonowe związki kondensacyjne naftaleno–formaldehadowe (SNF). Materiały te wykazują wysoki stopień zdyspergowania w zaczynie cementowym, zmniejszając jednocześnie zapotrzebowanie na wodę o ok. 20%. Jednakże ze względu na stosunkowo wysokie koszty ich wytwarzania oraz możliwość nieprzereagowania toksycznych monomerów (naftalen), poszukuje się alternatywnych materiałów, które mogą być wykorzystywane jako dodatki opóźniające czas wiązania zaczynów cementowych [68]. Jak się okazało, doskonałą alternatywę dla drogich materiałów polimerowych mogą stanowić sole kwasów lignosulfonowych. Sulfonowe grupy funkcyjne o bardzo silnie wydłużonych łańcuchach i właściwościach hydrofilowych, powodują jednoimienne naładowanie cząstek cementu oraz ich wzajemne odpychanie, co powoduje zwiększony efekt dyspergujący cementu w wodzie oraz zapobiega procesom sedymentacji i zwiększa płynność zaczynu [99].

Ouyang wraz ze współpracownikami [68] zbadali właściwości fizykochemiczne lignosulfonianu wapnia o różnych ciężarach cząsteczkowych,

które posiadają potencjalne zastosowanie jako domieszki uplastyczniające. Na podstawie przeprowadzonych badań okazało się, iż wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej lignosulfonianu, wzrasta również aktywność powierzchniowa cząstek cementu.

Z kolei Matsushita i inni [100] prowadził badania nad zastosowaniem lignosulfonianów jako dodatków do zaczynu gipsowego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zmodyfikowane lignosulfoniany posiadały od 30 do 70% wyższą dyspergowalność do zaczynu gipsowego aniżeli komercyjna lignina. Ocena właściwości zaczynu gipsowego z dodatkiem poszczególnych lignosulfonianów pozwala wysnuć wniosek, iż wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej produktów oraz wzrostem udziału grup sulfonowych zwiększa się zdolność dyspersji finalnych materiałów.

Ciągły postęp technologiczny sprawia, że w świecie nauki pojawia się wiele coraz to nowszych rozwiązań, które wykorzystują ligninę oraz jej pochodne. Lignina, odpowiednio modyfikowana, jest materiałem aktywnym polarograficznie [101], z możliwością podlegania różnym reakcjom elektrochemicznym, zarówno podczas utleniania jak i redukcji [102], i w związku z tym znajduje w ostatnich latach ciekawe zastosowania w elektrochemii.

Jednym z nich była próba stworzenia elektrody, a konkretnie katody, taniej i w pełni przyjaznej środowisku, opracowanej przez Milczarka i Inganäsa [103]. Naukowcy otrzymali specjalny kompozyt zawierający ligninę. Jednakże przytoczony biopolimer nie przewodzi prądu elektrycznego, dlatego trzeba było dobrać drugi składnik, tak by zgromadzoną energię można było wykorzystać. Tę właśnie funkcję spełnia w kompozycie polipirol, będący związkiem organicznym, który łatwo i tanio można wyprodukować z ropy naftowej albo produktów roślinnych. Obie substancje tworzą cienką na pół mikrona warstwę, która stanowi katodę ekologicznego akumulatora. Obecnie trwają badania nad stworzeniem drugiej elektrody, mianowicie anody. Cenne właściwości ligniny oraz jej specyficzna budowa strukturalna już wcześniej została wykorzystana przez Milczarka do budowy sensorów i czujników elektrochemicznych, o których pisał we wcześniejszych publikacjach [104-107]. Prace wykorzystujące materiał na bazie ligniny w tworzeniu nowatorskiej i taniej baterii przedstawił także Gnedenkow wraz z zespołem [108-110].

Lignina jako aromatyczny biopolimer jest potencjalnym substytutem polimerów pozyskiwanych z ropy naftowej, ze względu na porównywalne lub ulepszone parametry fizykochemiczne oraz niższy koszt produkcji. Obecność licznych grup hydroksylowych w pierścieniach aromatycznych sprawia, że

jest wykorzystywana jako surowiec wyjściowy do syntezy szerokiej grupy polimerów (m.in. polieterów, poliestrów, polietylenu, poliuretanów) [111]. Lignina charakteryzuje się małą gęstością, wysoką odpornością na ścieranie i może konkurować z nieorganicznymi napełniaczami matryc polimerowych, tworząc biodegradowalne tworzywa polimerowe [112]. Jednym ze sposobów otrzymywania poliuretanów jest reakcja ligniny, polioli tj. glikol polietylenowy lub polipropylenowy, metylenodifenyl-4,4'-diizocyjanianu oraz plastyfikatora [113].

W innych badaniach naukowcy chcąc uzyskać tworzywo polilaktydowe o jak najlepszych właściwościach uniepalniających poddali ligninę wstępnej modyfikacji za pomocą mocznika (reakcja Mannicha [114]), a następnie połączyli z fosforanem amonu. Tak zmodyfikowany biopolimer połączyli z kwasem polilaktydowym. Kombinacja polimerów i $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ wykazała zwiększoną odporność na działanie ognia, w odniesieniu do czystego kwasu polilaktydowego oraz ligniny [115].

Doniesienia literaturowe wskazują także na możliwość zastosowania materiałów lignocelulozowych, w tym również czystej ligniny, jako napełniacza w szerokiej grupie polimerów, zarówno w silnie polarnych (poli(tereftalan etylenu) – PET, tlenek polietylenu – PEO) [116, 117], jak i hydrofobowych (polipropylen – PP) [118-120] matrycach polimerowych. Badania prowadzono także z poli(chlorkiem winylu) [121, 122].

Omawiany biopolimer może także stanowić jeden z potencjalnych, tanich oraz łatwo dostępnych biosorbentów jonów metali szkodliwych dla środowiska [123-127]. Jako sorbent, lignina może być pozyskiwana głównie jako odpad z przemysłu papierniczego i poddawana modyfikacji chemicznej zwiększającej ilość grup funkcyjnych [128, 129]. Pomimo jej relatywnie słabych właściwości struktury porowatej m.in. niskiej powierzchni właściwej BET (1-5 m²/g), stała się przedmiotem wielu badań ze względu na występujące na jej powierzchni różnorodne grupy funkcyjne m.in. hydroksylowe, karboksylowe, fenolowe, eterowe, karbonylowe oraz ketonowe. Mechanizm adsorpcji jonów metali szkodliwych dla środowiska na powierzchni ligniny opiera się na reakcji właśnie tychże grup funkcyjnych. Grupy te mają zdolność do wiązania jonów metali szkodliwych dla środowiska poprzez oddawanie pary elektronowej i tworzenia w ten sposób kompleksów w roztworze lub nowych wiązań chemicznych z adsorbentem [130].

W literaturze odnotowano ponadto, że lignina posiada wielofunkcyjne właściwości barierowe, chroniące przed szkodliwym promieniowaniem UV, oraz właściwości antybakteryjne. Stwierdzono, że lignina naniesiona na tkaninę lnianą z powodzeniem może znaleźć zastosowanie jako dodatek w produkcji

odzieży chroniącej przed szkodliwymi skutkami silnego promieniowania słonecznego. Dodatkową zaletą opracowanego produktu jest fakt, że lignina, jako naturalny polimer nie wpływa na pogorszenie właściwości higienicznych odzieży [131].

Potencjalnie można także zastosować ligninę jako antyoksydant. Badania przeprowadzone przez Vinardella i zespół [132] wskazały, że różne ligniny posiadają odmienne właściwości blokujące działanie generatorów wolnych rodników. Test został przeprowadzony na próbkach krwi poddanych działaniu roztworu 2,2'-azobis(2-amidynopropanu) (AAPH) – związku generującego wolne rodniki i powodującego hemolizę – i różnej zawartości badanych lignin. Roztwór zawierający ligninę z bagassy (wytłoków trzciny cukrowej) hamował działanie AAPH przy najmniejszym stężeniu, posiadał zatem najlepsze właściwości przeciwutleniające. Najmniej efektywne w przypadku tego układu okazało się użycie lignosulfonianów, których właściwości antyoksydacyjne okazały się kilkakrotnie słabsze, niż ligniny z bagassy [132].

Przyszłościowe może okazać się wykorzystanie ligniny w przemyśle farmaceutycznym oraz medycynie. Jak wykazały badania, obecność jej struktur zaburza wzrost niektórych bakterii. Przykładowo, kontakt kolonii *Escherichia coli* z ligniną wyekstrahowaną z otrąb ryżowych spowodował zmniejszenie optycznej gęstości bakterii (OD_{600}) o ponad połowę, jednak w przypadku większości innych mikrobów modelowych uzyskano rezultaty słabsze, bądź obserwowano wzrost liczebności bakterii [133]. Należy jednak pamiętać, że zastosowania produktów wszelkiej maści w medycynie i farmacji wymaga badań potwierdzających bezpieczeństwo oraz brak toksycznego działania na organizm ludzki, co jeszcze na ten czas nie zostało przeprowadzone.

W innych badaniach wskazano na możliwości wykorzystania ligniny w budownictwie. Kubik i Kucharczyk [134] wykonali badania dotyczące odsalania powierzchni polichromii z wykorzystaniem okładów z wilgotnej ligniny, często stosowanych w konserwacji obiektów zabytkowych. Z przeprowadzonych doświadczeń jednoznacznie wynika, iż prędkość wysychania samej ceramiki w stosunku do ceramiki z okładami z ligniny jest większa. Jest to wywołane łatwiejszym odparowaniem wilgoci z powierzchni okładów niż z cegły. Zastosowana w przeprowadzonych badaniach metoda odsalania pozwala na częściowe oczyszczenie ceramiki budowlanej, powodując między innymi pozbycie się wykwitów solnych na próbkach po całkowitym ich wysuszeniu [134].

Dynamicznie rozwijające się technologie wytwarzania funkcjonalnych i zaawansowanych materiałów kładą nacisk w ostatnich latach na otrzymywanie produktów o konkretnych i unikatowych właściwościach, wpisując się tym

samym w zasady tzw. zielonej chemii. Szczególne znaczenie nabiera wytwarzanie materiałów hybrydowych z dodatkiem polimerów pochodzenia naturalnego, do których zalicza się ligninę oraz jej pochodne.

Innym ciekawym nurtem badań są próby pozyskiwania produktów bazujących na ligninie oraz krzemionce. Zaproponowano w tym kontekście dwie metody otrzymywania takich układów: chemiczną oraz mechanochemiczną. W ramach prowadzonych badań uzyskane materiały wnikliwie przebadano określając ich najważniejsze właściwości fizykochemiczne, dyspersyjno-morfologiczne oraz użytkowe. W publikowanych pracach skupiono się przede wszystkim na określeniu efektywności w sposobie połączenia dwóch wykorzystanych prekursorów. Dzięki wykorzystaniu dostępnych technik i metod badawczych dowiedziono chemicznego charakteru łączenia pomiędzy krzemionką a ligniną, co szczegółowo opisano w pracach [135, 136]. Ponadto liczne badania potwierdziły szerokie spektrum zastosowania wytworzonych materiałów hybrydowych w różnych dziedzinach, w tym m.in. w elektrochemii [136, 137], jako napełniacze polimerów [138-141] oraz potencjalne sorbenty jonów metali szkodliwych dla środowiska [142, 143]. Podjęto także próbę wytworzenia kompozytów lignina–krzemionka modyfikowanych nanocząstkami srebra, które odznaczały się aktywnością antybakteryjną [144]. Nanocząstki srebra mają silniejsze właściwości antybakteryjne od srebra w klasycznej formie i obecnie cały czas są jednym z najbardziej obiecujących produktów do zastosowań medycznych. Przeprowadzone badania aktywności antybakteryjnej potwierdziły, że materiały bez dodatku nanosrebra nie wykazują właściwości przeciwdrobnoustrojowych wobec testowanych szczepów bakterii, z kolei analizowane kompozyty SiO_2 –lignina–nanoAg już takie właściwości posiadały. Najlepszą zdolność antybakteryjną uzyskano przeciwko *Pseudomonas aeruginosa*. Analiza wyników nie wykazała różnic w aktywności antybakteryjnej między bakteriami Gram-dodatnimi, a Gram-ujemnymi dla analizowanych materiałów [144].

W literaturze odnaleźć można także prace dotyczące układów złożonych z nanometalu szlachetnego (Ag lub Au) oraz krzemionki otrzymanej zmodyfikowaną metodą Stöbera [145, 146]. Do syntezy takich nanokompozytów wykorzystano koloidy metali szlachetnych, pozyskane nowatorską metodą z użyciem lignosulfonianu sodu. Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że redukcja jonów metali szlachetnych w środowisku wodno-organicznym z użyciem lignosulfonianu sodu w obecności modyfikowanej powierzchniowo krzemionki daje odpowiednie struktury metaliczne unieruchomione na powierzchni materiału tlenkowego. Wytworzone kompozyty z udziałem srebra oraz złota mogą mieć zastosowanie m.in. w procesie katalitycznej redukcji

barwników syntetycznych, w sensoryce oraz w badaniach techniką spektroskopii ramanowskiej ze wzmocnieniem powierzchniowym (SERS).

W celu poprawy społecznego odbioru związanego z szeroko rozumianym pojęciem technologii chemicznej koniecznym staje się propagowanie rzeczywistej dbałości o środowisko naturalne, między innymi przez zagospodarowanie produktów odpadowych i rozwijanie niskoodpadowych oraz „zielonych” technologii przemysłowych. W tym kontekście ważnym staje się opracowywanie nowatorskich, relatywnie tanich materiałów hybrydowych w oparciu o produkty pochodzenia naturalnego, często stanowiące odpad z różnych sektorów gospodarki. Jednym z takich materiałów, jak wykazano powyżej, jest lignina i jej pochodne, stanowiąca główny odpad w przemyśle celulozowo-papierniczym. To skłoniło do zwrócenia szczególnej uwagi na ten produkt, który jednocześnie jest szeroko rozpowszechniony w środowisku naturalnym. Ponadto wiele cennych właściwości fizykochemicznych oraz użytkowych, którymi charakteryzuje się lignina, a dodatkowo jej ciekawa i zróżnicowana struktura chemiczna powodują, że znajduje ona liczne, praktyczne zastosowania w wielu dziedzinach nauki i gałęziach przemysłu. Zgodnie z wieloma hipotezami stawianymi przez naukowców zajmujących się bezpośrednio badaniami nad ligniną wnioskuje się, że rozwój prac nad tym związkiem będzie w niedalekiej przyszłości nasilony, co z pewnością przyczyni się do cennych i innowacyjnych rozwiązań w zakresie nowoczesnych oraz nisko – i/lub bezodpadowych technologii.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2014/15/B/ST8/02321.

LITERATURA

1. Kalia S., Kaith B.S., Kaur I., Cellulose fibers: Bio – and nano-polymer composites, Springer, Berlin, 2011.
2. Plomion Ch., Leprovost G., Stokes A., Wood formation in trees, Plant Physiology, 127 (2001) 1513-1523.
3. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, Angewandte Chemie, 44 (2005) 3358-3393.
4. Loow Y., Wu T., Tan K., Lim Y., Siow L., Jahim J., Mohammad A., Teoh W., Recent advances in the application of inorganic salt pretreatment for transforming lignocellulosic biomass into reducing sugars, Journal of

- Agricultural and Food Chemistry, 63 (2015) 8349-8363.
- Clark J., Deswarte F., Rouilly A., Vaca-Garcia C., Introduction to chemicals from biomass: 6. Bio-based materials, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.
 - Ragauskas A.J., Beckham G.T., Biddy M.J., Chandra R., Chen F., Davis M.F., Davison B.H., Dixon R.A., Gilna P., Keller M., Langan P., Naskar A.K., Saddler J.N., Tschaplinski T.J., Tuskan G.A., Wyman Ch.E., Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery, *Science*, 344 (2014) 1246843 (1-10).
 - Mosier N., Wyman Ch., Dale B., Elander R., Lee Y., Holtzapple M., Ladisch M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 673-686.
 - Chen L., Chen R., Fu S., FeCl_3 pretreatment of three lignocellulosic biomass for ethanol production, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 1794-1800.
 - Zhang W., Barone J.R., Renneckar S., Biomass fractionation after denaturing cell walls by glycerol thermal processing, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 413-420.
 - Froschauer C., Hummel M., Iakovlev M., Roselli A., Schottenberger H., Sixta H., Separation of hemicellulose and cellulose from wood pulp by means of ionic/cosolvent systems, *Biomacromolecules*, 14 (2013) 1741-1750.
 - Castro M.C., Rodriguez H., Arce A., Soto A., Mixtures of ethanol and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate for the fractionated solubility of biopolymers of lignocellulosic biomass, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 11850-11861.
 - Kar N., Liu H., Edgar K.J., Synthesis of cellulose adipate derivatives, *Biomacromolecules*, 12 (2011) 1106-1115.
 - Zhang J., Chen W., Feng Y., Wu J., Yu J., He J., Zhang J., Homogeneous estrification of cellulose in room temperature ionic liquids, *Polymer International*, 64 (2015) 963-970.
 - Zhang C., Zhang R.Z., Ma Y.Q., Guan W.B., Wu X.L., Liu X., Li H., Du Y.L., Pan C.P., Preparation of cellulose/graphene composite and its applications for triazine pesticides adsorption from water, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 396-405.
 - Huang H., Liu C., Zhang L., Zhong G., Li Z., Simultaneous reinforcement and toughening of carbon nanotube/cellulose conductive nanocomposite films by interfacial hydrogen bonding, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2015) 317-324.

16. Lv F., Wang Ch., Zhu P., Zhang Ch., Characterization of chitosan microparticles reinforced cellulose biocomposite sponges regenerated from ionic liquid, *Cellulose*, 21 (2014) 4405-4418.
17. Ebringerova A., Hromadkova Z., Heinze T., Hemicellulose, in: *Polysaccharides I*, Ed. Heinze T., Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 2005.
18. https://www.mos.gov.pl/fileadmin/introduction/images/Wytyczne_dla_branzy_celulozowo-papierniczej.pdf (dostęp 10.03.2016).
19. <http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2015/Key%20Statistics%202014%20FINAL.pdf> (dostęp: 10.03.2016).
20. <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/przemysl-budownictwo-srodko-trwale/przemysl/produkcja-wyrobow-przemyslowych-w-2014-r-,3,12.html> (dostęp: 10.03.2016).
21. Biermann Ch.J., *Handbook of pulping and papermaking*, Academic Press, London, 1996.
22. Rance H.F., *Handbook of paper science: The science and technology of papermaking, paper properties and paper usage*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
23. Holik H., *Handbook of paper and board*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
24. Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F., The treatment of pulp and paper mill effluent: A review, *Bioresource Technology*, 77 (2001) 275-286.
25. Pokhrel D., Viraraghavan T., Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review, *Science of the Total Environment*, 333 (2004) 37-58.
26. Ali M., Sreekrishnan T.R., Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review, *Advances in Environmental Research*, 5 (2001) 175-196.
27. Chunxu D., Song D., Patterson T., Ragauskas A., Deng Y., Energy saving in papermaking through filler addition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 8430-8435.
28. https://www.mos.gov.pl/fileadmin/introduction/images/02_BAT_w_przemysle_celulozowo-papierniczym.pdf (dostęp: 10.03.2016).
29. https://www.mos.gov.pl/fileadmin/introduction/images/07_BAT_w_przemysle_celulozowo-papierniczym.pdf (dostęp: 10.03.2016).
30. Shen J., Song Z., Qian X., Ni Y., A review on use of fillers in cellulosic paper for functional applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 661-666.

31. Hung X., Sun Z., Qian X., Li J., Shen J., Starch/sodium oleate/calcium chloride modified filler for papermaking: Impact of filler modification process conditions and retention systems as evaluated by filler bondability factor in combination with other parameters, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 6426-6432.
32. Song S., Zhang M., He Z., Li J., Ni Y., Investigation on a novel fly ash based calcium silicate filler: Effect of particle size on paper properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 16377-16384.
33. Cao S., Song D., Deng Y., Ragauskas A., Preparation of starch – fatty acid modified clay and its application in packaging papers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (2011) 5628-5633.
34. Li Z., Ge Y., Antioxidant activities of lignin extracted from sugarcane bagasse via different chemical procedures, *International Journal of Biological Macromolecules*, 51 (2012) 1116-1120.
35. Cox B.J., Ekerdt J.G., Pretreatment of yellow pine in an acidic ionic liquid: Extraction of hemicellulose and lignin to facilitate enzymatic digestion, *Bioresource Technology*, 134 (2013) 59-65.
36. El Mansouri N.E., Vilaseca F., Salvado J., Structural changes in organosolv lignin during its reaction in an alkaline medium, *Journal of Applied Polymer Science*, 126 (2012) 214-221.
37. Antonsson S., Henriksson G., Johansson M., Lindström M.E., Low Mw-lignin fractions together with vegetable oils as available oligomers for novel paper-coating applications as hydrophobic barrier, *Industrial Crops and Products*, 27 (2008) 98-103.
38. Zhou S., Liu S., Wang B., Xu F., Sun R., Microwave-enhanced extraction of lignin from birch in formic acid: Structural characterization and antioxidant activity study, *Process Biochemistry*, 47 (2012) 1799-1806.
39. Hu T.Q., *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, Springer, New York, 2002.
40. Hofrichter M., Steinbüchel A., *Biopolymers. Vol. 1. Lignin, Humic Substances and Coal*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
41. Vishtal A., Kraslawski A., Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioResources*, 6 (2011) 3547-3568.
42. Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G., *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Walter de Gruyter, Berlin, 2009.
43. Lucia L.A., Rojas O.J., *The Nanoscience and Technology of Renewable Biomaterials*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.

44. Michniewicz M., Janiga M., *Technologia NovaCell – wytwarzanie masy celulozowej metodą beziarkową. Sprawozdanie z pracy: Analiza stanu techniki w zakresie najlepszych dostępnych technik dla branży celulozowo–papierniczej*, Łódź, 2010.
45. Araújo J.D.P., *Production of vanillin from lignin present in the Kraft black liquor of the pulp and paper industry*, University of Porto, Porto, 2008.
46. Tejado A., Pena C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I., *Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol–formaldehyde resin synthesis*. *Bioresource Technology*, 98 (2007) 1655-1663.
47. Pinkert A., Goeke D.F., Marsh K.N., Pang S., *Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose: Investigations on the use of food additive-derived ionic liquids*, *Green Chemistry*, 13 (2011) 3124-3136.
48. Faustino H., Gil N., Baptista C., Duarte A.P., *Antioxidant activity of lignin phenolic compounds extracted from Kraft and sulphite black liquors*, *Molecules*, 15 (2010) 9308-9322.
49. Chakar F.S., Ragauskas A.J., *Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry*, *Industrial Crops and Products*, 20 (2004) 131-141.
50. Wallberg O., Linde M., Jönsson A.M., *Extraction of lignin and hemicelluloses from kraft black liquor*, *Desalination*, 199 (2006) 413-414.
51. Santos R.B., Capanema E.A., Balakshin M.Y., Chang H.M., Jameel H., *Effect of hardwoods characteristics on kraft pulping process: Emphasis on lignin structure*, *BioResources*, 6 (2011) 3623-3637.
52. Dąbrowski J., Michniewicz M., Żubrzak M., Kiszczak B., *Dokument referencyjny dla najlepszych dostępnych technik w przemyśle celulozowo–papierniczym*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, 2004.
53. Öhman F., *Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor*, Chalmers University of Technology, Gothenburg, 2006.
54. Jönsson A.S., Wallberg O., *Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration*, *Desalination*, 237 (2009) 254-267.
55. Crocker M., *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, Royal Society of Chemistry Publishing, London, 2010.
56. Kovacs T.G., Martel P.H., O'Connor B.I., Parrott J.L., McMaster M.E., van der Kraak G.J., Maclatchy D.L., van den Heuvel M.R., Hewitt L.M.,

- Kraft mill effluent survey: Progress toward best management practices for reducing effects on fish reproduction, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (2011) 1421-1429.
57. Tutus A., Ates S., Deniz I., Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods, *African Journal of Biotechnology*, 11 (2010) 1648-1654.
 58. Baxi P.B., Pandit A.B., Using cavitation for delignification of wood, *Bioresource Technology*, 110 (2012) 697-700.
 59. Gilli E., Schmied F., Diebald S., Horvath A.T., Teichert C., Schennach R., Analysis of lignin precipitates on ozone treated kraft pulp by FTIR and AFM, *Cellulose*, 19 (2012) 249-256.
 60. Marinova M., Mateos-Espejel E., Paris J., From kraft mill to forest biorefinery: An energy and water perspective. II. Case study, *Cellulose Chemistry and Technology*, 44 (2010) 21-26.
 61. Marinova M., Mateos-Espejel E., Jemaa N., Paris J., Addressing the increased energy demand of a Kraft mill biorefinery: The hemicellulose extraction case, *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 1269-1275.
 62. Kocemba P., Rękorajska A., Możliwości wykorzystania ligniny technicznej do produkcji biomateriałów, *Wiedza Techniczna*, 4 (2012) 4-16.
 63. Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Itavaara M., Biodegradation of lignin in a compost environment: A review, *Bioresource Technology*, 72 (2000) 169-183.
 64. Suhas, Carrott P.J.M., Ribeiro Carrott M.M.L., Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2301-2312.
 65. Myrvold B.O., A new model for the structure of lignosulphonates Part 1. Behaviour in dilute solutions, *Industrial Crops and Products*, 27 (2008) 214-219.
 66. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, Institute for Prospective Technological Studies, Seville, 2001.
 67. Bjorsvik H.R., Liguori L., Organic processes to pharmaceutical chemicals based on fine chemicals from lignosulfonates, *Organic Process Research and Development*, 6 (2002) 279-290.
 68. Ouyang X., Qiu X., Chen P., Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate – a potentially useful water reducer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 282-283

- (2006) 489-497.
69. Brudin S., Schoenmakers P., Analytical methodology for sulfonated lignins, *Journal of Separation Science*, 33 (2010) 439-452.
 70. Pearl I.A., *The chemistry of lignin*, Marcel Dekker, New York, 1967.
 71. Rezanowich A., Goring D.A.I., Polyelectrolyte expansion of a lignin sulfonate microgel, *Journal of Colloid Science*, 15 (1960) 452-471.
 72. Yean W.Q., Rezanowich A., Goring D.A.I., The molecular weight and configuration of sodium lignin sulphonate from spruce wood, *Chimie et Biochimie de la Lignine, de la Cellulose et de Hémicelluloses. Actes du Symposium International de Grenoble 1* (1964) 327-343.
 73. Sarkanen K.V., Ludwig C.H. *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, John Wiley & Sons, New York, 1971.
 74. Browning W.C., The lignosulfonate challenge, *Journal of Applied Polymer Science*, 28 (1975) 109-124.
 75. Le Bell J.C., The relation between the structure of lignosulphonates and their effect as stabilizers for latex particulate dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 9 (1984) 237-251.
 76. Pla F., Robert A., 'Etude des lignines d'extracton par G.P.C. viscosimétrie et ultracentrifugation: Détermination du degré de ramification, *Holzforschung – International Journal of the Biology, Chemistry, Physics, and Technology of Wood*, 38 (1984) 37-42.
 77. Brauns F.E., Native lignin I. Its isolation and methylation, *Journal of the American Chemical Society*, 61 (1939) 2120-2127.
 78. Hiltunen E., Alvila L., Pakkanen T.T., Characterization of Brauns lignin from fresh and vacuum-dried birch (*Betula pendula*) wood, *Wood Science and Technology*, 40 (2006) 575-584.
 79. Björkman A., Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents, *Sven Papperstidn*, 59 (1956) 477-485.
 80. Crestini C., Melone F., Sette M., Saladino R., Milled wood lignin: A linear oligomer, *Biomacromolecules*, 12 (2011) 3928-3935.
 81. Monties B., Preparation of dioxane lignin fractions by acidolysis, *Methods in Enzymology*, 161 (1988) 31-35.
 82. Klason P., Über lignin und lignin-reaktionen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 53 (1920) 706-711.
 83. Jung H.G., Mertens D.R., Payne A.J., Correlation of acid detergent lignin and Klason lignin with digestibility of forage dry matter and neutral detergent fiber, *Journal of Dairy Science*, 80 (1997) 1622-1628.
 84. Phillips M., Goss M.J., The hydrolysis of lignin with 12% hydrochloric

- acid, *Journal of the American Chemical Society*, 54 (1932) 3374-3377.
85. Freudenberg K., Zocher H., Dürr W., Weitere versuche mit lignin (11. Mitteilung über lignin und cellulose), *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 62 (1929) 1814-1823.
 86. Freudenberg K., Müller H.Fr., Quecksilber und jod enthaltende derivate des fichtenlignins, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 71 (1938) 2500-2504.
 87. Lange H., Decina S., Crestini C., Oxidative upgrade of lignin – recent routes reviewed, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 1151-1173.
 88. Zhang A., Lu F., Sun R.C., Ralph J., Isolation of cellulolytic enzyme lignin from wood preswollen/dissolved in dimethyl sulfoxide/N-methylimidazole, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 58 (2010) 3446-3450.
 89. Smolarski N., High-value Opportunities for Lignin, Frost & Sullivan Report, PR Newswire, London, data publikacji: 27.11.2012.
 90. Higson A., Smith C., Renewable Chemicals Factsheet: Lignin, NNFCC Report, Natural Polymers, London, data publikacji: 22.12.2011.
 91. Run-Cang S., *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 2010.
 92. Telysheva G., Dizhbite T., Paegle E., Shapatin A., Demidov I., Surface-active properties of hydrophobized derivatives of lignosulfonates: Effect of structure of organosilicon modifier, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1013-1020.
 93. Alonso M.V., Oliet M., Rodriguez F., Astarloa G., Echeverria J.M., Use of a methylolated softwood ammonium lignosulfonate as partial substitute of phenol in resol resins manufacture, *Journal of Applied Polymer Science*, 94 (2004) 643-650.
 94. Chiwetelu C.I., Hornof V., Neale G.H., George A.E., Use of mixed surfactants to improve the transient interfacial tension behavior of heavy oil/alkaline systems, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72 (1994) 534-540.
 95. Ansari A., Pawlik M., Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part I. Adsorption studies, *Minerals Engineering*, 20 (2007) 600-608.
 96. Gargulak J.D., Lebo S.E., Commercial use of lignin-based materials, *ACS Symposium Series*, 742 (2000) 304-320.
 97. Łukowski P., *Domieszki do betonu*, *Inżynier budownictwa*, 2 (2007) 64-66.
 98. Norma: PN-EN 934-2:2009 (Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu)

- Część 2: Domieszki do betonu – Definicje, wymagania, zgodność, znakowanie i etykietowanie.
99. Stryczek S., Wiśniowski R., Kumała B., Wpływ superplastyfikatora na parametry technologiczne zaczynów uszczelniających sporządzonych na osnowie cementów portlandzko-popiołowych, *Wiertnictwo, Nafta, Gaz*, 25 (2008) 717-731.
 100. Matsushita Y., Yasuda S., Preparation and evaluation of lignosulfonates as a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 465-470.
 101. Evstigneyev E., Shevchenko S., Mayorova H., Platonow A., Polarographically active structural fragments of lignin. II. Dimeric model compounds and lignins, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24 (2004) 263-278.
 102. Lund H., Baizer M.M., *Organic Electrochemistry. An introduction and Guide*, Marcel Dekker, New York, 1991.
 103. Milczarek G., Inganäs O., Renewable cathode materials from biopolymer/conjugated polymer interpenetrating networks, *Science*, 335 (2012) 1468-1471.
 104. Milczarek G., Preparation and characterization of a lignin modified electrode, *Electroanalysis*, 19 (2007) 1411-1414.
 105. Milczarek G., Preparation, characterization and electrocatalytic properties of an iodine/lignin modified gold electrode, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 3199-3205.
 106. Milczarek G., Lignosulfonate-modified electrodes: Electrochemical properties and electrocatalysis of NADH oxidation, *Langmuir*, 25 (2009) 10345-10353.
 107. Milczarek G., Rębiś T., Synthesis and electroanalytical performance of a composite material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with lignosulfonate, *International Journal of Electrochemistry*, 130980 (2012) 1-7.
 108. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Hydrolysis lignin-based organic electrode material for primary lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17 (2014) 2611-2621.
 109. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I., Hydrolysis lignin: Electrochemical properties of the organic cathode material for primary lithium battery, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 903-910.
 110. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K.,

- Sergienko V.I., Fabrication of battery cathode material based on hydrolytic lignin, *Solid State Phenomena*, 213 (2014) 154-159.
111. Hatakeyama H., Hatakeyama T., Lignin structure, properties, and application, *Advances in Polymer Science*, 232 (2010) 1-63.
112. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D'Auria M., Vetere T., Physical properties of straw lignin-based polymer blends, *Polymer*, 45 (2004) 4159-4169.
113. Calvo-Flores F.G., Dobado J.A., Lignin as renewable raw material, *ChemSusChem*, 3 (2010) 1227-1235.
114. Matsushita Y., Imai M., Tamura T., Fukushima K., Preparation and evaluation of a dispersant for gypsum paste from acid hydrolysis lignin, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (2005) 2508-2513.
115. Zhang R., Xiao X., Tai Q., Huang H., Hu H., Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid), *Polymer Engineering & Science*, 52 (2012) 2620-2626.
116. Kadla J.F., Kubo S., Lignin-based polymer blends: Analysis of intermolecular interactions in lignin-synthetic polymer blends, *Composites Part A*, 35 (2004) 395-400.
117. Canetti M., Bertini F., Supermolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 3151-3157.
118. Chen F., Dai H., Dong X., Yang J., Zhong M., Physical properties of lignin-based polypropylene blends, *Polymer Composites*, 32 (2011) 1019-1025.
119. Lu S., Li S., Yu J., Guo D., Ling R., Huang B., The effect of hyperbranched polymer lubricant as a compatibilizer on the structure and properties of lignin/polypropylene composites, *Wood Material Science & Engineering*, 8 (2013) 159-165.
120. Borysiak S., Fundamental studies on lignocellulose/polypropylene composites: Effects of wood treatment on the transcrystalline morphology and mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (2013) 1309-1322.
121. Gozdecki C., Wilczyński A., Kociszewski M., Tomaszewska J., Zajchowski S., Mechanical properties of wood-polypropylene composites with industrial wood particles of different sizes, *Wood and Fiber Science*, 44 (2012) 14-21.
122. Tomaszewska J., Sterzyński T., Zajchowski S., Thermal and structural

- effects of poly(vinyl chloride)/(wood flour) compound gelation in the Brabender mixer, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 17 (2011) 239-244.
123. Guo X., Zhang S., Shan X., Adsorption of metal ions on lignin, *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2008) 134-142.
 124. Betancur M., Bonelli P.R., Velásquez J.A., Cukierman A.L., Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from wastewater: Effect of demineralization, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 1130-1137.
 125. Bulgariu L., Bulgariu D., Malutan T., Macoveanu M., Adsorption of lead(II) ions from aqueous solution onto lignin, *Adsorption Science and Technology*, 27 (2009) 435-445.
 126. Harmita H., Karthikeyan K.G., Pan X.J., Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 6183-6191.
 127. Ahmaruzzaman M., Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals, *Advances in Colloid and Interface Science*, 166 (2011) 36-59.
 128. Lei Y., Huizhen Y., Modification of reed alkali lignin to adsorption of heavy metals, *Advanced Materials Research*, 622 (2013) 1646-1650.
 129. Ge Y., Li Z., Kong Y., Song Q., Wang K., Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 4429-4436.
 130. Pagnanelli F., Mainelli S., Veglio F., Toro L., Heavy metal removal by olive pomace: Biosorbent characterization and equilibrium modeling, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 4709-4717.
 131. Kozłowski R., Zimniewska M., Batog J., Nanolignina jako czynnik antybakteryjny oraz blokujący promieniowanie ultrafioletowe w wyrobach włókienniczych, *Przemysł Chemiczny*, 12 (2008) 1178-1180.
 132. Vinardell M.P., Ugartondo V., Mitjans M., Potential applications of antioxidant lignins from different sources, *Industrial Crops and Products*, 27 (2008) 220-223.
 133. Toh K., Yokoyama H., Takahashi C., Watanabe T., Noda H., Effect of herb lignin on the growth of enterobacteria, *The Journal of General and Applied Microbiology*, 53 (2007) 201-205.
 134. Kubik J., Kucharczyk A., Odsalanie powierzchni zabytkowych wypraw, *Budownictwo i Architektura*, 12 (2013) 53-58.

135. Klapiszewski Ł., Nowacka M., Milczarek G., Jesionowski T., Physicochemical and electrokinetic properties of silica-lignin biocomposites, *Carbohydrate Polymers*, 94 (2013) 345-355.
136. Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Milczarek G., Kraft lignin and silica as precursors of advanced composite materials and electroactive blends, *Journal of Materials Science*, 49 (2014) 1376-1385.
137. Jesionowski T., Klapiszewski Ł., Milczarek G., Structural and electrochemical properties of multifunctional silica/lignin materials, *Materials Chemistry and Physics*, 147 (2014) 1049-1057.
138. Bula K., Klapiszewski Ł., Jesionowski T., A novel functional silica/lignin hybrid material as a potential bio-based polypropylene filler, *Polymer Composites*, 36 (2015) 913-922.
139. Klapiszewski Ł., Pawlak F., Tomaszewska J., Jesionowski T., Preparation and characterization of novel PVC/silica-lignin composites, *Polymers*, 7 (2015) 1767-1788.
140. Klapiszewski Ł., Bula K., Sobczak M., Jesionowski T., Influence of processing conditions on the thermal stability and mechanical properties of PP/silica-lignin composites, *International Journal of Polymer Science*, 1627258 (2016) 1-9.
141. Grząbka-Zasadzińska A., Klapiszewski Ł., Bula K., Jesionowski T., Borysiak S., Supermolecular structure and nucleation ability of polylactide-based composites with silica/lignin hybrid fillers, *Journal of Thermal Stability and Calorimetry*. Article in Press 2016. DOI: 10.1007/s10973-016-5311-3.
142. Klapiszewski Ł., Bartczak P., Wysokowski M., Jankowska M., Kabat K., Jesionowski T., Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel 'green' sorbent for hazardous metal ions removal, *Chemical Engineering Journal*, 260 (2015) 684-693.
143. Klapiszewski Ł., Mądrowska M., Jesionowski T., Preparation and characterisation of hydrated silica-lignin biocomposite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48 (2012) 463-473.
144. Klapiszewski Ł., Rzemieniecki T., Krawczyk M., Malina D., Norman M., Zdzarta J., Majchrzak I., Dobrowolska A., Czaczyk K., Jesionowski T., Kraft lignin/silica-AgNPs as a functional material with antibacterial activity, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 134 (2015) 220-228.
145. Milczarek G., Motylenko M., Modrzejewska-Sikorska A., Klapiszewski Ł., Wysokowski M., Bazhenov V.V., Piasecki A., Konował E., Ehrlich H., Jesionowski T., Deposition of silver nanoparticles on organically-modified silica in the presence of lignosulfonate, *RSC Advances*,

- 4 (2014) 52476-52484.
146. Konował E., Modrzejewska-Sikorska A., Motylenko M., Klapiszewski Ł., Wysokowski M., Bazhenov V.V., Rafaja D., Ehrlich H., Milczarek G., Jesionowski T., Functionalization of organically modified silica with gold nanoparticles in the presence of lignosulfonate, *International Journal of Biological Macromolecules*, 85 (2016) 74-81.

Rozdział 5

ZASTOSOWANIE FOTOKATALIZY W INTEGROWANEJ OCHRONIE ROŚLIN

Piotr Grzesiak¹, Joanna Łukaszyk¹, Grzegorz Schroeder², Waldemar Dąbrowski³

¹ Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. Wł. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b,
61-614 Poznań

³ Grupa Azoty, Zakłady Chemiczne “Police” S.A., ul. Kuźnicka 1, 72-010
Police

1. WSTĘP

W Instytucie Ochrony Roślin – PIB realizowane są badania nad zastosowaniem nowych technologii w rolnictwie, których celem jest zwiększenie bezpieczeństwa żywności roślinnej poprzez między innymi poprawę stanu środowiska rolniczego [1]. Dotyczy to w szczególności bezpiecznego wykorzystania terenów o specyficznych warunkach uprawy – terenów objętych oddziaływaniem przemysłu. Poszukiwanie w rolnictwie nowych, efektywnych metod pozwalających na poprawę stanu środowiska i zwiększenia bezpieczeństwa żywności jest uzasadnione wymaganiami prawnymi. To także konieczność przygotowanie krajowego rolnictwa do nowych wymogów wynikających z transpozycji unijnej Dyrektywy Glebowej do polskiego ustawodawstwa.

Jednym z kierunków jest z całą pewnością wykorzystanie zjawiska fotokatalizy i przemysłowego zastosowanie fotokatalizatorów. Fotokatalizatory mogą być bardzo przydatne w rolnictwie zrównoważonym i stanowić atrakcyjną propozycję aplikacyjną ze względu na fakt stymulowania reakcji utleniania i redukcji zarówno na powierzchni i również w bliskim ich otoczeniu.

2. OPIS PROBLEMU

Grzyby są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie i stanowią około 20% biomasy wszystkich organizmów. W środowiskach antropogennych skład ilościowy i jakościowy grzybów jest wysoce specyficzny. Blisko połowa gatunków grzybów występujących w środowisku człowieka przejawia potencjalnie chorobotwórcze właściwości dla ludzi i zwierząt. W ostatnich dekadach obserwuje się wzrost liczby chorób wywołanych przez grzyby. Aktywność hydrolityczna tych drobnoustrojów może także obniżyć jakość składowanych surowców roślinnych, a więc grzyby mają istotny wpływ na bezpieczeństwo żywności roślinnej.

Szczepy *Penicillium chrysogenum* zaliczane są do grzybów strzępkowych (pleśnie, grzyby nitkowate). Są one szeroko rozpowszechnione i rozwijają się w glebie, wodzie, na materiałach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, a ich zarodniki można znaleźć w powietrzu oraz na różnych powierzchniach – także syntetycznych. Wykorzystanie technik molekularnych pozwala jednoznacznie ustalić pokrewieństwo wielu gatunków grzybów. Grzyby strzępkowe to organizmy wielokomórkowe, których ciało złożone jest z nitkowatych strzępek tworzących rozgałęzioną grzybnię, penetrującą podłoże wzrostu. Pleśnie rozmnażają się za pomocą zarodników, które są komórkami zazwyczaj nieruchliwymi, jednak łatwo przemieszczają się z wiatrem, wodą lub za pośrednictwem zwierząt. Grzyby strzępkowe posiadają zdolność przystosowania się do warunków panujących w środowisku – rodzaj pokarmu, czynniki fizyczne, chemiczne i klimatyczne. Wszystkie grzyby wymagają obecności materii organicznej żywej lub martwej jako źródła węgla i energii, chociaż większość z grzybów ma małe wymagania pokarmowe. Azot przyswajają zarówno z organicznych związków azotowych, jak również z prostych związków nieorganicznych (np. soli amonowych). Do wzrostu potrzebują fosforu, potasu, magnezu, wapnia, siarki, miedzi, manganu, sodu i cynku. Pierwiastki te znajdują się z reguły w środowisku naturalnym w wystarczających ilościach. Większość grzybów jest zdolna do syntez witamin, dlatego nie potrzebują ich do rozmnażania. Pleśnie to typowe tlenowce rosnące na powierzchniach w warunkach dostępności tlenu. W warunkach beztlenowych, np. w głębiej położonych partiach gleby czy materiałach technicznych, mogą przetrwać zarodniki.

Bardzo istotna rola w rozwoju grzybów odgrywa wilgotność oraz pH środowiska, które wpływają na szybkość ich rozwoju. Wartością graniczną wilgotności, poniżej której wzrost pleśni jest zahamowany to 11-14% wilgotności masowej podłoża. Pleśnie preferują środowiska kwaśne – optymalne pH dla ich wzrostu kształtuje się na poziomie pH 5-6, ale wykazują możliwość rozwoju w zakresie pH od 1,5 do 10 – zakres szeroki.

Grzyby odgrywają ważną rolę w utrzymywaniu równowagi ekologicznej na Ziemi, pełniąc funkcję głównych reducentów. Większość gatunków rozkłada substancję organiczną, w tym takie związki jak celuloza, chityna, ligniny i inne składniki ścian komórkowych roślin i zwierząt. W tych procesach uwalniają ze związków organicznych wodę, dwutlenek węgla, azot i inne pierwiastki, które mogą być ponownie wprowadzone do obiegu. Niektóre grzyby mają zdolność do życia w symbiozie z roślinami wyższymi. Grzyby strzępkowe dzięki syntezie licznych metabolitów odgrywają pozytywną, znaczącą rolę w biotechnologii medycznej (produkcja antybiotyków) oraz wielu gałęziach przemysłu farmaceutycznego i spożywczego (biosynteza kwasów organicznych, enzymów, hormonów, żywności). Zdolność tych mikroorganizmów do degradacji trudnorozkładalnych związków jest wykorzystywana w procesach bioremediacji gleby, oczyszczania ścieków czy utylizacji odpadów polimerowych.

Wśród grzybów obecne są liczne patogeny, które są sprawcami chorób ludzi, zwierząt i roślin. U ludzi mogą być przyczyną schorzeń skóry, włosów, paznokci oraz organów wewnętrznych. Wiele gatunków produkuje groźne dla zdrowia substancje toksyczne (mikotoksyny), które mogą zanieczyszczać środowisko, żywność materiały techniczne, takie jak skóra, tekstylia czy materiały budowlane. Mikotoksyny należą do różnych grup chemicznych i są wtórnymi metabolitami grzybów, wytworzonymi zarówno w początkowej fazie wzrostu wegetatywnego, jak również w fazie stacjonarnej. Nie są niezbędne do życia wytwarzającego go grzyba. Mikotoksyny charakteryzują się wysoką stabilnością w warunkach działania promieni UV, wysokiej temperatury oraz związków chemicznych, które oddziałują hamująco lub bójczo na wzrost grzybów. Jednak rola mikotoksyn w rozwoju grzybów nie jest do końca jednoznacznie zdefiniowana. Wiadomym natomiast jest, że są szkodliwe dla człowieka. Te same enzymy, które umożliwiają grzybom strzępkowym rozkład związków organicznych naturalnych bądź syntetycznych, pozwalają im skutecznie rozkładać produkty spożywcze, drewno, tkaniny i wiele innych materiałów technicznych. Grzyby przyczyniają się do ogromnych strat ekonomicznych podczas magazynowania wielu materiałów, głównie zbóż, w tym drewna. Również obiekty budowlane, mające specyficzny mikroklimat o podwyższonej wilgotności, mogą być zasiedlane przez grzyby strzępkowe, które przyczyniają się do ich niszczenia oraz niekorzystnie wpływają na zdrowie mieszkańców.

Szczep *Penicillium chrysogenum* są zdolne do wzrostu w szerokim zakresie temperatury od -4°C do 25°C [2]. Gatunek ten występuje w produktach żywnościowych, takich jak: ziarna zbóż, mąka pszenna i ryżowa, warzywa owoce oraz w powietrzu i w kurzu, a także są izolowane również z przegród budowlanych [3], gleby [4], urządzeń wentylacyjnych i klimatyzacyjnych [5]

oraz z organizmu człowieka [6]. Zagrzybione pomieszczenia są niebezpieczne dla przebywających w nich osób, a także składowanych surowców (np. owoców, warzyw, ziaren zbóż, itp.). Natomiast kiełkujące z zarodników strzępki grzybni mogą przerastać materiały lub składowane surowce, niszcząc w sposób mechaniczny ich strukturę. Grzyby mogą pojawić się wszędzie, gdzie znajdują odpowiednie warunki do rozwoju. Najczęściej są to miejsca zawilgocone, zalane oraz przemarzające. Duży wzrost liczby zagrzybionych domów wynika z zastosowania w budownictwie szczelnych okien oraz drzwi. Zarodniki grzybów, zwłaszcza pleśniowych mogą być przyczyną alergii i astmy. Wytwarzane przez grzyby mikotoksyny (grupa wtórnych metabolitów) mają ostre działanie toksyczne.

Kluczem do skutecznego przeciwdziałania zagrzybieniu jest usunięcie jego przyczyn lub stosowanie materiałów przeciwdziałających rozwojowi grzybów. Niestety farby, powłoki i inne środki konserwujące o działaniu grzybobójczym mogą być niebezpieczne dla zdrowia człowieka. Stąd potrzeba poszukiwania tzw. ekologicznych środków niszczących pleśnie lub hamujących ich wzrost. Wydaje się, że relatywnie najtańszym i proekologicznym rozwiązaniem problemu jest wykorzystanie zjawiska fotokatalizy.

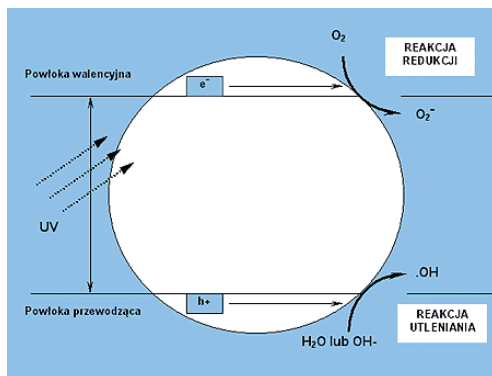
Procesy fotokatalityczne można wykorzystać do różnych celów. Stosowanie związków czy preparatów aktywnych fotokatalitycznie pozwala wykorzystać w rolnictwie ich charakter hydrofilowy, samooczyszczający, bakteriobójczy, grzybobójczy, dezodoryzujący czy neutralizujący np. lotne związki organiczne. Badania nad zastosowanie fotokatalizy są intensywnie prowadzone, a wyniki badań wskazują między innymi na możliwość zmniejszenia ilości drobnoustrojów w stosunku do powierzchni kontrolnej, jak również na możliwość głębokiego utleniania związków będących substancjami aktywnymi środków ochrony roślin oraz związków tworzących tzw. odory.

Produkty, określane jako fotokatalitycznie aktywne, są wzbogacone najczęściej w nanocząstki ditlenku tytanu (TiO_2). Pod wpływem promieniowania słonecznego na powierzchni TiO_2 powstają wysoce reaktywne rodniki, które ułatwiają utlenianie zanieczyszczeń organicznych na powierzchni materiałów oraz powstrzymują osadzanie brudu [7]. Ditlenek tytanu aktywowany światłem UV może być wykorzystany w procesach oczyszczania wody i powietrza oraz szeroko pojętej dezynfekcji powierzchni. Właściwości antybakteryjne, antywirusowe i antyprionowe fotokatalitycznie aktywnego TiO_2 zostały dobrze poznane [8].

Fotokatalizę nazywamy zmianę szybkości reakcji chemicznej lub jej inicjacji w wyniku działania promieniowania UV, promieniowania widzialnego lub podczerwieni w obecności katalizatora. Promieniowanie zaabsorbowane

przez fotokatalizator powoduje wzbudzenie rodnikowe [9]. Fotokatalizatorami mogą być różne związki chemiczne. Rozróżniamy katalizę homogeniczną (fotokatalizator znajduje się w tej samej fazie co substraty) i heterogeniczną – katalizator znajduje się w innej fazie niż jeden lub wszystkie substraty (np. fotokatalizator jest osadzony na powierzchni ciała stałego). Fotokataliza homogeniczna wykorzystuje zjawisko absorpcji światła przez molekuly związków koordynacyjnych, metaloorganicznych i innych tworzących układy homogeniczne. Fotokatalizatory heterogeniczne to najczęściej materiały oparte na półprzewodnikach, takich jak: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , CdS , ZnS , CdSe czy CdTe .

Mechanizm fotokatalizy heterogenicznej jest oparty na wzbudzeniu elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa pod wpływem światła o różnej długości fali – rysunek 1.



Rysunek 1. Schemat oddziaływania światła na fotokatalizator

W wyniku tego powstają na powierzchni półprzewodnika elektrony (e^-), które łączą się z tlenem z powietrza formując aktywny tlen (O_2^-) oraz dziury elektronowe (h^+) łączące się z parą otaczającego powietrza lub wodą i tworzące z wody rodniki wodorotlenowe ($\cdot\text{OH}$). Ten proces jest podobny do fotosyntezy, w której chlorofil wylapuje światło słoneczne. Powstały rodnik wodorotlenowy ($\cdot\text{OH}$) jest silnym utleniaczem wystarczająco mocnym, aby utleniać i rozkładać różnego rodzaju związki organiczne. Produktami tych reakcji jest woda i dwutlenek węgla. Aktywny tlen (O_2^-) jest czynnikiem powodującym reakcje redukcji [10]. Generowanie par elektron (e^-) dziura (h^+) zachodzi w całej objętości fotokatalizatora, do której dotarły kwanty promieniowania o odpowiedniej energii. Aby doszło do reakcji z substratem, elektron i dziura muszą znaleźć

się na powierzchni fotokatalizatora. Jeżeli czas migracji dziury (h^+) i elektronu (e^-) na powierzchnię będzie krótszy od czasu ich rekombinacji, ilość par redox na powierzchni będzie większa i w konsekwencji efektywność procesu również wzrośnie. Aktywność fotokatalizatora będzie tym większa, im dłuższy będzie czas życia fotowzбудzonych dziur i elektronów. Wyżej wspomniane procesy można przedstawić w postaci następujących równań:



Efektywność reakcji fotokatalitycznego utleniania zależy od takich czynników jak: natężenie promieniowania i czas naświetlania, dostępność tlenu, temperatura prowadzenia procesu, wartość pH, stężenie wyjściowe usuwanego zanieczyszczenia, stężenie stosowanego fotokatalizatora i jego właściwości fizykochemiczne [11]. Tak więc możliwość wykorzystania fotokatalizacji zależy od wielu czynników, a określenie ich wpływu na przebieg reakcji jest konieczne do określenia skuteczności badanych procesów.

Jednym z najczęściej badanych fotokatalizatorów jest ditlenek tytanu. Jest on nietoksycznym związkiem chemicznym szeroko rozpowszechnionym w skorupie ziemskiej. Związek ten charakteryzuje się wysoką stabilnością fotochemiczną wytrzymałością mechaniczną oraz brakiem rozpuszczalności dla większości warunków prowadzenia reakcji. Najbardziej popularne odmiany polimorficzne TiO_2 to: anataz, rutil i brukit. Każdy jon tytanu w naturalnie powstającej strukturze TiO_2 jest otoczony sześcioma jonami tlenu, które tworzą naroża ośmiościanu. Koordynacja tlenu w rutilu jest bardzo zbliżona do prawidłowego oktaedru. Jedynie w anatazie występują wyraźne odkształcenia

od tej struktury. Anataz jest odmianą metastabilną, powstającą w niższych temperaturach niż rutil. W konsekwencji anataz charakteryzuje się większą powierzchnią właściwą, porowatością oraz ilością powierzchniowych grup hydroksylowych. Na skalę przemysłową anataz produkowany jest z rudy tytanowej najczęściej metodą siarczanową. Po ługowaniu rudy stężonym kwasem siarkowym, otrzymany siarczan tytanu poddawany jest dalej hydrolizie i kalcynowany w temperaturze 300÷600°C.

Ditlenek tytanu w postaci tzw. bieli tytanowej jest produkowany metodą siarczanową między innymi w Zakładach Chemicznych POLICE S.A. Występuje on w dwóch gatunkach, a mianowicie anatazowej (A) i rutilowej (R), różniących się położeniem atomu tlenu w siatce krystalograficznej i długością jego wiązania. ZCH POLICE produkują w/w gatunki bez obróbki powierzchniowej (A1, R1) oraz poddane obróbce powierzchniowej (A2, R2). Gatunek rutilowy jest dodatkowo poddawany głębokiej obróbce powierzchniowej (R3). Związek ten znalazł zastosowanie w komercyjnych farbach różnego przeznaczenia – np. w farbach serii Titanium. Wodorozcieńczalna biała farba lateksowa LX przeznaczona do malowania ścian i sufitów w pomieszczeniach zawiera nanocząsteczkowe srebro i TiO_2 (31%), wodorozcieńczalna farba akrylowa IN przeznaczona do malowania ścian i sufitów wewnątrz pomieszczeń zawiera nanocząsteczkowy fotokatalizator TiO_2 (18%), wodorozcieńczalna farba silikatowa FA przeznaczona do malowania elementów budowlanych zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz pomieszczeń zawiera nanocząsteczkowy TiO_2 (27%), a wodorozcieńczalna biała farba silikatowa DR stosowana do malowania elementów budowlanych wewnątrz i na zewnątrz pomieszczeń jest wzbogacona w nanocząsteczkowe srebro i TiO_2 (25%). Właściwości fotokatalityczne tych farb wynikają z właściwości optycznych TiO_2 oraz nanosrebra. Niektóre farby są dodatkowo modyfikowane tlenkiem potasu, który w roztworze wodnym tworzy tzw. szkło wodne o silnych właściwościach bakteriobójczych.

Ditlenek tytanu jest półprzewodnikiem typu nadmiarowego „n”, dla którego liczba elektronów w paśmie przewodnictwa przekracza liczbę dziur w paśmie walencyjnym (tzw. przewodnictwo elektronowe), a przyczyną tego zjawiska jest powstawanie wakancji tlenowych. Pasma walencyjne TiO_2 składa się ze hybrydyzowanych orbitali 2p tlenu i 3d tytanu. Poziom przewodnictwa pochodzi głównie od orbitali 3d tytanu, z niewielkim udziałem orbitali 2p tlenu w górnej jego części. Lokalizacja pasma podstawowego na diagramach energetycznych wszystkich odmian polimorficznych TiO_2 jest jednakowa. Różnice występują natomiast w położeniu dolnego skrajnego pasma przewodnictwa, czego konsekwencją są różne wielkości przerw energetycznych anatazu, rutilu i brukitu, wynoszące kolejno: 3,26; 3,02 i 2,96 eV. Efektywność

fotokatalizy heterogenicznej z udziałem TiO_2 zależy przede wszystkim od rodzaju zastosowanego katalizatora i jego właściwości fizykochemicznych. Istotną rolę w tym procesie odgrywają: stopień krystalizacji i ilość defektów w strukturze krystalicznej, powierzchnia właściwa BET i rodzaj porów, stopień hydroksylacji powierzchni i punkt zerowego ładunku oraz rozmiar i stopień aglomeracji cząstek katalizatora. Najwyższą aktywnością katalityczną w świetle UV wykazuje anataz, charakteryzujący się dużą powierzchnią właściwą oraz wysokim stopniem hydroksylacji powierzchni. Katalizator tytanowy o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej posiada wiele miejsc aktywnych dla adsorpcji reagentów. Negatywną stroną dużej powierzchni właściwej katalizatora jest obecność wielu defektów strukturalnych sprzyjających rekombinacji. Rutyl, mimo węższego od anatazu pasma wzbronionego, wykazuje zazwyczaj słabszą efektywność działania fotokatalitycznego. Przyczyną jest szybsza rekombinacja fotowzbudzonych dziur i elektronów. Ponadto, rutyl charakteryzuje się mniejszą od anatazu ilością miejsc aktywnych i grup hydroksylowych na powierzchni. Wysoka temperatura, przy której anataz transformuje do rutylu powoduje aglomerację i spiekanie ziaren katalizatora, a w konsekwencji wzrost cząstek i zmniejszenie powierzchni właściwej TiO_2 .

Amorficzna postać TiO_2 jest praktycznie nieaktywna fotokatalitycznie. W przypadku dużych i dobrze wykryzalizowanych cząstek katalizatora, wygenerowane elektrony i dziury ulegają przede wszystkim rekombinacji objętościowej. Rekombinacja powierzchniowa jest natomiast procesem dominującym w ziarnach TiO_2 charakteryzujących się małymi rozmiarami. Można temu przeciwdziałać przez modyfikację chemiczną powierzchni ditlenku tytanu pierwiastkami pułapkującymi wzbudzone elektrony bądź dziury.

Wstępne badania wykazały, że pigmenty tytanowe dostępne na rynku nie posiadają wymaganych właściwości katalitycznych lub posiadają je w ograniczonym stopniu, ażeby nadawały się do zwalczania chorób grzybowych w uprawach rolniczych. Właściwości fotokatalityczne TiO_2 mogą być specjalnie blokowana na etapie produkcji celem zapobieżeniu zmiany barwy farb produkowanych na bazie bieli tytanowej.

Prowadzone badania miały na celu poszukiwania nowych materiałów fotokatalitycznych na bazie TiO_2 pozwalających na wytworzenie wysokoaktywnych fotokatalizatorów przeznaczonych dla rolnictwa zrównoważonego celem stworzenia możliwości prowadzenie integrowanej produkcji rolniczej, w tym na terenach uprzemysłowionych [12].

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Celem badań było określenie aktywności przeciwgrzybowej nowych materiałów fotokatalitycznych na bazie ditlenku tytanu pozyskanego na różnych etapach produkcji bieli tytanowej. Badania obejmowały:

1. Preparatykę nowych materiałów fotokatalitycznych.
2. Przygotowanie materiału mikrobiologicznego.
3. Naświetlanie podłoża.
4. Określenie przyrostu kolonii grzybów.
5. Analizę wyników badań.

Do badań przygotowano 3 fotokatalizatory na bazie wytypowanych wcześniej preparatów, a mianowicie:

1. FK1 – fotokatalizator na bazie zmielonego klinkieru rutyłowego.
2. FK2 – fotokatalizator otrzymany z roztworu siarczanu tytanu.
3. FK3 – fotokatalizator otrzymany z zawiesiny zarodków rutyłowych.

W celu otrzymania zawiesiny zarodników szczepy grzybów hodowano na podłożu mikrobiologicznym typu MEA Merck [13]. W badaniach wykorzystano modelowe szczepy opornych grzybów pleśniowych należące do gatunku: *Penicillium chrysogenum*, które zostały wyizolowane z różnych roślin (*P.ch_1*, *P.ch_2* i *P.ch_3*). Stałe podłoże mikrobiologiczne pokrywano powłoką fotokatalityczną o grubości około 1 mm przy użyciu zdezynfekowanego pędzla. Fotokatalizator FK1 rozpuszczono w wodzie destylowanej w stosunku wagowym fotokatalizatora i wody wynoszącym 90:10 celem uzyskania emulsji pozwalającej na równomierne rozprowadzenie powłoki fotokatalitycznej na podłożu. Płytki Petriego po inokulacji zawiesiną zarodników grzybów, inkubowano w temperaturze 25°C przez 10 dni. Jedną część płytek inkubowano w ciemności, pozostałe naświetlano codziennie przez 8 godzin światłem UV-VIS o natężeniu około 120 W/m².

Dzienny przyrost promienia kolonii grzyba (mm/dzień) obliczono z równania regresji liniowej:

$$r = a \cdot (t + b),$$

gdzie:

r – promień kolonii, (mm)

t – czas inkubacji, (dni)

a, *b* – współczynniki równania regresji.

Wszystkie doświadczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

W oparciu o wyniki przyrostu promienia kolonii bakterii wyznaczono skuteczność przeciwgrzybową układów fotokatalitycznych z zależności:

$$\eta = \frac{r_o - r_i}{r_o} \cdot 100$$

gdzie:

n – skuteczność przeciwgrzybowa fotokatalizatora, (%)

r_o – dzienny przyrost promienia koloni grzyba bez fotokatalizatora, (mm/dobę)

r_i – dzienny przyrost promienia koloni grzyba z fotokatalizatorem, (mm/dobę)

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Celem badań było wytworzenie nowych, wysokoaktywnych fotokatalizatorów na bazie TiO_2 o różnym składzie i rozdrobnieniu (różne właściwości), przebadanie ich aktywności przeciwgrzybowej oraz określenie możliwości zastosowania nowego typu powłok do zwalczania grzybów w rolnictwie celem zwiększenia bezpieczeństwa żywności roślinnej.

Do badań przygotowano trzy nowe typy fotokatalizatorów (FK1-FK3) na bazie kompozytów tytanowych pozyskanych na różnych etapach produkcji bieli tytanowej w ZCH POLICE. Fotokatalizator FK1 został wytworzony na bazie zmielonego klinkieru rutyłowego i stanowił katalizator odniesienia. Fotokatalizator FK2 otrzymano z roztworu siarczanu tytanu zawierającego około $100 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$, natomiast fotokatalizator FK3 otrzymano z zawiesiny zarodków rutyłowych zawierającej około $130 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$. Zawiesina zarodków rutyłowych nie zawierała anatazu. Żaden katalizator nie był dodatkowo modyfikowany innymi strukturami o działaniu grzybobójczym.

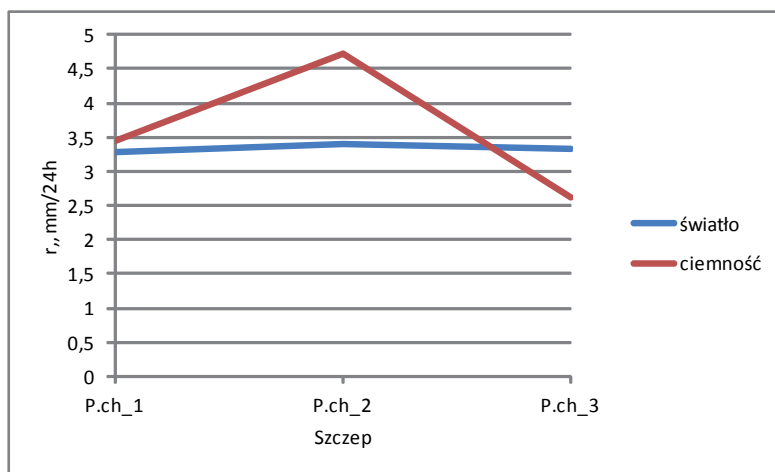
Do badań aktywności fotokatalitycznej katalizatorów wykorzystano modelowe szczepy opornych grzybów pleśniowych gatunku *Penicillium chrysogenum*, wyizolowane z różnych roślin. Stałe podłoża mikrobiologiczne pokrywano powłokami fotokatalitycznymi o grubości około 1 mm. Płytki Petriego po inokulacji zawiesiną zarodników grzybów inkubowano w temperaturze 25°C przez 10 dni. Część płytek inkubowano w ciemności, pozostałe naświetlano światłem UV-VIS codziennie przez 8 godzin. Rozwój grzybów określano w oparciu o badania dziennego przyrostu promienia kolonii grzybów, a w oparciu o wyniki przyrostu kolonii grzybów wyznaczono skuteczność przeciwgrzybową fotokatalizatorów.

Badania wykazały znaczne średnie dzienne przyrosty promienia kolonii

grzybów pleśniowych *Penicillium chrysogenum* na pożywce kontrolnej w hodowlach prowadzonych zarówno w ciemności, jak i w świetle – rysunek 2. Dzienny przyrost promienia kolonii badanych grzybów w warunkach światła wahał się dla poszczególnych szczepów od 3,28 do 3,41 mm/24h. Największy przyrost odnotowano dla szczepu *P.ch_2*, który wyniósł 3,41 mm/24h, najniższy dla szczepu *P.ch_1* (3,28 mm/24h). Średni przyrost wyniósł 3,34 mm/24h. Różnice przyrostów w ciemności były większe i wahały się od 2,61 do 4,72 mm/24h. Największy przyrost odnotowano dla szczepu *P.ch_2*, który wyniósł 4,72 mm/24h, najniższy dla szczepu *P.ch_3* (2,61 mm/24h), przy średnim przyroście wynoszącym 3,59 mm/24h.

Badane szczepy *Penicillium chrysogenum* charakteryzowały się szybkim wzrostem zarówno w świetle jak i w ciemności. Na pożywce kontrolnej, wzrost szczepu *P.ch_1* i *P.ch_2* był hamowany przez światło, natomiast w przypadku szczepu *P.ch_3* wzrost grzybni był stymulowany przez światło.

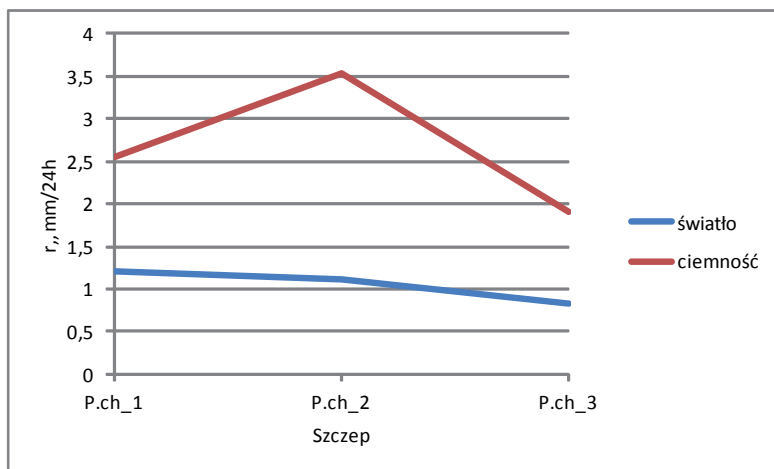
Oznacza to niebezpieczeństwo zasiedlania przez tego typu grzyby materiału roślinnego niezależnie od natężenia światła.



Rysunek 2. Średnie dzienne przyrosty promienia grzybów dla hodowli prowadzonej w świetle i ciemności

Pokrycie pożywki powłoką fotokatalityczną FK1 spowodowało znaczne zahamowanie wzrostu badanych szczepów grzybów zarówno hodowanych w świetle jak i w ciemności. Dzienny przyrost promienia kolonii badanych

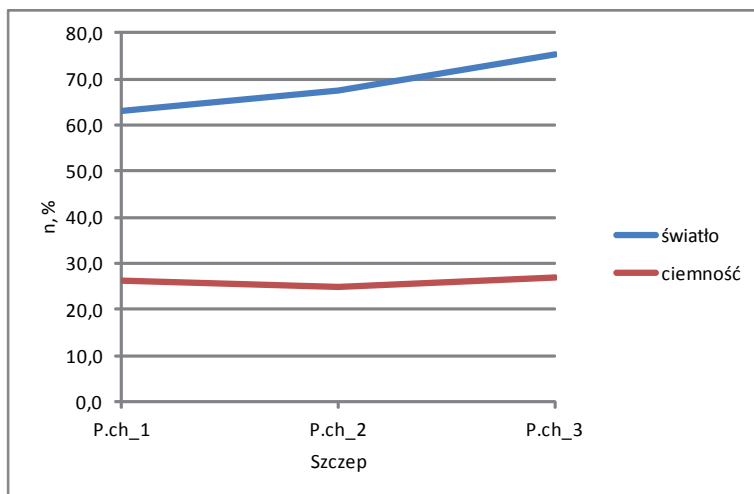
grzybów w warunkach światła wahał się dla poszczególnych szczepów od 0,82 do 1,21 mm/24h – rysunek 3. Największy przyrost odnotowano dla szczepu *Pch_1*, który wynosił 1,21 mm/24h, najniższy dla szczepu *Pch_3* (0,82 mm/24h), natomiast średni przyrost wynosił 1,05 mm/dobę. Różnice przyrostów w ciemności były większe i wahały się od 1,91 do 3,54 mm/24h. Największy przyrost odnotowano dla szczepu *Pch_2*, który wynosił 3,54 mm/24h, najniższy dla szczepu *Pch_3* (1,91 mm/24h), przy średnim przyroście wynoszącym 2,67 mm/24h. Skuteczność przeciwgrzybowa powłoki fotokatalitycznej w świetle wahała się od 63,1 do 75,3%, natomiast średnia skuteczność fotokatalizatorów wynosiła 68,6% – rysunek 4. Skuteczność przeciwgrzybowa powłoki fotokatalitycznej bez udziału światła wahała się od 25 do 26,8%, przy średniej skuteczności wynoszącej 25,9%.



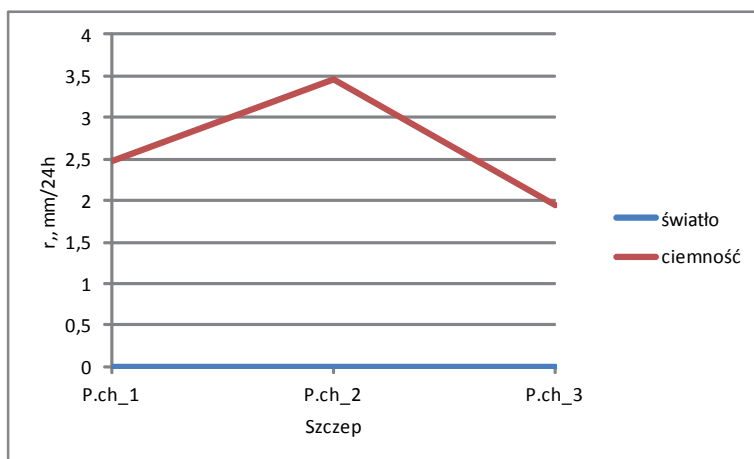
Rysunek 3. Średnie dzienne przyrosty promienia grzybów dla hodowli prowadzonej w świetle i ciemności na pożywce pokrytej fotokatalizatorem FK1

Pokrycie podłoża powłoką fotokatalityczną FK2 spowodowało całkowite zahamowanie wzrostu badanych szczepów grzybów w hodowli prowadzonych w świetle i nieznaczne zahamowanie wzrostu w hodowli w ciemności. Największy przyrost w ciemności odnotowano dla szczepu *Pch_2*, który wynosił on 3,54 mm/24h, najniższy dla szczepu *Pch_3* (1,91 mm/24h), przy średnim przyroście wynoszącym 2,63 mm/24h – rysunek 5. Skuteczność działania powłoki fotokatalitycznej w świetle wynosiła 100%, natomiast w ciemności

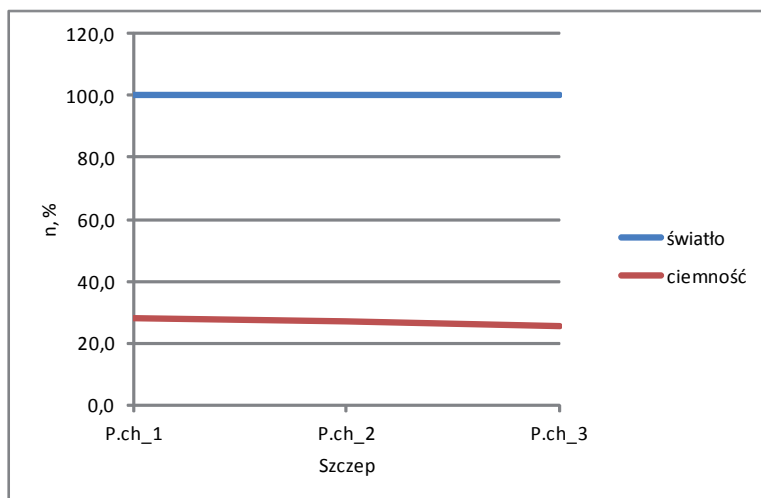
wahała się od 25,3 do 28,1%, przy średniej skuteczności przeciwgrzybowej wynoszącej 26,7% – rysunek 6.



Rysunek 4. Skuteczność przeciwgrzybowa fotokatalizatora FK1 dla hodowli prowadzonej w świetle i ciemności

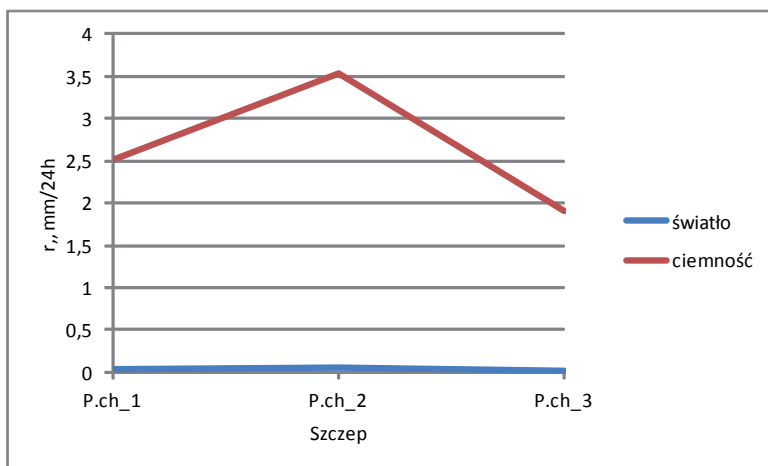


Rysunek 5. Średnie dzienne przyrosty promienia grzybów dla hodowli prowadzonej w świetle i ciemności na pożywce pokrytej fotokatalizatorem FK2

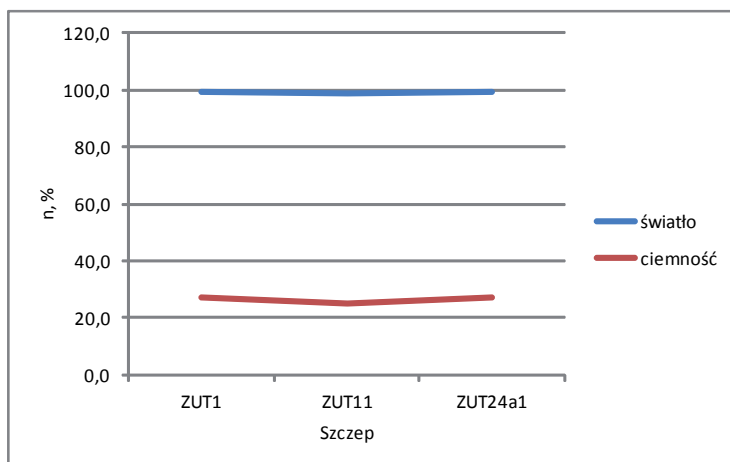


Rysunek 6. Skuteczność przeciwgrzybowa fotokatalizatora FK2 dla hodowli prowadzonej w ciemności i świetle

Pokrycie podłoża fotokatalizatorem FK3 również spowodowało praktycznie całkowite zahamowanie wzrostu badanych szczepów grzybów w hodowli prowadzonych w świetle i częściowe zahamowanie wzrostu w hodowli w ciemności. Największy przyrost promienia grzybni w świetle widzialnym odnotowano dla szczepu *Pch_2* i wynosił on 0,05 mm/24h, najniższy dla szczepu *Pch_3* (0,02 mm/24h), przy średnim przyroście wynoszącym 0,03 mm/24h – rysunek 7. Różnice przyrostów w ciemności były większe i wahały się od 1,91 do 3,54 mm/24h. Największy przyrost odnotowano dla szczepu *Pch_2* (3,45 mm/24h), najniższy dla szczepu *Pch_3* (1,95 mm/24h), przy średnim przyroście wynoszącym 2,65 mm/24h. Skuteczność działania powłoki fotokatalitycznej w warunkach naświetlenia wahała się od 98,4 do 99,4%, przy średniej skuteczności przeciwgrzybowej wynoszącej 99,01%. W warunkach ciemności skuteczność wahała się od 25,0 do 27,2%, natomiast średnia skuteczność przeciwgrzybowa wynosiła 26,5% – rysunek 8.



Rysunek 7. Średnie dzienne przyrosty promienia grzybów dla hodowli prowadzonej w świetle i ciemności na pożywce pokrytej fotokatalizatorem FK3



Rysunek 8. Skuteczność przeciwgrzybowa fotokatalizatora FK3 dla hodowli prowadzonej w ciemności i świetle

Otrzymano nowej generacji bardzo aktywne fotokatalizatory na bazie kompozytów tytanowych. Badania ich skuteczności przeciwgrzybowej

przeprowadzono na bardzo opornym gatunkiem grzybów, jakim jest *Penicillium chrysogenum*. Wzrost badanych szczepów *Penicillium chrysogenum* na pożywce kontrolnej był szybki zarówno w świetle jak i w ciemności, przy czym wzrost szczepów był hamowany lub stymulowany przez światło. Uzyskane wyniki potwierdzają bardzo wysoką aktywność przeciwgrzybową otrzymanych fotokatalizatorów FK2 i FK3. Katalizator FK2 zawierał wyłącznie najaktywniejszą fotokatalitycznie strukturę anatazową ditlenku tytanu, a roztwór z którego wytrącano fotokatalizator zawierał $100 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$. Katalizator KF3 był preparowany z zawiesiny zarodników wyłącznie rutytowych, jednak o większej zawartości TiO_2 wynoszącej $130 \text{ gTiO}_2/\text{dm}^3$. Niższa aktywność formy rutylowej była kompensowana wyższą zawartością TiO_2 w katalizatorze. Katalizator FK1 o najniższej skuteczności przeciwgrzybowej był otrzymany ze zmielonego klinkierytu rutylowego i posiadał grubokryształiczną strukturę. Był on traktowany jako katalizator odniesienia.

Badania wykazały, że aktywność przeciwgrzybowa badanych fotokatalizatorów zależała od warunków prowadzenia hodowli (światło, ciemność). Badania potwierdziły silne właściwości przeciwgrzybowe katalizatorów w świetle. Najlepszymi właściwościami charakteryzował się katalizator FK2, a najslabszymi katalizator FK1. Powodem tego może być zawartość składnika aktywnego i jego rozdrobnienie. Spadek aktywności jest uzasadniony, ponieważ wzrost rozdrobnienia powoduje zwiększenie powierzchni aktywnej (oprócz zawartości czynnika katalizującego), a tym samym skuteczności działania. Wyniki potwierdzają wpływ rozdrobnienia fazy aktywnej w katalizatorze (wielkości krystalitów anatazu) na jego właściwości grzybobójcze. Pod względem aktywności przeciwgrzybowej badane katalizatory można uszeregować w kolejności: $\text{KF2} \geq \text{KF3} > \text{KF1}$, przy czym skuteczność przeciwgrzybowa fotokatalizatora KF2 otrzymanego z roztworu siarczanu tytanu wynosiła 100%, a katalizatora FK3 otrzymanego z zawiesiny zarodników rutytowych wynosiła 99%.

Potwierdzony został fotokatalityczny mechanizm działania katalizatorów. Zastosowanie powłoki fotoaktywnej FK2 i FK3 na podłożach skutkowało całkowitym zahamowaniem wzrostu grzybów *Penicillium chrysogenum* w hodowli prowadzonej w świetle. Natomiast zastosowanie powłoki FK1 spowodowało istotne ograniczenie wzrostu grzybów.

Skuteczność przeciwgrzybowa wszystkich badanych fotokatalizatorów w ciemności była niska, zbliżona i wynosiła około 25-26% w stosunku do pożywki kontrolnej.

Badania potwierdziły bardzo silne właściwości przeciwgrzybowe fotokatalizatorów otrzymanych z kompozytów tytanowych otrzymanych na

różnym etapie produkcji bieli tytanowej, znacznie wyższe od katalizatora (FK1) otrzymanego ze zmielonego klinkieru rutyłowego.

Dostępne na rynku niektóre farby posiadają również właściwości fotokatalityczne, jednak większość z nich posiada dodatkowo różnego rodzaju domieszki (nanosrebro, tlenek potasu), które zwiększają ich właściwości przeciwrzybowe, szczególnie w ciemności. Zarówno nanocząsteczki srebra, jak również tlenek potasu (szkło wodne) posiadają silne właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze.

Zastosowanie fotokatalizatorów do zwalczania grzybów w rolnictwie może znacząco wpłynąć na poprawę bezpieczeństwa zdrowotnego uprawianych roślin.

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość szerokiego i efektywnego stosowania tych fotokatalizatorów w rolnictwie. Jednak ich aplikacja wymaga dalszych badań pozwalających na opracowanie technologii produkcji fotokatalizatorów na bazie kompozytów tytanowych oraz instrukcji ich stosowania w rolnictwie zrównoważonym.

Wyniki badań potwierdzają, że zastosowanie fotokatalizatorów o tak wysokiej skuteczności w zwalczaniu grzybów pleśniowych z gatunku *Penicillium chrysogenum* może zrewolucjonalizować rolnictwo, między innymi poprzez gwarancję bezpieczeństwa żywności.

Wyniki badań mogą stanowić podstawę opracowania technologii wytwarzania nowych, wysokoaktywnych fotokatalizatorów przeznaczonych do zwalczania chorób grzybowych w rolnictwie oraz wprowadzenia integrowanej ochrony roślin w rolnictwie zrównoważonym. Wymagać to będzie także opracowania instrukcji stosowania tego typu preparatów w różnych uprawach oraz instrukcji stosowania zabiegów agrotechnicznych zwiększających bezpieczeństwo żywności.

5. PODSUMOWANIE

1. Otrzymano nowe układy fotokatalityczne na bazie TiO_2 o bardzo wysokiej aktywności przeciwrzybowej w stosunku do grzybów z gatunku *Penicillium chrysogenum*.
2. Aktywność przeciwrzybowa zależała od właściwości fotokatalizatorów i warunków prowadzenia hodowli. Najbardziej aktywne z nich powodowały całkowite zahamowanie rozwoju tego gatunku grzybów w hodowli w świetle.
3. Badania potwierdziły fotokatalityczny mechanizm działania układów katalitycznych.

LITERATURA

1. Grzesiak P., Łukaszyk J., (2013). Nowe technologie w rolnictwie. (58-72). W Środowisko i przemysł. Tom 4. Schroeder G. Grzesiak P. (Red.) Cursiva Poznań, 272 ss., ISBN 978-83-62108-28-2.
2. Dantigny P., Guilmar A., Bensoussan M. Basis of predictive mycology. *Int. J. Food Microbiol.*, 2005, 100, 187-196.
3. Buczyńska A., Cyprowski M., Piotrowska M., Szadkowska-Stańczyk I. Grzyby pleśniowe w powietrzu pomieszczeń biurowych – wyniki interwencji środowiskowej. *Med. Pr.*, 2007, 58 (6), 521-525.
4. Głowacka A., Przychodzień A., Szwedek A. Grzyby glebowe potencjalnie chorobotwórcze dla człowieka i zwierząt z leśnych terenów rekreacyjnych Łodzi. *Mikol. Lek.*, 2007, 14 (2), 89-94.
5. Golofit-Szymczak M., Jeżewska A., Ławniczek-Watczyk A., Górny R.L. Narażenie pracowników konserwujących instalacje wentylacyjne na szkodliwe czynniki biologiczne i chemiczne. *Med. Pr.*, 2012, 63 (6), 711-722.
6. Biedunkiewicz A. Grzyby pleśniowe izolowane z górnych odcinków układu oddechowego i pokarmowego zdrowych studentów medycyny weterynaryjnej. *Med. Pr.*, 2011, 62 (3), 259-267.
7. Gerrity D., Ryu H., Crittenden J., Abbaszadegan M. Photocatalytic inactivation of viruses using titanium dioxide nanoparticles and low-pressure UV light, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 2008, vol. 43, no.11, s.1261-1270.
8. Paszyc S., Podstawy fotochemii. PWN, Warszawa, 1983.
9. Braslavsky, S. E.. (2011) Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). „*Pure Appl. Chem.*”. 83 (0), s. 931-1014.
10. Grabowska E. Otrzymywanie i aktywność fotokatalityczna TiO₂ domieszkowanego wolframem W : I Sympozjum : Postępy w badaniach i zastosowaniach fotokatalizatorów na bazie ditlenku tytanu: (TiO₂ – Szczecin 2011), Szczecin, 9-10 maja 2011.
11. Kasza T. (2007) Badanie właściwości fotokatalitycznych i charakterystyka fizykochemiczna nanokrystalicznych filmów TiO₂ na podłożu ceramicznym. Politechnika Krakowska, Biblioteka cyfrowa.
12. Grzesiak P., Rosada J. (2013) *Nowoczesne procesy technologiczne, a możliwość integrowanej produkcji rolniczej na terenach uprzemysłowionych*. Modern technological processes, and the possibility of integrated agricultural production in industrialized areas. (39-58). Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych.

- Reclamation and revitalization of demoted areas. (Red. Malina G.) ss. 268, ISBN 978-83-89696-78-9, Poznań 2013.
13. Grzesiak P, Łukaszyk J., Hłyń T. Badanie możliwości zastosowania nanotechnologii i fotokatalizy w rolnictwie zrównoważonym z uwzględnieniem ochrony roślin. Sprawozdanie IOR-PIB/ EOS/226/2015

Rozdział 6

POLIFOSFORANY W NAWOZACH CIEKŁYCH

Barbara Cichy, Szymon Dulik

Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej
„IChN” w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice

1. WSTĘP

Kwas ortofosforowy H_3PO_4 stanowi produkt pełnej hydrolizy pięciotlenku fosforu. Jest najprostszym wśród tlenowych kwasów fosforu(V). Hydroliza pięciotlenku fosforu przebiega wg równania (1):



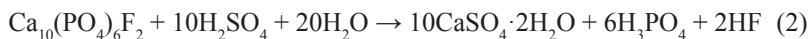
Czysty kwas ortofosforowy występuje w formie bezbarwnych kryształów. Kwas fosforowy handlowy ma stężenie 75-85% [1].

Obecnie kwas ortofosforowy przemysłowo otrzymywany jest głównie na dwa sposoby:

- metodą termiczną
- metodą mokrą

Metoda termiczna polega na wytworzeniu fosforu elementarnego, a następnie spaleniu go w powietrzu w temperaturze 650-800°C. Powstały P_2O_5 w stanie gazowym jest poddawany reakcji z wodą i recykulowanym kwasem fosforowym. Powstaje tzw. termiczny kwas fosforowy charakteryzujący się wysoką czystością, jednakże proces jest stosunkowo kosztowny.

Kwas fosforowy metodą mokrą otrzymuje się w wyniku działania kwasem siarkowym na fosforyt. W uproszczony sposób można zilustrować to następującym równaniem:



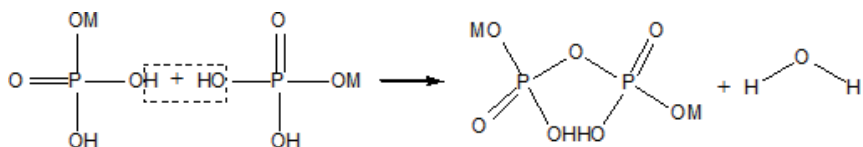
W metodzie mokrej można wyróżnić dwa główne warianty technologiczne:

- Proces dwuwodzianowy
Proces jest czteroetapowy, gdzie pierwszym etapem jest rozdrabnianie surowca. Następnie poddawany jest on reakcji z kwasem siarkowym w temperaturze 70-80°C. W kolejnym etapie zawiesina jest filtrowana, a otrzymany półprodukt jest zatężony.
- Proces półwodzianowy
Ten wariant również składa się z czterech etapów, jednakże rozdrabnianie surowca może być mniej dokładne niż w pierwszym przypadku. Proces wymaga wyższych temperatur i ogólna wydajność jest mniejsza. Produkt jednak zawiera mniej zanieczyszczeń stałych i ma wyższe stężenie po zakończeniu reakcji.

Znane są też technologie mieszane, np. metoda dwuwodzianowo-półwodzianowa. Produkt, niezależnie od metody, zatęża się, aby finalnie uzyskać stężenie ok. 54% P_2O_5 . Jest to produkt handlowy tzw. *merchant-grade phosphoric acid* [2].

Kwasem polifosforowym nazywa się zwyczajowo mieszaninę skondensowanych kwasów ortofosforowych.

Polifosforany to nieorganiczne sole kwasu polifosforowego, który powstaje w wyniku reakcji kondensacji termicznej kwasu fosforowego przebiegającej z wydzieleniem wody, znajdując szerokie zastosowanie w technice i rolnictwie. Tworzą łańcuchowe związki o strukturze cząsteczkowej zbudowanej z trwałych merów fosforanowych i o wzorze ogólnym $\text{M}_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$, gdzie M = metal jednowartościowy lub inny kation, np.: NH_4^+ [1]. Przedstawiona poniżej reakcja obrazuje powstawanie skondensowanego fosforanu o liczbie atomów fosforu w cząsteczce $n=2$, czyli tworzenia difosforanu, inaczej pirofosforanu (rys.1).



Rysunek 1. Reakcja tworzenia difosforanu przez kondensację dwóch cząsteczek fosforanu

Kwasem polifosforowym nazywa się zwyczajowo ogół skondensowanych kwasów ortofosforowych. Pierwszym etapem odwadniania kwasu

ortofosforowego jest powstanie kwasu difosforowego(V) (pirofosforowego). Dalsze odwadnianie prowadzi do powstania łańcuchowych struktur, w których monomer stanowi cząsteczka kwasu ortofosforowego. Na rynku kwas polifosforowy jest dostępny w pięciu standardowych stężeniach, z których najwyższym jest 118% H_3PO_4 [3]. W nawożeniu wykorzystuje się roztwory polifosforanów amonu o niskim stopniu polikondensacji jako źródło fosforu i azotu amonowego, a także w charakterze czynnika kompleksującego mikroelementy nawozowe.

2. CHARAKTERYSTYKA ROZTWORU NAWOZOWEGO POLIFOSFORANU AMONU

Polifosforanami amonu nazywa się mieszaninę soli amonowych kwasów wielofosforowych o różnym stopniu polikondensacji i wzorze ogólnym:

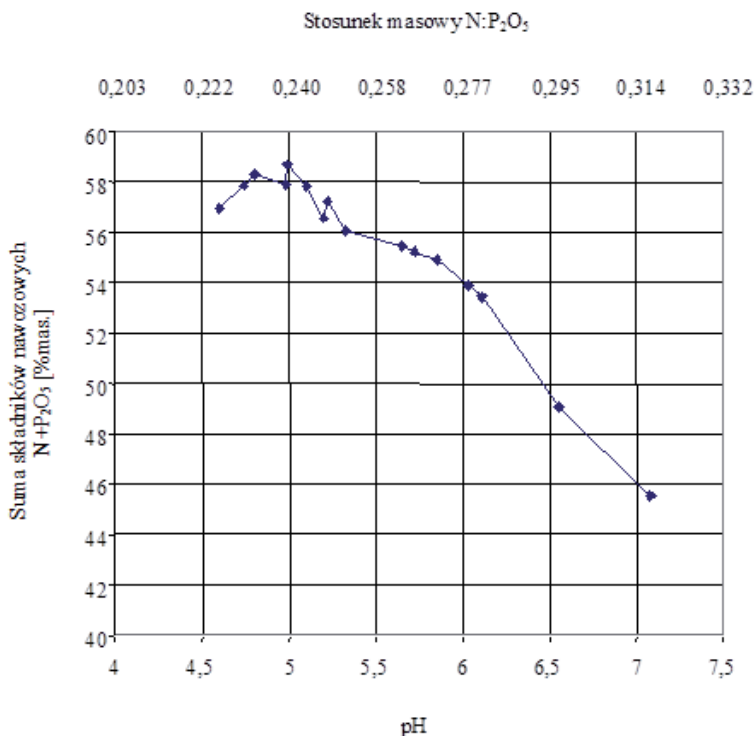


Podstawową wielkością charakteryzującą fizykochemiczne właściwości kwasu polifosforowego i jego soli jest stopień polikondensacji (K_p), nazywany też w literaturze przedmiotu stopniem konwersji kwasu ortofosforowego w polifosforowy, wyrażony jako stosunek stężenia masowego kwasów (lub fosforanów) skondensowanych do całkowitego stężenia kwasów fosforowych:

$$K_p = \frac{P_2O_5 \text{ ogólny} - P_2O_5 \text{ orto}}{P_2O_5 \text{ ogólny}} = \frac{P_2O_5 \text{ poli}}{P_2O_5 \text{ ogólny}} \quad (3)$$

W roku 1957 w USA firma TVA wprowadziła na rynek kwas polifosforowy i produkt ciekły powstały przez amonizację tego kwasu. Bardzo dobra rozpuszczalność w wodzie soli amonowych kwasów: pirofosforowego, trifosforowego i tetrafosforowego pozwoliła na otrzymanie roztworu wodnego o składzie nawozowym NPK (jako $N-P_2O_5-K_2O$) 10-34-0 a nawet 11-37-0, podczas gdy na bazie samego tylko kwasu ortofosforowego można otrzymać roztwór formuły 8-24-0 [4]. W ten sposób po raz pierwszy otrzymano bogatą formułę nawozu NP w postaci roztworu rzeczywistego. Sumaryczny skład nawozowy jest równie bogaty jak w nawozach stałych. Przewaga roztworów fosforanów skondensowanych nad ortofosforanowymi jest wyraźna, jeżeli się porówna maksymalne stężenie podstawowych składników pokarmowych w obu wypadkach, czyli sumę $N+P_2O_5$ przy $pH \sim 5,5-6,5$. W układzie $NH_4H_2PO_4-(NH_4)_2HPO_4-H_2O$ można uzyskać maksymalnie około 33% ($N+P_2O_5$), podczas

gdy przy obecności polifosforanów można osiągnąć zawartość 49-52% mas. podstawowych składników (rys. 2). W warunkach równowagi fazowej w temperaturze 25°C faza ciekła zawiera oprócz wodorooortofosforanu amonu, głównie fosforany piro i tripoli w postaci soli obojętnych lub kwaśnych [5].



Rysunek 2. Rozpuszczalność w układzie $NH_3 - H_3PO_4 - H_4P_2O_7 - H_5P_3O_{10} - H_2O$ w 25°C w zależności od pH lub stosunku wagowego N:P₂O₅ według: Williard, J.W., Dillard, E.F.[5]

Ilość azotu związanego z polifosforanami obecnymi w roztworze oraz sumaryczna zawartość składników pokarmowych w nim zależy od ilościowo – jakościowego składu polifosforanów obecnych w roztworze, można więc te wielkości opisać w badanym zakresie z dość dobrym przybliżeniem jako funkcje K_p i pH. Maksymalną łączną zawartość składników pokarmowych w badanym zakresie otrzymuje się dla $K=80\%$ i $pH\sim 5$. Skład roztworów polifosforanów

amenu zmienia się w czasie przechowywania. Ze względu na chemiczną złożoność układu obserwacja hydrolizy poszczególnych, indywidualnych fosforanów jest trudna. We wszystkich przechowywanych próbkach koncentratów nawozowych NP w wyniku hydrolizy następuje obniżenie się stopnia polikondensacji K_p , czyli inaczej obniżenie zawartości form skondensowanych w roztworze. Dla próbek obojętnych hydroliza jest prawie niezauważalna, trudna do wyznaczenia w okresie pół roku. Dla roztworów bardziej kwaśnych zaobserwowano wyraźne obniżanie się stopnia polikondensacji w czasie, ale zmiany te nie są duże. Dla najbardziej kwaśnych roztworów w analizowanym zakresie (o pH bliższym 4) istotne zmiany, w praktyce mogące spowodować wytrącanie się osadów, występują dopiero po około 3 miesiącach. Nie znaczy to, że w przypadku indywidualnego polifosforanu, na przykład trójpolifosforanu, zmiany jego zawartości w przechowywanych próbkach nie są duże. Obserwacja pojedynczej formy polifosforanu jest trudna, gdyż z rozpadu wyżej skondensowanych form powstają niżej skondensowane, ale nie od razu ortofosforany. Uwzględniając uwarunkowania agrochemiczno-biologiczne oraz właściwości fizykochemiczne roztworów wodnych polifosforanów amenu można stwierdzić, że największe znaczenie praktyczne mogą mieć roztwory o pH w zakresie 6-6,5, w tym roztwory o zawartości azotu 10-11% masowych N i fosforanów 34-37% mas. P_2O_5 [6].

Roztwory o wysokiej zawartości polifosforanów mają tak silną tendencję do przechłodzeń, że czasem dokładne określenie temperatury wysalania się jest trudne [7]. Roztwór o stosunku N: P_2O_5 ~0,3 (NP 11-37) i stopniu K_p ~40-80% może być stabilny w temperaturze 0°C przy składzie N+ P_2O_5 wyższym od równowagowego przez miesiące, a nawet do pół roku. Test trwałości roztworów metastabilnych prowadzony przez miesiąc w temperaturze 0°C dla składu NP 11-37 wykazał najwyższe przesylenie względem zawartości równowagowej dla stopnia polikondensacji K_p ~60%. Powyżej K_p =60% efekt przechłodzenia słabnie, a poniżej 20% nie był obserwowany [6-8]. Inne badania stabilności roztworów polifosforanu amenu wykazały, że są one bardzo stabilne przy pH obojętnym (optymalne pH=6,4) i w temperaturze nie wyższej niż 25°C. Obniżenie pH poniżej 2,3 i podwyższenie temperatury do 50°C spowodowało prawie całkowitą hydrolizę trifosforanów i 96% hydrolizę pirofosforanów w ciągu 28 dób [9].

Duże znaczenie dla praktycznych zastosowań roztworów polifosforanów amenu ma wiedza o temperaturze wysalania się soli z roztworów. Slack i inni [7] wyznaczyli liniową zależność między rozpuszczalnością a temperaturą wysalania się roztworów nawozów polifosforanowych o znanych zawartościach fazy stałej w 32°F (tzn. 0°C). Zależność ta ma postać:

$$Y = A + B (t - 32^{\circ}\text{F}) \quad (4)$$

gdzie:

Y = całkowita zawartość składników pokarmowych ($N+P_2O_5$) w roztworze nasyconym w badanej temperaturze, [% mas.]

A = całkowita zawartość składników pokarmowych ($N+P_2O_5$) w roztworze nasyconym w temperaturze 32°F (0°C), [% mas.], dla tego samego $N: P_2O_5$

B = temperaturowy współczynnik rozpuszczalności dla soli pozostających w równowadze z roztworem nasyconym

t = temperatura równowagowa [$^{\circ}\text{F}$]

Przedstawiona zależność dotyczy roztworów NPK otrzymanych z NP 11-37. Współczynniki B zostały wyznaczone przez autorów doświadczalnie. Ci sami autorzy stwierdzili, że główną solą strącającą się z roztworu NP 11-37 jest dwuhydrat trójpolifosforanu pięcioamonu.

Z powodu wysokiej lepkości i złych właściwości podczas przechowywania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego problemem do rozwiązania były tanie a skuteczne techniki oczyszczenia tego kwasu. Usunięcie zanieczyszczeń takich jak: Fe, Al, Mg, Ca, SO_3^{2-} , F^- jest niezbędne dla otrzymania stabilnego w czasie ciekłego produktu nawozowego NP – nawozowego roztworu polifosforanu amonu [3, 4].

3. METODY OCZYSZCZANIA EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO

Najpowszechniejsza jest metoda oczyszczania kwasu fosforowego przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem. Istnieje kilka technologii ekstrakcji wymienionych niżej. Większość z tych metod jest za droga, aby zastosować ją do wytwarzania produktu o jakości nawozowej. Wstępną obróbkę oczyszczającą kwas fosforowy został opracowano wspólnie przez Prayon i IMC pod koniec lat siedemdziesiątych w zakładzie New Wales na Florydzie. Wstępna obróbka kwasu eliminuje zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne oraz stabilizuje kwas. Proces polega na: chłodzeniu kwasu surowego odbieranego bezpośrednio z procesu ekstrakcyjnego, sedymentację zanieczyszczeń w pierwszym osadniku, odbarwienie przy pomocy gliniek i drugiej sedymentacji, filtracyjne usunięcie zanieczyszczeń oraz, przy dużej ilości zanieczyszczeń organicznych zastosowanie absorpcji na węglu aktywnym. Takie postępowanie pozwala uzyskać tak zwany „green phosphoric acid”. Taka czystość powinna być wystarczająca dla produkcji polifosforanów nawozowych. W tych warunkach, otrzymany przejrzysty „zielony kwas”, jest całkowicie wolny od jakichkolwiek mineralnych lub organicznych

substancji stałych i od rozpuszczalnych substancji humusowych [10].

Firma Albright & Wilson opracowała proces oczyszczania kwasu fosforowego za pomocą ketonu metyloizopropylowego (MIBK). Był on stosowany przez firmę Stamicarbon do rozdzielania kwasu azotowego od fosforowego. W 1976 r. w Whitehaven zbudowano instalację produkującą 40 000 t/r kwasu fosforowego (wartość przeliczona na P_2O_5). Podstawą instalacji było 9 poziomych mieszalników/osadników, w których prowadzona była ekstrakcja. Do 7. i 9. mieszalnika wprowadzano wodę. Następnie dokonano modyfikacji procesu powiększając mieszalniki i dodając jeden węzeł strippingu wodą. Kolejną modyfikacją był proces UFEX, gdzie zastosowano specjalną kolumnę, w której mieszano MIBK, kwas fosforowy i kwas siarkowy 77%. Taka ekstrakcja charakteryzowała się korzystniejszą dystrybucją kwasu fosforowego pomiędzy fazę wodną i organiczną, co przyczyniło się do lepszego odzysku kwasu. W 1987 r. kolejna modyfikacja pozwoliła na produkcję spożywczego H_3PO_4 metodą ekstrakcyjną i polegała ona na dodatkowym zastosowaniu ługu sodowego, który był wprowadzany do ekstraktorów. Otrzymywano kwas fosforowy o stężeniu 42% P_2O_5 . [3]

Do procesu oczyszczania kwasu opracowanego przez Budenheim stosuje się 28-30% kwas fosforowy, który poddaje się wstępnemu oczyszczaniu, m. in. z użyciem wodorosiarczku sodu i węgla aktywnego. Kwas miesza się z 50% NaOH i izopropanolem, następnie jest on wprowadzany do baterii 10 mieszalników. Po opuszczeniu mieszalników mieszanina przechodzi przez kolumnę jonitową, a izopropanol zostaje oddestylowany. Na końcu kwas jest zatężany, produkt ma stężenie 54-62% P_2O_5 i spełnia wymogi do zastosowania w przemyśle spożywczym [3].

Znany jest też proces ekstrakcyjny FMC. Jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny zastosowano tu mieszaninę fosforanu tributylu (TBP) i nafty w stosunku 4:1 (masowo). Ekstrakcję prowadzi się w dwóch kolumnach zaprojektowanych przez firmę Kühni i sześciu mieszalnikach/osadnikach [3].

W procesie IMI jako rozpuszczalnik organiczny stosowany jest eter diizopropylowy. Jako produkt końcowy otrzymywany jest kwas o stężeniu 95% H_3PO_4 . W 1966 r. firma Arad Chemical Industries zaprojektowała instalację na bazie procesu IMI, o zdolności produkcyjnej 165 000 t/r P_2O_5 . Bardziej rozbudowana instalacja powstała w Coatzacoalcos (Meksyk). Produkuje się tam również spożywczy kwas fosforowy [3].

W procesie głębokiego oczyszczania firmy Prayon podstawę procesu stanowią trzy węzły: ekstrakcji, przemywania wodą i strippingu parowego produktu. Jednak w odróżnieniu od poprzednich procesów operacje te realizowane są w odpowiednich kolumnach, bez mieszalników/osadników.

W procesie otrzymuje się spożywczy kwas fosforowy, ale ubocznie powstają produkty bardziej zanieczyszczone stosowane do produkcji nawozów oraz w innych procesach przemysłowych [3].

W procesie Rhône-Poulenc wykorzystuje się 100% fosforan tributylu (TBP). Instalacja zawiera kolumnę Kühni i kaskadę mieszalników/osadników. Instalacje tego typu znajdują się w Geismar (USA) i Rouen (Francja). Ta ostatnia jest bardziej rozbudowana, a jej zdolność produkcyjna wynosi 100 000 t/r kwasu fosforowego o stężeniu 56% P₂O₅ [3].

W stosunkowo nowym procesie Bateman w węźle ekstrakcji zastosowano specjalnie zaprojektowaną kolumnę przez powyższą firmę. Standardowo do kolumny od góry wprowadza się ciecz o większej gęstości, od dołu o gęstości mniejszej, jednakże dodatkowo od dołu kolumny wprowadzane jest powietrze, które dostarczane jest pulsacyjnie z określoną częstotliwością. Zastosowanie takiego rozwiązania znacznie poprawia efektywność ekstrakcji [11].

Ze zgłoszenia patentowego WO2014/018420 A1 znana jest również metoda odzyskiwania lub usuwania metali lub ich tlenków z kwasu fosforowego otrzymywanego metodą mokrą. Proces polega na zastosowaniu wymiany jonowej w sposób ciągły. Otrzymywany produkt ma odpowiednią charakterystykę jako półprodukt do otrzymywania nawozów, kwasu superfosforowego i innych produktów fosforowych. W procesie użyto żywicy kationowymiennych firmy Purolite, opartych na polistyrenie i diwinylobenzenie oraz ich odpowiedników, użyto również żywicy DOWEX MSC 650™ oraz jej odpowiedników. Materiałem jonowymiernym może być żywica, a także inny materiał zawierający grupy chelatujące i inne ugrupowania mogące wiązać metale. Materiały jonowymienne mogą występować w formie kulek, siatek, ziaren, różnych nanostruktur i hydrożeli. Regeneracja złoża prowadzona jest z użyciem mocnych kwasów, takich jak H₂SO₄, HNO₃, HCl i innych. Stężenie kwasów może wahać się między 5 a 98%. Mieszanina przeznaczona do oczyszczenia jest wcześniej filtrowana. Odciek po procesie może być traktowany wapnem w celu wytrącenia zawartych w nim metali w postaci wodorotlenków. Inny wariant dopuszcza możliwość traktowania odcieku surowcem fosforytowym. Dopuszcza się również możliwość odzysku metali poprzez selektywną krystalizację ich soli [12].

4. METODY PRODUKCJI KWASU POLIFOSFOROWEGO I POLIFOSFORANU AMONU

Polikondensacja kwasu ortofosforowego do polifosforowego przebiega według równania reakcji:



Metody wytwarzania kwasu polifosforowego można podzielić na pięć technologii o zasadniczym znaczeniu:

- Metoda z zastosowaniem stałego P_2O_5
W tym procesie kwas polifosforowy otrzymywany jest poprzez dodatek P_2O_5 w postaci stałej do roztworu kwasu fosforowego. Reakcja prowadzona jest w reaktorze zbiornikowym wyposażonym w mieszadło. Z reaktora bezpośrednio odbiera się produkt. W zależności od wymagań jakościowych produkt filtruje się, można również przeprowadzić odbarwienie za pomocą nadtlenu wodoru lub kwasu azotowego. Z powodu dużej korozyjności produktu, armaturę wyklada się teflonem, grafitem lub tantalem [3].
- Metoda termiczna
Jest to proces związany z termiczną metodą produkcji kwasu fosforowego. Przy kondensacji gazowego P_2O_5 z dodatkiem wody, powstaje kwas, którego stężenie można dostosować do wymagań poprzez kontrolowanie ilości wody [3].
- Metoda z zastosowaniem gorącego powietrza
Zasadniczym elementem instalacji jest kolumna z wypełniona elementami grafitowymi. Od dołu kolumny wprowadzane jest gorące powietrze ogrzane do temp. 600-700°C. Temperatura zmienia się w zależności od wymaganego stężenia produktu. Na górę kolumny podawany jest kwas fosforowy o stężeniu 75-85%. W trakcie opadania cieczy, stężenie kwasu zwiększa się. Z dołu kolumny odbierany jest produkt, który poddawany jest filtracji. Stężenie produktu jest dostosowywane do wymagań za pomocą rozcieńczonego kwasu fosforowego [3].
- Metoda elektrotermiczna
Ten proces został opracowany w latach 70. przez firmę Albright & Wilson. Proces zateżniania kwasu fosforowego jest realizowany w specjalnych aparatach złożonych z zamkniętego grafitowego cylindra. Cylinder jest otoczony elastyczną masą antracytową. Do aparatu wzdłuż jego osi wprowadzona jest grafitowa elektroda, a obok umieszczone są rury doprowadzające produkt i odprowadzające pary. W ścianie bocznej umieszczony jest króciec do odprowadzania produktu. Do elektrody i obudowy cylindra przyłożone jest napięcie elektryczne. W procesie standardowo uzyskiwany jest kwas 116% H_3PO_4 [3]. Odmianą tej metody technologicznej jest proces opracowany w Polsce w Instytucie Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach [13]. Kwas polifosforowy jest tu wytwarzany na skalę przemysłową, między

innymi w oparciu o patent [14]. Oryginalne rozwiązanie trójsekccyjnej wyparki elektrotermicznej zapewnia kontrolowane wytwarzanie kwasu o stężeniu 73-80% mas. P_2O_5 w oparciu o kwas fosforowy termiczny. Parametrem decydującym jest temperatura ($>400^{\circ}C$) i czas przebywania medium w wyparce (ok. 5 h). Wykorzystanie zjawiska wydzielania się ciepła podczas przepływu prądu przez kwas do jego zatężania pozwoliło uniknąć wielu problemów materiałowo-konstrukcyjnych i w prosty sposób otrzymywać kwas polifosforowy o bardzo dobrych parametrach jakościowych, przydatny do wielu zastosowań.

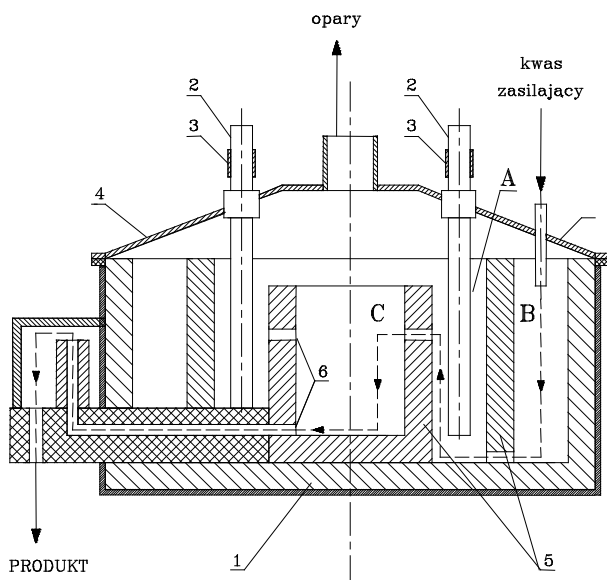
- Metoda z zastosowaniem mikrofal

Metoda ta znana jest z patentu US5951831, który zawiera opis metody otrzymywania polimerów zawierających fosfor na drodze polimeryzacji kondensacyjnej. Metoda ta ma zastosowanie w przypadku związków zawierających w cząsteczkach dwie grupy hydroksylowe połączone z atomem fosforu. Proces ten można również zaadaptować do realizacji zatężania kwasu fosforowego lub jego soli. Możliwe jest zatężanie kwasu fosforowego od stężenia 85% do 100-118% i wyższych. Wg autorów kondensacja soli fosforowych również może prowadzić do powstawania kwasu polifosforowego. Kwas ten może być otrzymywany z fosforanu monoamonowego z ubocznym powstawaniem amoniaku [15].

5. BADANIA KRAJOWE NAD WYTWARZANIEM NAWOZOWEGO FOSFORANU AMONU ZASTOSOWANIU GO W WIELOSKŁADNIKOWYCH NAWOZACH CIEKŁYCH

Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” posiada własną technologię wytwarzania nawozowego polifosforanu amonu, którą realizuje w skali małotonażowej. Zaprojektowana i wybudowana instalacja doświadczalno-produkcyjna posiada zdolność produkcji 250 t nawozu/rok, co wynika bezpośrednio ze zdolności produkcyjnej istniejącej instalacji kwasu polifosforowego, który to kwas jest podstawowym surowcem do wytwarzania nawozu ciekłego 10-34-0 znanego na rynku jako APP. Produktowi nadano nazwę handlową POFAM-N. Instalacje kwasu polifosforowego i POFAM N są ze sobą ściśle powiązane przez dobudowanie węzła dozowania kwasu i amoniaku. Obie instalacje pracują w sposób ciągły, wytwarzany kwas polifosforowy jest odbierany i kierowany za pośrednictwem zbiornika pośredniego do produkcji nawozu ciekłego 10-34-0 (POFAM N). Instalacja ciągła w skali produkcji małotonażowej rozpoczęła pracę w roku 2005 i pracuje do dziś. Surowcem wykorzystywanym na tej instalacji jest kwas fosforowy termiczny lub kwas o czystości spożywczej. Zanieczyszczenia w postaci jonów metali wielowartościowych są w trakcie

procesu zateżenia i polimeryzacji kompleksowane, tworząc struktury nieprzewodzące lub słabo przewodzące. Warunkiem wykorzystania w procesie kwasu ekstrakcyjnego jest oczyszczenie go od zanieczyszczeń metalicznych do poziomu kwasu termicznego. Do zateżenia i polikondensacji kwasu fosforowego termicznego zastosowano znajdujące się w IChN urządzenie półtechniczne – elektrotermiczną wyparkę trójsekcyjną zbudowaną według patentu [14], której konstrukcję pokazano na rysunku 3. Urządzenie wykorzystuje zależność, że w trakcie przewodzenia prądu przez jony znajdujące się w roztworze elektrolitu wytwarzane jest ciepło w ilości proporcjonalnej do kwadratu natężenia prądu. W ten sposób kwas przewodzący prąd pomiędzy elektrodami zanurzonymi w nim nagrzewa się, a wydzielone ciepło zużywane jest na odparowanie wody i na reakcję polikondensacji kwasu fosforowego do polifosforowego. W instalacji przy zastosowaniu niskich napięć prądowych i wysokich natężeń uzyskuje się temperaturę ponad 400°C.



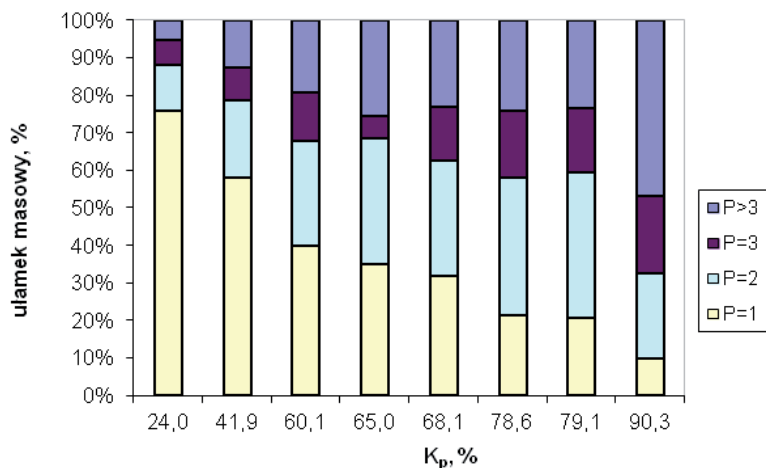
Rysunek 3. Wielosekcyjna wyparka elektrotermiczna do polikondensacji kwasu fosforowego.

A – strefa pracy, B – strefa zasilania, C – strefa odbioru produktu

1 – izolowany korpus wyparki, 2 – elektrody grafitowe, 3 – doprowadzenie prądowe, 4 – pokrywa, 5 – przegrody, 6 – kanały przepływowe produktu.

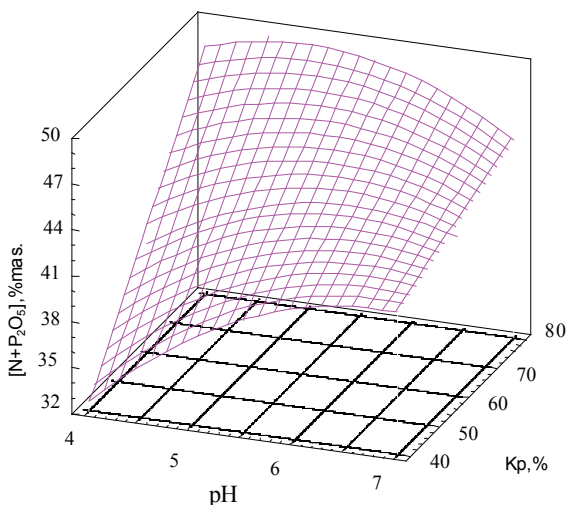
Badania stabilności roztworów polifosforanu amonu rozpoczęto od wytwarzania termicznego kwasu polifosforowego o zróżnicowanym stopniu polikondensacji w elektrotermicznej wyparce i następnie wyprodukowano serię roztworów podstawowych polifosforanów amonowych o pH w zakresie 4-7 i o zróżnicowanym stopniu polikondensacji $K_p = 40-80\%$. Jako surowce stosowano termiczny kwas polifosforowy o różnym stopniu polikondensacji K_p oraz wodę amoniakalną techniczną o zawartości 25 %mas. NH_3 . Analizy otrzymanych roztworów podstawowych pozwoliły na sformułowanie zależności charakteryzujących właściwości fizykochemiczne układu w badanym zakresie pomiarowym z wykorzystaniem matematycznych metod modelowania statystycznego, w tym zależności między pH i K_p a całkowitą zawartością składników pokarmowych ($\text{N}+\text{P}_2\text{O}_5$, % mas.) w badanych roztworach. Zbadano również stabilność w czasie podstawowych roztworów polifosforanów amonu w założonym zakresie zmienności pH i K_p . Sformułowanie doświadczalnego równania hydrolyzy [6, 16].

Roztwory nawozowe polifosforanów amonu charakteryzuje obecność liniowych form fosforanów od ortofosforanów, przez piro – i tripolifosforany aż do niewielkiej ilości form wyżej skondensowanych. Ich udziały masowe w całkowitej ilości fosforanów zależą od pH i od stopnia K_p . Poniższy rysunek (rys. 4) ilustruje zmiany składu roztworu APP w zależności od stopnia polikondensacji K_p dla roztworów o pH 6,5.



Rysunek 4. Rozkład masowy fosforanów w roztworach polifosforanów amonu o $\text{pH} = 6,5$

Natomiast rys. 5 ilustruje zmiany zawartości składników nawozowych w stabilnym roztworze APP w zależności od pH i K_p na podstawie wyników własnych badań [6, 16, 17]. Należy pamiętać, że badane roztwory nie są zanieczyszczone metalami ani zanieczyszczeniami organicznymi. Można otrzymać roztwory nawozowe polifosforanu amonu o stężeniach makroskładników nawozowych w roztworze między 32 a 49,5 % mas. ($N+P_2O_5$).

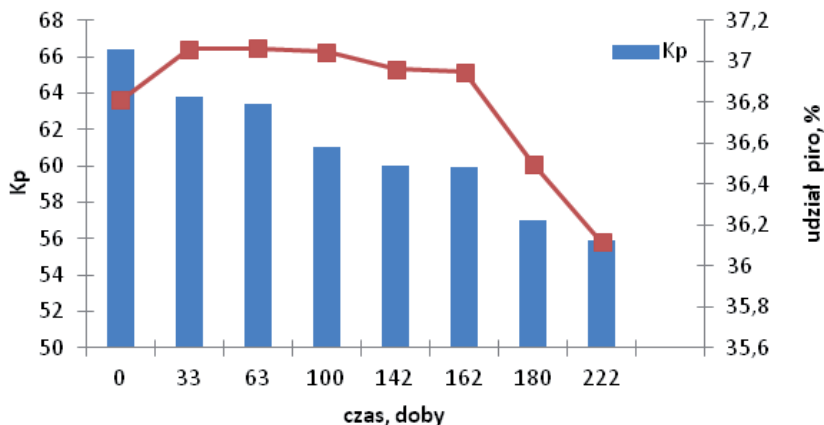


Rysunek 5. Maksymalna suma zawartości N i P w roztworze APP w zależności od jego pH i K_p

Reakcja polikondensacji jest odwracalna. Z tego wynika zmiana składu roztworów polifosforanów amonu w czasie przechowywania. Ze względu na chemiczną złożoność układu, obserwacja hydrolizy poszczególnych, indywidualnych fosforanów jest trudna. W wyniku hydrolizy następuje obniżenie się stopnia polikondensacji K_p , czyli inaczej obniżenie zawartości form skondensowanych w roztworze (rys. 6).

Roztwory APP o względnie wysokich stężeniach makroskładników i równocześnie stabilne w czasie charakteryzuje pH w granicach 5-7 i stopień polikondensacji $K_p = 50-80\%$. Znaczenie agrochemiczne mają te roztwory polifosforanów amonu, które zachowują względną stałość składu polimerowego polifosforanów obecnych w roztworze użytkowym, co oznacza, że w warunkach przechowywania i przetworstwa szybkość hydrolizy – reakcji odwrotnej do

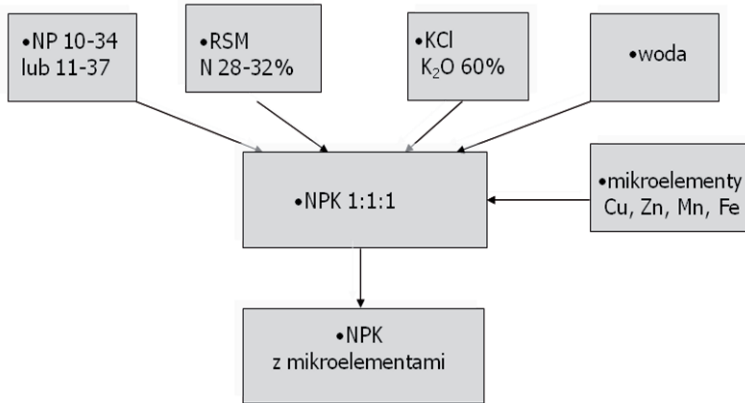
polikondensacji fosforanów wyżej skondensowanych do niżej skondensowanych – jest względnie mała. Proces hydrolizy jest przyspieszany przez zwiększenie kwasowości roztworu oraz obecność kationów metali.



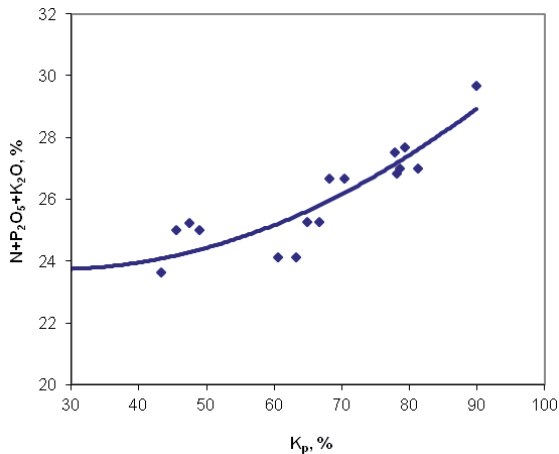
Rysunek 6. Postęp hydrolizy w trakcie przechowywania w temp. 18°C dla roztworu APP o początkowym $K_p=66,3\%$

Roztwór APP może być stosowany w praktyce rolniczej zarówno samodzielnie, jak i w mieszankach; w tym w mieszaninie z roztworem saletrzano – mocznikowym (RSM), który jest jedynym nawozem płynnym, roztworowym, wytwarzanym w Polsce w skali masowej. Badane były również roztwory NPK o składzie zrównoważonym, otrzymywane jak na schemacie (rys. 7). W zależności od udziału polifosforanów we wprowadzonych do roztworu fosforanach otrzymano trwałe składy od: 8:8:8 do około 9,5:9,5:9,5 przy założeniu, że azot uzupełniany jest roztworem saletrzano-mocznikowym (RSM 32) lub samym moczkiem, a potas białą solą potasową. Roztwory nawozowe powinny się charakteryzować wysoką zawartością sumy składników pokarmowych ($N+P_2O_5+K_2O$) i jak najniższą temperaturą krystalizacji, korzystnie ok. 0°C. Badano również możliwość wzbogacenia składu skoncentrowanego nawozu kompleksowego o mikroelementy, takie jak: Zn, Cu, Mn, Fe (16,17). Z układu APP – RSM – KCl przy zachowaniu stosunku masowego $N:P_2O_5:K_2O$ jak: 1:1:1 jako pierwszy wysala się azotan potasu powstający w wyniku reakcji obecnych w roztworze chlorku potasu i azotanu amonu. Ten związek ma najmniejszą rozpuszczalność i ogranicza stężenie składników nawozowych

a przy schładzaniu pierwszy wytrąca się z roztworu. Wpływ obecności polifosforanów na możliwość podniesienia stężenia składników nawozowych był przedmiotem szczegółowych badań. Stwierdzono, że wpływ ten zależy od stopnia kondensacji, co ilustruje rys. 8. Wpływ ten jest niewielki, ale pozwala podnieść koncentrację nawozu z 8:8:8 do 9:9:9 przy $K_p > 50\%$ [19, 20].

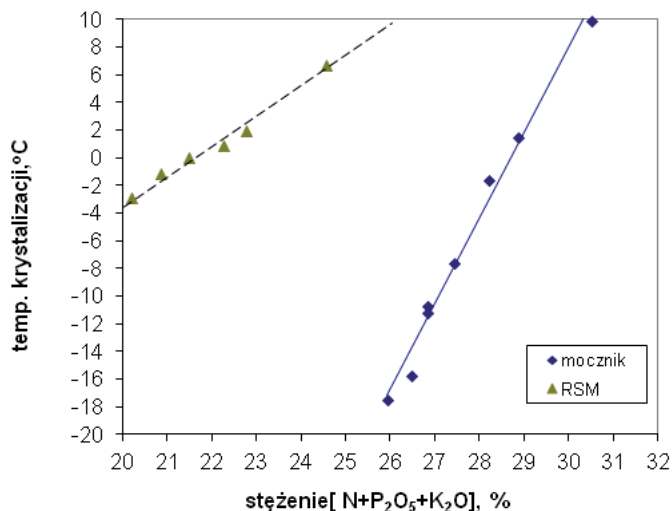


Rysunek 7. Schemat ideowy otrzymywania nawozów NPK i NPK z mikroelementami z roztworu APP (NP 10-34 lub 11-37)

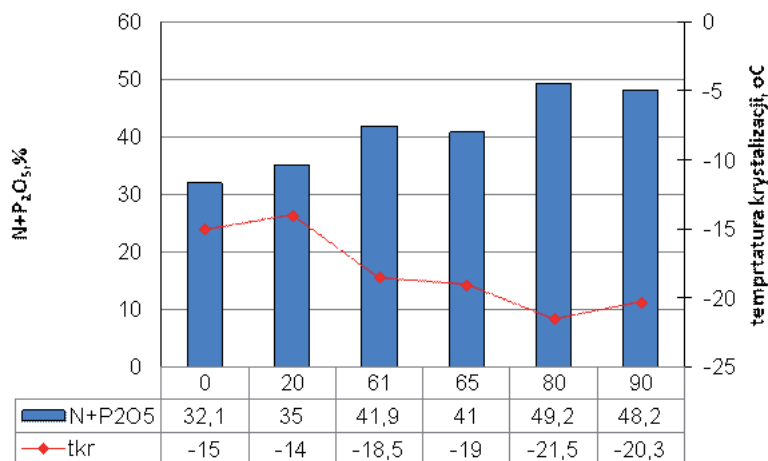


Rysunek 8. Wpływ stopnia polikondensacji na maksymalną zawartość składników nawozowych w roztworze NPK utworzonym z APP-RSM-KCl.

Ważną właściwością użytkową ciekłych koncentratów nawozowych jest temperatura krystalizacji, inaczej temperaturą wysalania. Właściwość ta jest funkcją składu i stężenia. Dla składów NPK 8-8-8 utworzonych z polifosforanu amonu, RSM i KCl krystalizacja ma miejsce w temperaturach dodatnich (rys. 9), mimo że sam roztwór polifosforanu amonu krystalizuje w wyjątkowo niskich temperaturach (rys. 10). Temperatury krystalizacji roztworów nawozowych APP zależą od stopnia skondensowania fosforanów w nich zawartych, natomiast w roztworach NPK utworzonych z APP, RSM i KCl wpływ stopnia skondensowania fosforanów na temperaturę krystalizacji jest mały. Przeprowadzone badania wykazały, że można otrzymać roztwory nawozowe formuły 1:1:1 o wysokich stężeniach i ujemnych temperaturach krystalizacji zastępując RSM w całości lub częściowo mocznikiem [20].

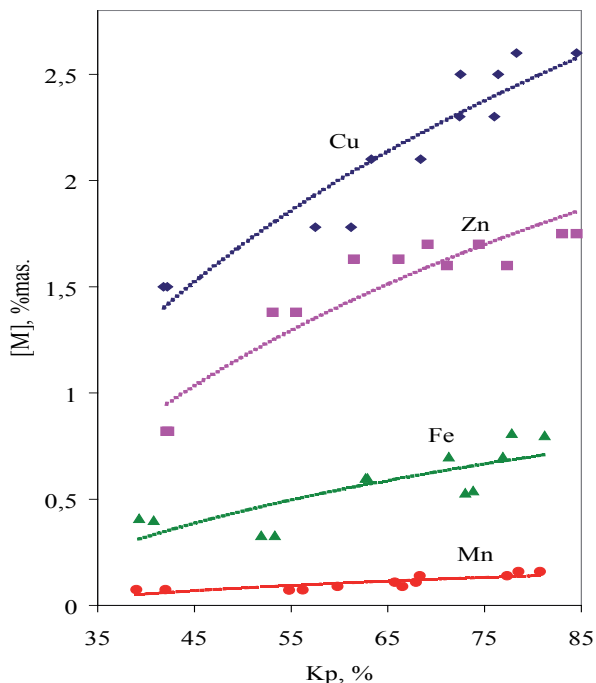


Rysunek 9. Temperatury krystalizacji roztworów NPK 8:8:8 w zależności od składu; stopień kondensacji polifosforanu: $K_p = 79\%$, za [8]



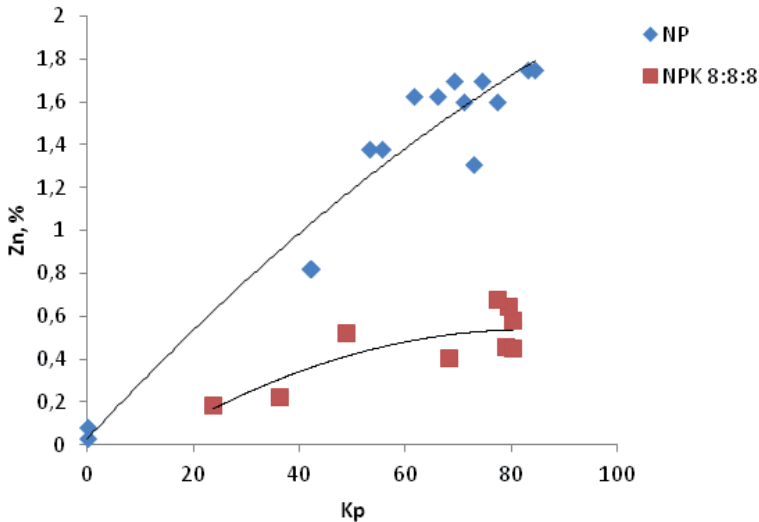
Rysunek 10. Temperatury krystalizacji roztworów APP w zależności od K_p

Oprócz uzyskania wyższych stężeń podstawowych składników nawozowych w roztworze wodnym, polifosforany pozwalają też na umieszczenie w nim kationów mikroelementów niezbędnych dla metabolizmu uprawianych roślin. Rozpuszczalność mikroelementów w nawozowych roztworach orto/polifosforanów amonu (APP) rośnie wraz ze wzrostem stężenia skondensowanych form fosforanów w sposób zróżnicowany w odniesieniu do różnych mikroelementów. Sekwestracja polifosforanami, czyli reakcja kompleksowania kationów mikroelementów obecnych w nawozach ciekłych zespołem ligandów polifosforanowych, działa tylko czasowo, ponieważ ma wpływ opóźniający na równowagę reakcji strącania poprzez kontrolę kinetycznych czynników wzrostu kryształów strącającego się osadu. Nawozy ciekłe utrzymują czasową klarowność w okresie specyficznej quasi – równowagi pomiędzy rozpuszczalnymi składnikami roztworu. Badania zdolności sekwestrujących zespołu anionów polifosforanowych w zależności od K_p opisano w publikacjach [6, 17, 20]. Kierując się aplikacyjną użytecznością wykonywanych badań, a także empirycznie stwierdzaną nieznaczną zmiennością stężeń w okresie 14-30 dni od sporządzenia roztworów, oznaczanie składu roztworów wykonywano po 30 dniach od wytworzenia roztworów bazowych i wprowadzania do nich mikroelementów. Roztwory przechowywano w temperaturze 18-20°C.



Rysunek 11. Maksymalne trwałe stężenia mikroelementów w roztworze APP w zależności od jego K_p

Zjawisko kompleksowania mikroelementów przez polifosforany w roztworach nawozowych APP i NPK złożonego z APP-KCl-RSM przebadano szczegółowo na przykładzie cynku wprowadzanego w postaci siarczanu [20]. Rozpuszczalność cynku w roztworach polifosforanu amonu (APP) i utworzonych z niego roztworów NPK jest proporcjonalna do zawartości w nich polifosforanów (rys. 12). Nie zaobserwowano korelacji między zawartością konkretnej formy fosforanu skondensowanego a maksymalnym stężeniem cynku osiąganym w stabilnym roztworze. Rozpuszczalność cynku w roztworze o składzie 8-8-8 bez polifosforanów jest minimalna.



Rysunek 12. Trwałe stężenia siarczanu cynku w roztworach orto/polifosforanów amonu (APP) oraz w roztworach NPK 8-8-8 z nich utworzonych w zależności od zawartości polifosforanów

Badania nawozowych roztworów polifosforanu amonu obejmowały również roztwory wzbogacone siarką w postaci tiosiarczanu amonu lub potasu. Do polifosforanów o formule 10-34 wprowadzano roztwór tiosiarczanu amonu o składzie nawozowym 12-0-0-26(S), który jest stosowany w nawożeniu płynnym np. w USA. Otrzymano również w skali małotonażowej roztwór tiosiarczanu potasu (KTS) o składzie nawozowym 0-0-2-17(S). W publikacji [21] przedstawiono, na podstawie własnych badań, możliwości i ograniczenia wykorzystania roztworów tiosiarczanów w recepturach trwałych nawozów w postaci roztworów zawierających ponadto RSM i polifosforany amonu. Wyniki można podsumować następująco: roztwór tiosiarczanu amonu (ATS) o składzie jak podano wyżej, miesza się zarówno z RSM jak i APP bez ograniczeń nie tworząc zmętnień ani osadów. Również roztwór KTS (tiosiarczanu potasu) miesza się praktycznie bez ograniczeń z polifosforanami amonu (10-34-0 APP). Mieszalność RSM z KTS jest ograniczona strącaniem się kryształów azotanu potasu, który ulega wysoleniu po przekroczeniu jonowego iloczynu rozpuszczalności KNO_3 . Rozpuszczalność tego związku w wodzie wynosi: 13,3 g/100g w 0°C, 20,9 g/100g w 10°C i 31,6 g/100g w 20°C. W temperaturze

pokojoyej można mieszać KTS z RSM w proporcji wagowej jak 1:0,9. W układach złożonych z tiosiarczanów i polifosforanów nie stwierdzono zwiększonej hydrolizy polifosforanów do ortofosforanów. Roztwory tiosiarczanów są trwałe w środowisku alkalicznym. Gwałtowne zakwaszenie lub obniżenie pH poniżej 6 powoduje stopniowe strącanie się koloidalnej siarki atomowej. Ogranicza to stosowanie tych związków w nawożeniu cieplem do roztworów obojętnych lub alkalicznych.

6. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania literaturowe oraz własne, można podsumować następująco:

1. Zaletą nawozowych roztworów polifosforanów amonu znanych jako APP, jest charakterystyczna dla nich wysoka zawartość makroskładników nawozowych: między 32 a 49,5 % mas. (N+P₂O₅). Ilość azotu związanego z polifosforanami obecnymi w roztworze oraz sumaryczna zawartość składników pokarmowych w nim zależy od ilościowo – jakościowego składu polifosforanów obecnych w roztworze, można więc te wielkości opisać w badanym zakresie z dość dobrym przybliżeniem jako funkcje K_p i pH.
2. Skład roztworów polifosforanów amonu zmienia się w czasie przechowywania. Roztwory o względnie wysokich stężeniach makroskładników i równocześnie stabilne w czasie charakteryzuje pH w granicach 5-7 i stopień polikondensacji K_p=50-80%.
3. APP jest roztworem wyjątkowo odpornym na niskie temperatury przechowywania.
4. Roztwory APP mieszają się dobrze z handlowym roztworem RSM i z roztworami nawozowymi tiosiarczanów amonu i potasu.
5. Roztwór APP znany jest ze zdolności sekwestracji wobec metali mikroelementowych, co oznacza, że zachowuje je w roztworze w postaci rozpuszczonej.
6. Wszystkie te zalety przemawiają za stosowaniem APP w nawożeniu w Polsce na szerszą niż dotychczas skalę. Przeszkoda w poszerzeniu stosowania APP w nawożeniu w Polsce są wysokie koszty i mała dostępność oczyszczonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego, który mógłby być podstawą dla uruchomienia produkcji APP w skali wielkoprzemysłowej.

LITERATURA

1. D.E.C. Corbridge, Phosphorus an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Elsevier, Amsterdam – Oxford – N.York, 1990.
2. D. Fati, T. Theys, O. Schrevens, New Process Route to Phosphoric Acid, International Fertilizer Society Proceedings 726, 2013.
3. R. Gilmour, Phosphoric acid, Purification, Uses, Technology and Economics, Taylor and Francis Group: New York, 2014.
4. Ullmann's Agrochemicals, Vol. 1, c 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-31604-5.
5. J.W. Williard, E.F. Dillard, *Solubility in system $NH_3-H_3PO_4-H_4P_2O_7-H_5P_3O_{10}-H_2O$ at 25°C*, J. of Chem. a. Engng. Data, Vol.20, 1975, No.4, 436-437.
6. B. Cichy, Praca doktorska: Zastosowanie kwasu polifosforowego i polifosforanów amonu do wytwarzania nawozów z mikroelementami, Politechnika Wroclawska, 2001.
7. Slack A.V., Potts J.M., Shaffer H.B., *Effect of polyphosphate content on properties and use of liquid fertilizers*, J. Agric. Food Chem., Vol.13, 1965, No. 2, 165-171.
8. B. Cichy, *Composition-dependent fluid fertilizer crystallization temperature*, Polish Journal of Chemical Technology, 2006, 8, 3; 12-14.
9. T. McBeath, E. Lombi, M. Mc Laughlin, E. Bünemann, *Polyphosphate-fertilizer solution stability with time, temperature, and pH*, J. Plant Nutr. Soil Sci. 2007, 170, 387–391.
10. M. Collin, Uranium extraction from phosphoric acid the experience of Prayon, Proceedings 766, 2015 International Fertiliser Society ISBN 978-0-85310-403-2.
11. Anonim, A pioneering Chinese plant comes on stream, Fertilizer International 2007, 419.
12. Patent WO 2014/018420 A1 K-TECHNOLOGIES, 2013.
13. J. Machej, B. Cichy, A. Krystek, *Efekt technologiczny zmiany skali i konstrukcji wyparki do elektrotermicznej dehydratacji i polikondensacji kwasu polifosforowego*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna 1996, 37, 17-20.
14. PL 177354, Elektrotermiczna wyparka wielosekcyjna, 1995.
15. US 5251831 (Albright & Wilson Americas Limited) 1997.
16. H. Górecki, B. Cichy, *Trwale roztwory nawozowe polifosforanów amonu*, Prace Naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu, zeszyt nr 1017, Chemia Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska, Wyd. AE we Wrocławiu, Wrocław 2004, 313-323.

17. B. Cichy, S. Folek, *Wieloskładnikowe nawozy ciekłe z polifosforanami*, Przem. Chem. 82/8-9, 2003, 822-825.
18. B. Cichy, S. Folek; *The role of polyphosphates in NPK liquid fertilizers*, "New Agrochemicals and their safe use for health and environment", Chemistry for agriculture v.5, CZECH-POL TRADE Prague – Brussels 2004 Prague – Brussels, s. 38-41. ISBN 80-239-3289-6.
19. B. Cichy, *Multicomponent Fluid Fertilizers Containing Polyphosphates*, Polish Journal of Environmental Studies, 2005, Vol 14, Supplement III, 19-26.
20. B. Cichy, S. Folek, *Utilisation of complexing abilities of polyphosphates in liquid fertilizers, based on the example of fertilizers type NP and NPK with zinc*, Ind. Eng. Chem. Res.; 2005; 44, 4513-4517.
21. B. Cichy, A. Paszek, *Nawozy ciekłe o wysokiej zawartości siarki*, Nawozy i Nawożenie, nr 4 (17), 2003, 31-40.

Rozdział 7

PROCESY WYTWARZANIA B-Ni WARSTW POWIERZCHNIOWYCH GALWANICZNO-DYFUZYJNO-LASEROWYCH

Aneta Bartkowska

Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań

1. WSTĘP

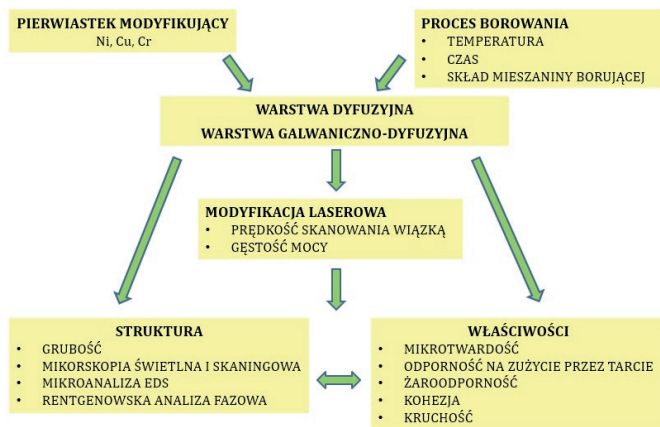
Kierunki rozwoju obróbek powierzchniowych obejmują procesy z wykorzystaniem wiązki wysokiej energii [1-7]. Odpowiedni dobór metod wytwarzania warstw powierzchniowych pozwala nie tylko uzyskać korzystne właściwości, ale również skrócić czas procesu i jego energochłonność. Jednak głównym celem wytwarzanych warstw powierzchniowych jest poprawa właściwości takich jak twardość, odporność na zużycie przez tarcie czy odporność korozyjna. Dlatego nieustannie poszukuje się technologii wytwarzania warstw powierzchniowych, która poprawiałaby właściwości obecnie stosowanych materiałów [1-11].

Jedną z metod obróbki powierzchniowej materiałów jest borowanie dyfuzyjne, w wyniku którego zwiększa się twardość i odporność na zużycie przez tarcie [8]. Warstwy te wytwarza się najczęściej na stali, w wyniku dyfuzji reaktywnej boru w głąb materiału. W efekcie otrzymuje się warstwę złożoną z borków żelaza FeB znajdujących się przy powierzchni i leżących głębiej borków żelaza Fe₂B. Struktura warstw borowanych ma wygląd iglasty, o kierunku igieł skierowanych prostopadle do powierzchni i równoległe do kierunku dyfuzji atomów boru. Iglasta struktura warstwy zapewnia jej dobre połączenie z podłożem. Pewnym mankamentem jest ich kruchość w strefie

przypowierzchniowej, która może przejawiać się odpryskiwaniem i łuszczeniem warstwy od podłoża [8]. Temu niekorzystnemu zjawisku można zapobiec przez wytwarzanie warstw borowanych jednofazowych pozbawionych kruchej strefy [8], jak również przez wytwarzanie warstw kompleksowych na drodze łączenia znanych zabiegów obróbki powierzchniowej np. borowania i chromowania [9-11], borowania i niklowania [6], borowania i miedziowania [8, 11], a także przez zastosowanie laserowej obróbki cieplnej [3-6].

Wcześniejsze badania potwierdziły, że stosując metodę galwaniczno-dyfuzyjno-laserową wytworzone warstwy mają mniejszą kruchość, zachowując przy tym dobrą przyczepność warstwy do podłoża, twardość, odporność na zużycie przez tarcie, jak również żaroodporność [5, 6]. Schemat procesu wytwarzania warstwy powierzchniowej w wyniku połączenia kilku obróbek przedstawiono na rysunku 1.

Warstwę powierzchniową można modyfikować sterując parametrami obróbki galwanicznej, dyfuzyjnej oraz laserowej. W ten sposób oddziałując na mikrostrukturę oddziałujemy na właściwości warstwy wierzchniej.



Rysunek 1. Schemat wytwarzania warstw powierzchniowych

W niniejszej pracy wytwarzano warstwy kompleksowe w procesie łączonych obróbek galwaniczno-dyfuzyjno-laserowej. W pracy jako obróbkę galwaniczną zastosowano proces niklowania, gdyż jest on procesem szeroko stosowanym w przemyśle. W badaniach wykorzystano również laser, który odgrywa istotną rolę ze względu na szerokie spektrum możliwości od hartowania, poprzez

przetapianie aż do odparowania materiału. Natomiast zastosowana w badaniach proszkowa mieszanina borująca może być kilkakrotnie wykorzystywana w procesach nasycania dyfuzyjnego.

Badania prowadzono na stali konstrukcyjnej niestopowej, gdyż przewiduje się, że wytworzona warstwa powierzchniowa będzie zastępowała drogie stale stopowe.

2. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali C45 o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1 i wymiarach: $D = 20$ mm, $d = 12$ mm, $h = 12$ mm.

Tabela 1. Skład chemiczny stali zastosowanych do badań [% wag.]

C	Mn	Si	P	S	Fe
0,42	0,71	0,18	0,01	0,032	reszta

Pierwszy etap badań polegał na wytworzeniu powłoki galwanicznej. Niklowanie przeprowadzono w kąpeli typu Watta, która składała się z siarczanu niklowego $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, chlorku niklowego $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kwasu borowego H_3BO_3 oraz dodatków rozruchowego i konserwującego. Temperatura kąpeli wynosiła 25°C przy gęstości prądu $2,5$ A/dm². Wytworzono powłokę niklu o grubości ok. $20\ \mu\text{m}$ i $100\ \mu\text{m}$. Dalsze badania prowadzono na grubości powłoki ok. $20\ \mu\text{m}$, natomiast ok. $100\ \mu\text{m}$ powłoka posłużyła do badań mikrotwardości.

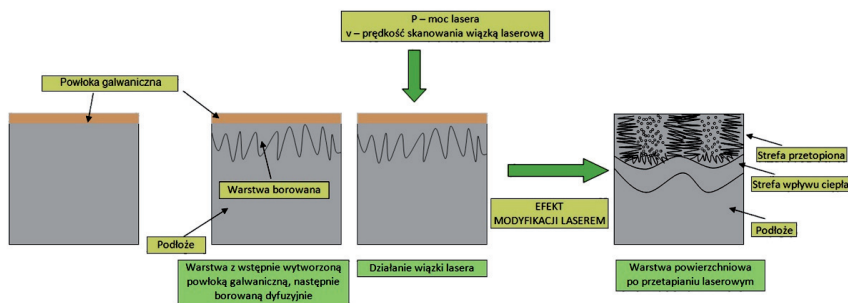
Drugi na wytworzeniu warstwy borowanej dyfuzyjne w procesie borowania gazowo-kontaktowego w temperaturze 950°C w czasie 4h w proszku złożonym z boru amorficznego, KBF_4 jako aktywatora i wypełniacza w postaci sadzy.

Następnie przeprowadzano obróbkę cieplną zwykłą składającą się z operacji hartowania z temperatury austenitzowania w 850°C w wodzie, a następnie odpuszczania w temperaturze 150°C i 570°C w czasie 1h. Ostatni etap badań polegał na wykonaniu laserowej obróbki cieplnej warstwy galwaniczno-dyfuzyjnej.

Temperatura odpuszczania była zależna od dalszego przeznaczenia warstw powierzchniowych. W przypadku warstw galwaniczno-dyfuzyjnych zastosowano niskie odpuszczanie, aby zmniejszyć gradient mikrotwardości między warstwą a podłożem. W przypadku procesu galwaniczno-dyfuzyjno-laserowego próbki z warstwami były odpuszczane wysoko przed procesem obróbki laserowej. Uzasadnione było to powstaniem strefy wpływu ciepła, która zapewniała gradientowy spadek mikrotwardości od powierzchni w głąb materiału.

Do LOC stali C45 zastosowano laser technologiczny CO₂ firmy TRUMPH (typ TLF 2600 Turbo) o mocy znamionowej 2600W zintegrowany z tokarką umożliwiającą ruch posuwisto – zwrotny i obrotowy próbek. Zastosowano moc wiązki lasera $P = 1,30$ kW, prędkość skanowania wiązką lasera $v_l = 2,88$ m/min. Badania prowadzono przy stałej średnicy wiązki $d_l = 2$ mm o przekroju kołowym.

Schemat wytwarzania warstwy galwaniczno-dyfuzyjno-laserowej przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat wytwarzania warstwy galwaniczno-dyfuzyjno-laserowej

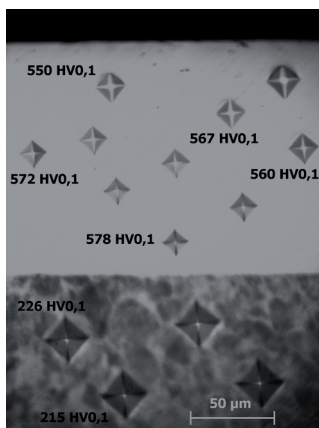
Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono na zglądach metalograficznych szlifowanych na papierach o malejącej ziarnistości, następnie polerowanych w zawiesinie tlenku aluminium oraz trawionych 2% roztworem alkoholowym kwasu azotowego.

Badania mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie świetlnym Metaval produkcji Carl Zeiss Jena wyposażonym w kamerę Moticam 2300 3.0 MP Live.

Badania mikrotwardości na przekroju warstwy od powierzchni do podłoża przeprowadzono metodą Vickersa przy użyciu mikrotwardościomierza typu Zwick 3212B firmy Carl Zeiss zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007, stosując symbol twardości HV 0,1.

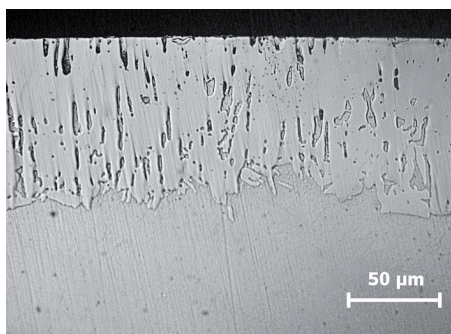
3. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 3 przedstawiono mikrostrukturę powłoki niklowej o grubości ok. 100 μm . Średnia wartość mikrotwardości wynosiła ok. 560 HV0,1. Poniżej powłoki widoczna jest ferrytyczno-perlityczna mikrostruktura rdzenia.



Rysunek 3. Mikrostruktura powłoki niklowej

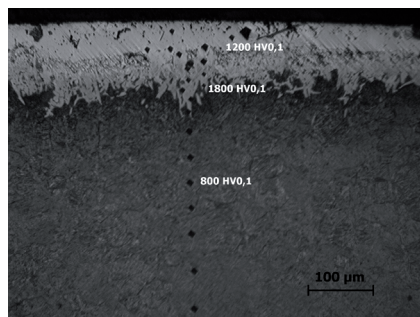
Na rysunku 4 przedstawiono mikrostrukturę warstwy borowanej dyfuzyjnie. Warstwa ma charakterystyczną dla tego typu obróbki budowę iglastą. Igły ukierunkowane są prostopadłe do podłoża. Mikrotwardość warstwy borowanej mieści się w przedziale od 1800 do 1400 HV_{0,1}.



Rysunek 4. Mikrostruktura warstwy borowanej

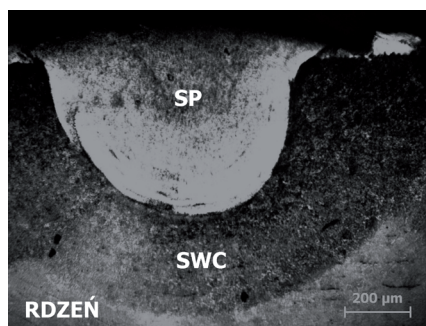
Na rysunku 5 przedstawiono mikrostrukturę warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjnie, której grubość wynosi ok. 100 μm. Przy powierzchni widoczna jest strefa ciągła o mikrotwardości większej od powłoki galwanicznej a mniejszej od borków żelaza, pod nią występuje strefa dobrze powiązana

z podłożem o strukturze iglastych borków żelaza i mikrotwardości jej odpowiadającej. Aby zmniejszyć gradient między warstwą galwaniczno-dyfuzyjną, a podłożem przeprowadzono proces utwardzania cieplnego.



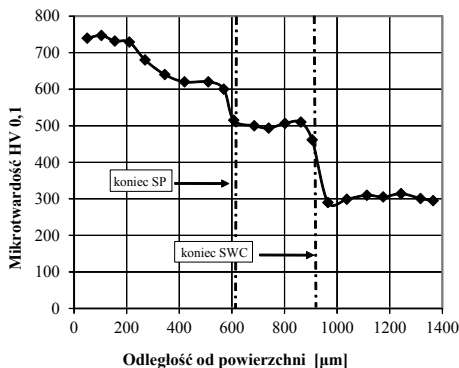
Rysunek 5. Mikrostruktura warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjnie

Na rysunku 6 przedstawiono mikrostrukturę warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjno-laserowo. W wyniku laserowej obróbki cieplnej warstwy galwaniczno-dyfuzyjnej powstała charakterystyczna ścieżka laserowa. Nowo powstała warstwa składała się z strefy przetopionej i występującej pod nią strefy wpływu ciepła. Strefa przetopiona była wzbogacona w pierwiastki obecne w warstwie galwaniczno-dyfuzyjnej, natomiast w strefie wpływu ciepła obecny był martenzyt. Pod wytworzoną ścieżką laserową, rdzeń miał strukturę sorbityczną.



Rysunek 6. Mikrostruktura warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjno-laserowo

Na rysunku 7 przedstawiono profil mikrotwardości warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjno-laserowo. Badania wykonano w osi ścieżki laserowej.



Rysunek 7. Mikrotwardość warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjno-laserowo

W wyniku laserowej obróbki cieplnej warstwy boroniklowanej uzyskano mniejszą mikrotwardość, ale o łagodnym gradencie mikrotwardości od powierzchni w kierunku rdzenia. Mikrotwardość w strefie przetopionej wynosiła od 750 HV_{0,1} do 600 HV_{0,1}. Następnie uzyskała wartość 500 HV_{0,1} w strefie wpływu ciepła i zmniejszyła się do sorbitycznego rdzenia o mikrotwardości 300 HV_{0,1}.

Mikrotwardość nowo powstałej warstwy była mniejsza, ale przewyższała 6-krotnie grubość warstwy boroniklowanej galwaniczno-dyfuzyjnej.

4. WNIOSKI

1. Warstwy wytworzone metodą galwaniczno-dyfuzyjną mają budowę dwustrefową: przy powierzchni występuje ciągła strefa o obniżonej mikrotwardości, głębiej strefa iglasta złożona z borków żelaza.
2. Mikrostruktura warstw borowanych modyfikowanych nikiem i wiązką laserową składa się z: strefy przetopionej, strefy wpływu ciepła i rdzenia o łagodniejszym gradencie twardości od powierzchni w głąb materiału w stosunku do warstw borowanych czy boroniklowanych.

LITERATURA

1. Steen W.M.: Laser material processing-an overview. J. Opt. A: Pure

- Appl. Opt. 5, 2003, S3-S7.
2. Kusiński J.: Lasery w inżynierii materiałowej. Wydawnictwo „Akapit”, Kraków, 2000.
 3. Gopalakrishnan P., Shzankar P., Subba Rao R. V., Sundar M., Ramakrishnan S. S.: Laser surface modification of low carbon borided steels. Scripta materialia 44 (2001) 707-712.
 4. Pertek A., Kulka M., Jankowiak M., Józwiak K.: Laser heat treatment of borided layers, Inżynieria Materiałowa 5 (2001) 716-719.
 5. Bartkowska A., Pertek A.: Laserowa modyfikacja warstw boroniklowanych. Inżynieria Powierzchni 1 (2011) 16-20.
 6. Pertek A., Bartkowska A.: Warstwy borowane modyfikowane chromem, niklem oraz obróbką laserową. Inżynieria Materiałowa 176 (2010) 1162-1165.
 7. Gunes I., Ulker S., Taktak S.: Plasma paste boronizing of AISI 8620, 52100 and 440C steels. Materials and Design 32 (2011) 2380-2386.
 8. Przybyłowicz K.: Teoria i praktyka borowania stali. Wyd. Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce 2000
 9. Grachev S.V. , Mal'tseva L.A. , Mal'tseva T.V. , Kolpakovf A.S. , Dmitriev M. Yu : Boronizing and borochromizing in a vibrofluidz bed. Materials Science and Heat Treatment 41 (1999) 465-468.
 10. Młynarczak A., Piasecki A.: Budowa i właściwości dyfuzyjnych warstw chromoborowanych wytwarzanych na stalach narzędziowych. Archiwum technologii Maszyn i Automatykacji 24 (2004) 173-184.
 11. Balandin Yu. A.: Thermochemical treatment in fluidized bed. Surface hardening of die steel by diffusion boronizing, borocopperizing and borochromizing in fluidized bed. Metal Science and Heat Treatment, 47 (2005) 103-106.

Rozdział 8

METODY WYZNACZANIA PRZENIESIENIA ELEKTRONÓW W SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ MONOWARSTWACH (SAM)

Justyna Czupryniak, Paweł Błażej Rudnicki, Tadeusz Ossowski
Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

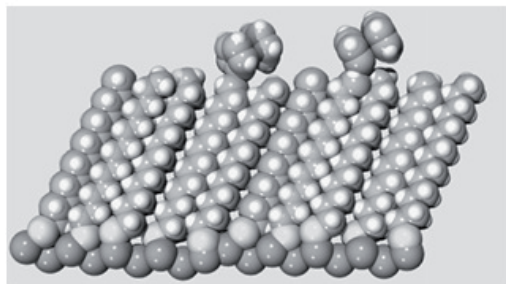
W ostatnich latach, opublikowano wiele prac dotyczących modyfikacji powierzchni, co zaowocowało znacznym rozwojem badań nad mechanizmem przeniesienia elektronu przy wykorzystaniu elektrod modyfikowanych samoorganizującymi monowarstwami (SAM) [1,2,3]. Samoorganizujące monowarstwy z redoks – aktywnym znacznikiem stanowią doskonałą platformę do badania kinetyki transferu elektronów, który to jest szeroko badanym zjawiskiem, szczególnie w kontekście przemian zachodzących m.in. w procesach biologicznych, czujnikach, sztucznej fotosyntezie i elektronice molekularnej[1,4,5,6]. Zgodnie z teorią Marcusa, szybkość transferu elektronów między donorem a akceptorem zależy w głównej mierze od swobodnej energii Gibbsa (ΔG), temperatury (T), energii reorganizacji (λ) oraz sprzężenia między elektrono donorem a akceptorem (H_{AB}) [7]. Wzrastające zainteresowanie modyfikacjami powierzchni (elektrody) doprowadziło do badania transferu elektronów za pomocą elektrod modyfikowanych pojedynczą warstwą samoorganizującą [1,3,8].

SAM stanowią doskonałą bazę do studiowania procesów przenoszenia elektronów metodami elektrochemicznymi, ponieważ każda zmienna (ΔG , H_{AB} , λ , T) może być kontrolowana eksperymentalnie. Przykładowo, problemy związane z defektami warstw w dwuwarstwowych monowarstwach SAM związane z dyfuzyjnym transportem masy są kontrolowane i jednocześnie eliminowane. Redoks – modyfikowane SAM zostały tak zaprojektowane, aby

systematycznie badać korelację części składowych ΔG , λ i H_{AB} . Na elementy te składają się odległość pomiędzy centrum redoks a elektrodą, otoczeniem (rozpuszczalnikiem) i strukturą mostka (Rysunek 1).

Wiele technik elektrochemicznych wykorzystywanych jest w badaniu każdej ze zmiennych opisujących transfer elektronów. Mostek kontroluje odległość i sprzężenie między centrum redoks a elektrodą. Natomiast energia reorganizacji może być badana poprzez zmianę rozpuszczalnika otaczającego centrum redoks lub przez zmianę składu SAM.

Znaczący wpływ na formowanie struktury SAM ma odpowiednie dobranie elektrody, grup terminalnych jak i rodzaj rozpuszczalnika. Jednorodność SAM jest bardzo istotna dla dokładnego zmierzenia wartości takich jak: K_{et} (stała transferu elektronów), λ (energia reorganizacji), H_{AB} (parowanie elektronów).



Rysunek 13. Warstwa samoorganizująca SAM na powierzchni elektrody (rysunek poglądowy) składająca się z centrum redoks, mostka i rozpuszczalnika. Widok molekularny.

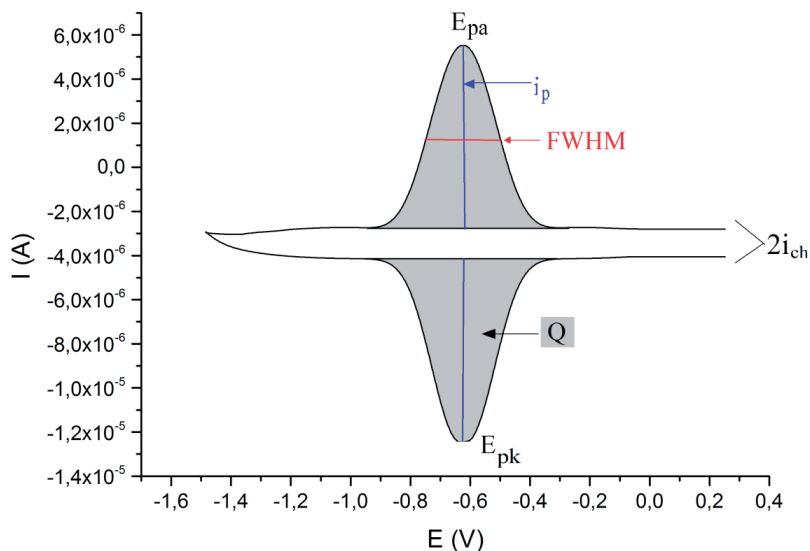
Warstwy samoorganizujące SAM to idealne systemy, w których techniki elektrochemiczne wykorzystywane są do pomiarów transferu elektronów na elektrodach. Wymieniłem tutaj można takie metody analityczne jak np.: woltamperometria cykliczna (CV), woltamperometria AC, chronoamperometria oraz spektroskopia impedancyjna. W tabeli 1 porównano wartość K_{et} dla monowarstwy alkanotiolu z ferrocenowym centrum redoks z uwzględnieniem różnych długości mostka alkanowego oraz metody pomiarowej wykorzystanej do determinowania współczynnika stałej transferu elektronów K_{et} .

Tabela 1. Porównanie współczynnika stałej transferu elektronów K_{et} między elektrodą a ferrocenowym centrum redoks kończącym mostek alkanowy mierzony przy wykorzystaniu różnych technik pomiarowych (CV-woltamperometria cykliczna, ACV-zmiennoprądowa woltamperometria, EIS-elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna, CA-chronoamperometria)

Odnosińnik literaturowy	Rodzaj ferrocenu na SAM	Wypełniacz	Liczba atomów (n)	K_{et} (s ⁻¹)	Metoda pomiarowa
[9]	FcCO ₂ (CH ₂) _n SH	H ₃ C(CH ₂) _n SH	7	3·10 ⁷	CV
[10]	FcCONH(CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	9	6,6·10 ⁴	CV
[10]	FcCONH(CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	10	1,5·10 ³	CV
[11]	Fc(CH ₂) _n SH	H ₃ C(CH ₂) _n SH	10	4·10 ⁴	ACV
[10]	FcCONH(CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	11	6·10 ³	CV
[11]	Fc(CH ₂) _n SH	H ₃ C(CH ₂) _n SH	12	1,7·10 ³	ACV
[10]	FcCONH(CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	12	1,2·10 ³	CV
[9]	FcCO ₂ (CH ₂) _n SH	H ₃ C(CH ₂) _n SH	15	100	CV
[12]	Fc(CH ₂) _n SH	H ₃ C(CH ₂) _n SH	16	28	CV
[10]	FcCONH(CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	17	7	CV
[13]	FcCONH(CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	17	9	EIS
[14]	FcCO ₂ (CH ₂) _n SH	HO(CH ₂) _n SH	18	1	CA

1. WOLTAMPEROMETRIA CYKLICZNA

Woltamperometria cykliczna może być wykorzystana do oceny, jakości monowarstwy osadzonej na powierzchni metalicznej (SAM). Na rysunku 2 przedstawiono parametry, które mogą być wyznaczone podczas pomiaru elektrochemicznego.



Rysunek 2. Voltamperometria cykliczna dla związku osadzonego na powierzchni metalicznej (SAM) i wyznaczone parametry charakteryzujące, jakość powierzchni.

Prąd tła (ładowanie lub prąd pojemnościowy i_{ch}) jest skorelowany z grubością monowarstwy SAM. Podobnie pojemność warstwy podwójnej C_{dl} jest normalizowana do powierzchni A_{pow} .

$$\frac{i_{ch}}{A_{pow}} = \frac{C_{dl}}{A_{pow}} \cdot \nu \quad (1)$$

Wysokość piku (i_p) jest wprost proporcjonalna do prędkości przemieszczania ν [15]. Współczynnik pokrycia powierzchni Γ może być wyznaczony z funkcji nachylenia linii prądu piku i_p w funkcji prędkości przemieszczania ν .

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} \nu \cdot A_{pow} \cdot \Gamma \quad (2)$$

Kształt piku uwarunkowany jest jednorodnością pojedynczej warstwy, jakość ta może być oceniona przez szerokość wyznaczoną w połowie maksymalnej wysokości piku (FWHM, rysunek 2). Wartości FWHM, które są mniejsze lub

większe od teoretycznych przypisuje się elektrostatycznemu oddziaływaniu z sąsiednio naładowanymi cząsteczkami [15,16,17].

$$FWHM = 3.53 \frac{RT}{nF} = \frac{90.6}{n} \quad (3)$$

Ładunek Q , przenoszony w procesie redoks wyznaczony zostaje poprzez integrację pików z uwzględnieniem tła (obszar zaciemniony na Rysunku 2). Nad napięcie η zdefiniowane jest, jako różnica między potencjałem pików E_p a potencjałem formalnym E^0 . Parametrem wyznaczanym podczas pomiaru CV jest stała szybkości transferu elektronów w określonym nad napięciu $k_s(\eta)$, która może być wyznaczona dla każdej prędkości przemieszczania. Wykres η w funkcji $\log k_s(\eta)$ znany jest jako wykres Tafela i wykorzystywany do określenia współczynnika transferu elektronów K_{et} [18,19].

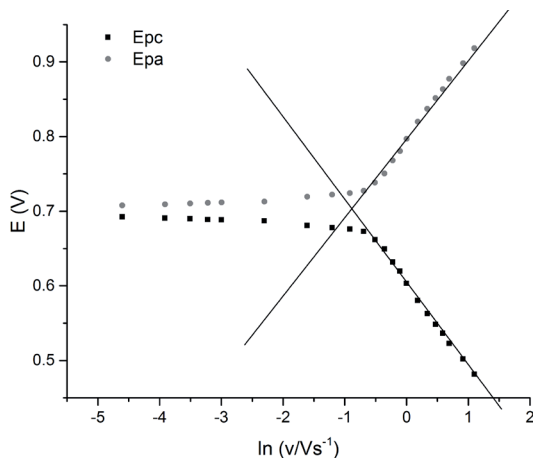
$$\eta = E_p - E^0 \quad (4)$$

$$k_s = \frac{i_p}{Q} \quad (5)$$

Idealnie odwracalne procesy elektrodowe występują, gdy zarówno forma zredukowana jak i utleniona są silnie zaadsorbowane na elektrodzie. Wykresy woltamperometrii cyklicznej charakteryzują się (1) symetrią sygnałów, (2) występowaniem liniowej zależności między wysokością pików a prędkością skanowania oraz (3) potencjał pików ΔE_p dąży do 0 dla wolnej prędkości przemieszczania potencjału.

2. METODA LAVIRONA WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKA PRZENIESIENIA ELEKTRONU K_{et}

W 1979 Laviron opublikował matematyczny model wyznaczania współczynnika przeniesienia elektronu K_{et} dla cząsteczek zaadsorbowanych na elektrodzie oparty na pomiarach liniowej woltamperometrii [15]. Metoda ta bazuje na podejściu Butlera-Volmera, a jedyne dane doświadczalne wymagane do jej wykorzystania to nad napięcie (η). Sposób Lavirona powszechnie wykorzystywany jest do określenia stałej szybkości przeniesienia elektronu, jednakże ma wiele ograniczeń [15].



Rysunek 3. Zależność potencjałów pików anodowego (E_{pa}) i katodowego (E_{pc}) w funkcji naturalnego logarytmu z szybkości zmiany potencjału [20].

Metoda ta wykorzystuje współczynnik przenikania α , który jest miarą symetrii bariery energetycznej reakcji redoks. Idealny współczynnik przenikania wynosi, $\alpha=0.5$ dla wszystkich nad napięć (η), jednakże w wielu przypadkach wartość ta odbiega od 0.5. Wyznaczenie α ma kluczowe znaczenie dla znalezienia K_{et} . W tym celu potencjał pikowy wykreśla się względem logarytmu prędkości skanowania (v) [15]. Potencjały pików katodowego E_{pk} i anodowego E_{pa} są kreślone oddzielnie w taki sposób, aby otrzymać dwa ramiona (Rysunek 3). Przy wyższych prędkościach skanowania gdzie $\eta > 100\text{mV}$, dane powinny być linią prostą, której nachylenie wynosi odpowiednio:

$$\text{nachylenie} = -\frac{2.3 RT}{\alpha n F} \quad (6)$$

gdzie:

K_{et} można wyznaczyć stosując ograniczenie nad napięcia
 $\eta = 0$ dla następującego równania stałej prędkości w danym czasie (k_{APP}):

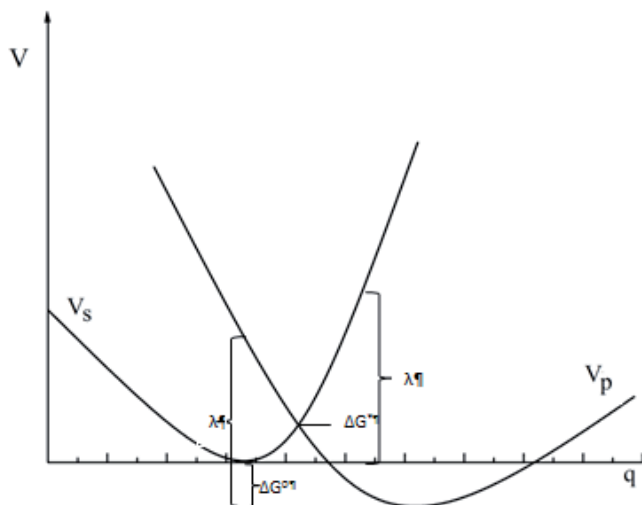
$$\log k_{APP} = \alpha \log(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \log \alpha \quad (7)$$

$$-\log\left(\frac{RT}{nFv}\right) - \frac{\alpha(1-\alpha)nF\eta}{2.3RT} \quad (8)$$

Wyznaczenie x-potencjałów piku dla anodowej i katodowej prostej zapewnia v_a i v_k , które są wykorzystywane w celu ustalenie K_{et} .

$$K_{et} = \frac{\alpha n F v_c}{RT} = (1 - \alpha) \frac{n F v_a}{RT} \quad (9)$$

3. TEORIA MARCUSA GĘSTOŚCI STANÓW DO WYZNACZANIA WSPÓŁCZYNNIKA PRZENIESIENIA ELEKTRONU K_{et}



Rysunek 4. Teoria Marcusa opiera się na potencjale parabolicznym energii $V_s(q)$ i $V_p(q)$ odpowiednio dla substratów i produktów. Wielkość ΔG jest różnicą energii produktów i substratów, ΔG^* jest barierą reakcji [21].

Stałą nonadiabatyczną (słabo sprzężone) przeniesienia elektronu między elektronem donorem A a akceptorem B w roztworze opisuje równanie Marcusa:

$$K_{et} = \frac{4\pi^2 H_{AB}^2}{\hbar \sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp \left[\frac{-(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (10)$$

Teoria Marcusa opiera się na opisie ciągłości udziału rozpuszczalnika w energii aktywacji podczas procesu transferu elektronów [22,23,24,25]. Krzywe energii swobodnej dla transferu elektronu przedstawione są na Rysunku 4. Stałe występujące w równaniu to: h – stała Plancka, R – stałą

gazowa, k_B – stała Boltzmann. H_{AB} sprzężenie elektronowe pary między A a B, λ energia reorganizacji, czyli koszt energetyczny przystosowania geometrii substratów do geometrii produktów i T temperatura. Liczne badania nad transferem elektronów koncentrowały się na elektronowym sprzężeniu wynikającym ze zmiany długości i rodzaju mostka między donorem a akceptorem (kowalencyjnie sprzężonych wiązań wodorowych) [8,12,14,26].

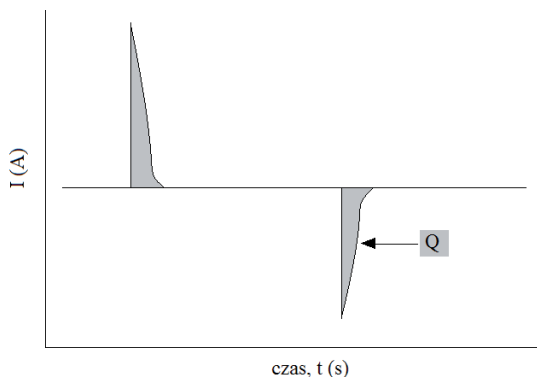
Energia reorganizacji jest to energia wymagana do reorganizacji wszystkich atomów (od stanu równowagi do stanu finalnego produktu) i składa się z dwóch składowych: $\lambda = \lambda_i + \lambda_o$. Wewnętrzny udział λ_i , który dotyczy energii potrzebnej do zmiany odległości wiązania, a w niektórych przypadkach obrót cząsteczki. Zewnętrzny udział, λ_o , który dotyczy energii potrzebnej do reorganizacji rozpuszczalnika i dana jest równaniem:

$$\lambda_o = N_A e^2 \left(\frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{d} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \quad (11)$$

Zmienne r_A i r_B to promienie centrum redoks akceptora (A) i donora (B), d to odległość między centrami redoks, natomiast ϵ_{op} i ϵ_s to odpowiednio optyczne i statyczne stałe dielektryczne rozpuszczalnika.

4. CHRONOAMPEROMETRIA (CA)

Chronoamperometria (CA) to metoda, w której potencjał jest stały, oraz obserwowany jest transport dyfuzyjny [21]. W pojedynczym pomiarze nad napięcie η jest przyłożone do elektrody pracującej mierzymy bezpośrednio zanik prądu w funkcji czasu (rysunek 5). W pomiarze dwuetapowym, wartości prądu są mierzone dla potencjałów znajdujących się w niewielkiej odległości od potencjału formalnego. Przykładowo, jeżeli potencjał formalny centrum redoks wynosi 0V, pierwszy i drugi potencjał pomiarowy będzie wynosić odpowiednio +0.05V i – 0.05V. Potencjał początkowy powinien być odpowiednio dobrany tak, aby wszystkie centra redoks były na tym samym stopniu utlenienia. Drugi ważny parametr, to okres pomiaru (czas) między następnymi krokami, długość pomiaru musi zapewnić całkowity zanik prądu (rysunek 5) oraz być na tyle długi aby prąd faradajowski był oddzielony od prądu ładowania (początkowy skok prądu).



Rysunek 5. Przykład pomiaru chronoamperometrycznego z podwójnym skokiem potencjału. Q oznacza całkowity ładunek, który jest przenoszony w celu całkowitej redukcji lub utlenienia cząsteczki.

Wysokie prądy ładowania są generowane na początku i powoli rozkładane w czasie, a zatem mogą być czasowo oddzielone od faradajowskiej odpowiedzi tak długo, jak stała czasowa dla prądu ładowania jest mniejsza niż stały udział prądu faradajowskiego. Duże skoki potencjału (kroki) mogą doprowadzić do ładowania prądu znacznie bardziej niż prąd faradajowski, utrudniając tym samym analizę widma. Czas pomiaru musi zostać określony doświadczalnie, na podstawie obserwacji m.in. czasu potrzebnego na powrót do stanu wyjściowego.

Posługując się metodą chronoamperometrii z podwójnym skokiem potencjału można wyznaczyć stałą szybkości reakcji elektrodowej. Wartości potencjałów nie mogą być ograniczone szybkością przeniesienia ładunku, a czas, przy którym następuje drugi skok potencjału dobierany jest tak by był on bliski okresowi półtrwania badanego procesu chemicznego [27]. Nad napięcie (η) powinno być skorygowane względem spadku iR :

$$\eta(t) = E(t) - E^0 - i(t)R_{SOL} \quad (12)$$

R_{SOL} jest określone przy wykorzystaniu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Prąd całkowity (i_T) jest sumą prądu faradajowskiego (i_p) i prądu ładowania (i_{ch}).

$$i_T(t) = i_f(t) + i_{ch}(t) \quad (13)$$

Prąd ładowania jest determinowany przez pojemność warstwy podwójnej C_{dl} wyznaczonej przy wykorzystaniu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

$$i_{ch}(t) = C_{dl} \left(\frac{\Delta\eta}{\Delta t} \right) \quad (14)$$

Ładunek całkowity przekazany w reakcji elektrodowej Q_T można obliczyć poprzez integrację prądu faradajowskiego w czasie. Ładunek zachowany $Q(t)$ w dowolnym czasie t wyznacza się z następującego równania:

$$Q_T = \int i_f(t) dt \quad (15)$$

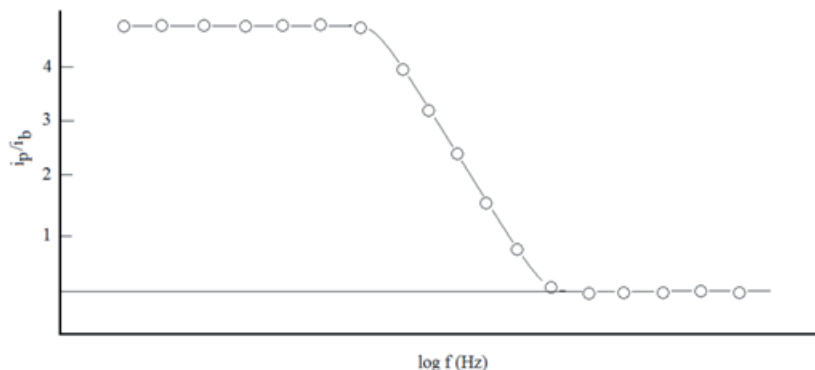
$$Q(t) = Q_T - \int_0^t i_f(t) dt \quad (16)$$

W wyniku czego stałą szybkości k_{AAP} jest obliczana w następujący sposób:

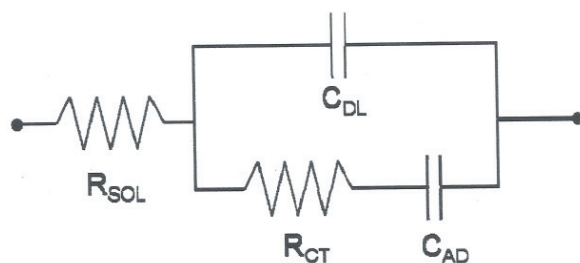
$$k_{AAP}(t) = \frac{i_f(t)}{Q(t)} \quad (17)$$

5. WOLTAMPEROMETRIA ZMIENNOPRĄDOWA (ACV) I IMPULSO- WO RÓŻNICOWA (DPV)

Woltamperometria zmiennoprądowa jest techniką podobną do klasycznej woltamperometrii cyklicznej, w której wykorzystywany jest modulowany sinusoidalny sygnał o małej amplitudzie i określonej częstotliwości [28,29]. Creager i Wooster opracowali metodę wyznaczania współczynnika szybkości transferu elektronów dla monowarstw redoks osadzonych na powierzchni elektrod [30]. Wykorzystując pomiar woltamperometrią zmiennoprądową zarejestrowali stosunek wysokości prądu piku i_p do wysokości prądu tła i_b dla każdej z mierzonej częstotliwości i wykreślili wykres w funkcji częstotliwości (rysunek 6). Wykres ten porównano do modelowego obwodu Randlesa (rysunek 7).



Rysunek 6. Voltamperometria zmiennoprądowa. Wykres stosunku prądu pikowego i_p do prądu tła i_b w funkcji częstotliwości [30].



Rysunek 7. Obwód Randlesa dla monowarstwy z redoks aktywnymi cząsteczkami [30].

Zmienne potrzebne do wyznaczenia współczynnika K_{et} to m.in. pojemność podwójnej warstwy (C_{dl}), opór przeniesienia ładunku (R_{CT}), powierzchnia elektrody (A_{pow}) oraz pokrycie powierzchni (Γ). Wartość Γ mierzona jest niezależnie natomiast pozostałe parametry w obwodzie Randlesa wyznaczone są przy wykorzystaniu następujących równań:

$$C_{dl} = \left(\frac{c}{A_{pow}} \right) A_{pow} \quad (18)$$

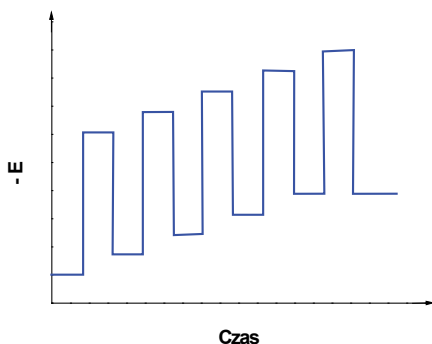
$$C_{AD} = \frac{F^2 A \Gamma}{4RT} \quad (19)$$

$$R_{SOL} = \frac{1}{4\pi r_0 \kappa} \quad (20)$$

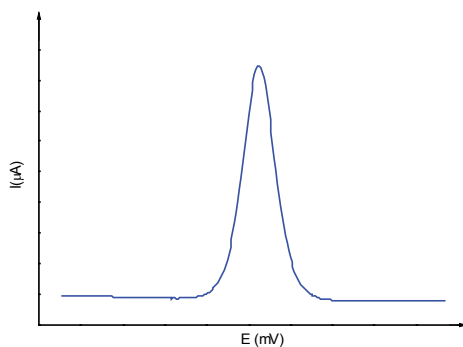
$$R_{CT} = \frac{2RT}{F^2 A_{pow} \Gamma K_{et}} \quad (21)$$

Wyznaczanie współczynnika szybkości transferu elektronu tą metodą jest szeroko stosowane do monowarstw peptydowych [31,32], krótkich mostków [33,34,35] i wielu innych monowarstw [36,37,38]. Wyznaczanie K_{et} woltamperometrią zmiennoprądową niesie ze sobą wiele korzyści. Po pierwsze, zmienne wejściowe (C_{dl} , A_{pow} , R_{SOL}) można wyznaczyć z pomiarów woltamperometrii cyklicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Po drugie, nawet słabe pokrycie powierzchni jest dobrze oznaczane tą metodą. Woltamperometria sinusoidalna bada procesy adsorpcyjno-desorpcyjne na podstawie wartości prądu pojemnościowego. Metoda ta bada procesy redoks, substancji organicznych i nieorganicznych wyznaczenie kinetyki, liczby elektronów oraz odwracalność elektrodowych procesów redoks. Creager i współpracownicy rozszerzyli zastosowanie metody zmiennoprądowej do opisu układów wielofazowych w warstwach samoorganizujących lub w monowarstwach, w których występują wady powierzchni[39]. Ograniczeniem woltamperometrii zmiennoprądowej jest wyznaczenie tylko współczynnika K_{et} , nie wiemy natomiast nic, o jakości monowarstw, informacji dotyczącej energii reorganizacji oraz elektronicznego sprzężenia.

W technice pulsowej różnicowej (DPV) impulsy o stałej (ΔE) amplitudzie (10-100mv) nakładane są na liniowo zmieniające się napięcie. Prąd próbkowany jest dwukrotnie – przed przyłożeniem impulsu i pod koniec jego trwania. Na wykresie rejestrowana jest różnica między pierwszym a drugim sygnałem uzyskując tym samym wykres. Technika pulsowa różnicowa jest jedną z najczulszych technik woltamperometrycznych stosowanych w chemii analitycznej, m.in. pozwala na osiągnięcie najniższej granicy oznaczalności[40]. Maksymalny prąd piku jest wprost proporcjonalny do stężenia oznaczanej substancji. Oznaczalność woltamperometrii pulsowej różnicowej wynosi $5 \cdot 10^{-8}M$ dla procesów nieodwracalnych i $10^{-8}M$ dla procesów odwracalnych [41].



Rysunek 8. Wykres zmian potencjału przykadanego do elektrod od czasu dla voltamperometrii impulsowej różnicowej.



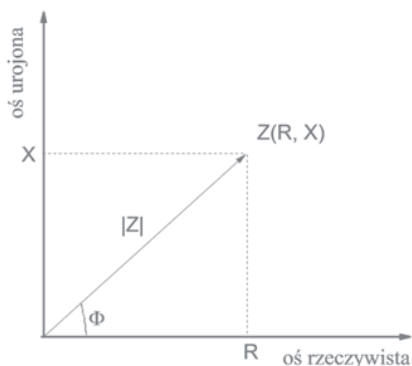
Rysunek 9. Wykres zmian natężenia prądu od przyłożonego potencjału dla voltamperometrii pulsowej różnicowej.

6. ELEKTROCHEMICZNA SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA (EIS)

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna polega na pomiarze liniowej elektrycznej odpowiedzi badanej elektrody na pobudzenie sygnałem elektromagnetycznym w szerokim zakresie częstotliwości. Istotna jest także analiza tej odpowiedzi w celu uzyskania użytecznej informacji o fizykochemicznych właściwościach badanego materiału [42,43].

Celkę elektrochemiczną można przedstawić, jako prosty obwód Randlesa (rysunek 7), złożonego z rezystorów i kondensatorów. Jest to jeden z najprostszych modeli opisujących transfer elektronów dla związanej

monowarstwy redoks. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna mierzy częstotliwość próbki poprzez pomiar impedancji Z . W tym celu stosuje się słaby sygnał analogowo-cyfrowy w badanym zakresie częstotliwości przy stałym potencjale. Zmiana częstotliwości w badanym układzie zmienia wkład każdego z elementów w obwodzie Randlesa. Impedancja jest wielkością zespoloną w postaci wektorowej. Wektor impedancji zawiera część urojoną (reaktancję, Z_{Im}) i część rzeczywistą (rezystancję, Z_{Re}) (rysunek 10).



Rysunek 10. Wektor impedancji na płaszczyźnie zespolonej.

Otrzymany zbiór wartości zespolonej wielkości elektrycznej, zmierzonej w funkcji częstotliwości w przedziale kilku dekad, pozwala na pełną analizę dynamicznych właściwości mierzonego obiektu. Wartość impedancji można opisać równaniem, gdzie ω jest częstotliwością kątową:

$$Z(\omega) = Z_{RE} - jZ_{Im} \quad (22)$$

$$j = \sqrt{-1}$$

Wartość impedancji (Z) w postaci zespolonej opisane jest równaniem:

$$Z = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (23)$$

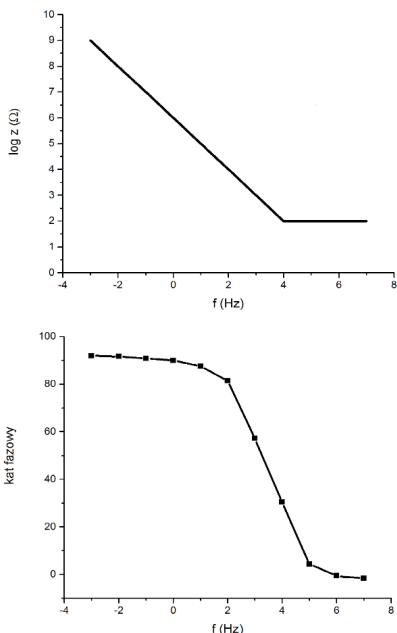
Faza impedancji dana jest następującym równaniem:

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right) \quad (24)$$

Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w elektrochemicznych badaniach właściwości powierzchni umożliwia porównanie zachowania się rzeczywistego obiektu i jego układu zastępczego, odnoszącego się do fizycznie realizowanej impedancji. Analiza i fitowanie danych pomiarowych opiera się na metodzie najmniejszych kwadratów. Do symulacji stosuje się m.in. programy komputerowe, opracowane przez Boukampa [44,45] i Macdonalda [46]. Dogodną interpretację uzyskanych wyników umożliwiają wykresy:

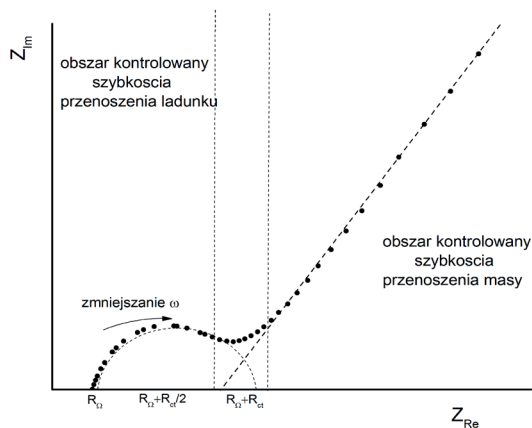
- Bodego, $|Z| = f_1(\omega)$ i $\phi = f_2(\omega)$, gdzie $Z(\omega) = |Z| e^{j\phi}$
- Nyquista, $Z' = f(Z'')$, gdzie $Z(\omega) = Z' + jZ''$
- Cole-Cole, $C'' = f(C')$, gdzie $C(\omega) = Y(\omega)/j\omega = C' - jC''$

Najczęściej pomiary impedancyjne przedstawione są w dwa sposoby, wykres Bodego lub Nyquista [15,47,48].



Rysunek 11. Przykład wy wykres Bodego dla obwodu szeregowego zawierającego $R_{SOL}(100\Omega)$ i $C_{d1}(1\mu F)$ [15]

Na wykresie Bodego logarytm z wielkości impedancji ($\log |Z|$) z równania (23) oraz kąt fazowy φ z równania (24) są nanoszone oddzielnie w funkcji logarytmu z częstotliwości.



Rysunek 12. Wykres Nyquista dla systemu elektrochemicznego. Obszary związane z transportem masy i przenoszeniem ładunku dotyczą odpowiednio zakresu niskich i wysokich częstotliwości [49].

Na wykresie Nyquista na osi rzędnych odłożona zostaje wartość części urojonej Z_{im} a na osi odciętych wartość części rzeczywistej Z_{Re} . W zakresie niskich częstotliwości wzrasta udział Z_{im} , C_{dl} oraz C_{AD} oraz $\omega \rightarrow 0$ zależność na impedancję urojoną wynosi:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{CT} + 2\sigma^2 C_{dl} \quad (25)$$

Natomiast wykres elipsy zależny od impedancji rzeczywistej wyrażona jest wzorem:

$$Elipsa_{(\omega)(Z_{Re})} = R_{SOL} + \frac{R_{CT}}{\left(1 + \left(\frac{C_{dl}}{C_{AD}}\right)^2\right)} \quad (26)$$

Uzyskany wykres impedancji urojonej w funkcji impedancji rzeczywistej ma postać liniową o nachyleniu wynoszącym 1. W tym zakresie zależność częstotliwościowa związana jest z impedancją Warburga i jest charakterystyczna dla procesu elektrodowego kontrolowanego dyfuzją. W tym przypadku R_{SOL} może być bezpośrednio mierzone, natomiast wartości C_{dl} , C_{AD} i R_{CT} są wyznaczane przy wykorzystaniu programów komputerowych. Znając powyższe wartości można wyznaczyć współczynnik transferu elektronów K_{et} .

$$K_{et} = \frac{1}{R_{CT}C_{AD}} \quad (27)$$

Wykres impedancji zmienia się wraz ze wzrostem częstotliwości, rezystancja przeniesienia ładunku R_{CT} i pojemność warstwy podwójnej C_{dl} . W wysokich częstotliwościach, impedancja Warburga jest pomijana na rzecz rezystancji R_{CT} . Wyrażenie opisujące impedancję przyjmuje postać:

$$\left(Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{CT}}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R_{CT}}{2} \right)^2 \quad (28)$$

Wykres impedancji urojonej w funkcji impedancji rzeczywistej przyjmuje postać okręgu o promieniu proporcjonalnym do wartości przeniesienia ładunku i wynosi $R_{CT}/2$. Wykres pomiarowy zarówno w zakresie niskich i wysokich częstotliwości posiada cechy obu omówionych przypadków (rysunek 12) [49].

Podstawową zaletą pomiarów elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej jest możliwość jednoczesnego badania oddzielnych elementów układu elektrochemicznego, m.in.: dyfuzji, oporu elektrolitu, oporu i pojemności warstwy podwójnej, reakcji przeniesienia ładunku.

7. WPŁYW DŁUGOŚCI MOSTKA NA WYZNACZENIE PARAMETRU K_{et}

Kluczowym elementem samorganizowanych monowarstw (SAM) jest mostek a właściwie jego długość i rodzaj. Linker ten kontroluje odległość między elektrodą a cząsteczką redoks-aktywną. Wpływa także na sprzężenie elektronowe H_{AB} , oraz warunkuje stałą szybkości transferu elektronu K_{et} .

Im dłuższy linker tym szybkość transferu elektronu K_{et} maleje nawet do wartości niemierzalnej. Struktura mostku tym samym jest kluczem do kontrolowania sprzężenia elektronowego, które dane jest równaniem:

$$K_{\text{et}} = Ae^{-\beta d} \quad (29)$$

gdzie:

*A to czynnik wykładniczy,
d określa długość mostka.*

Innym istotną rolę w pomiarze K_{et} odgrywa materiał, który został zastosowany do budowy elektrody. Najczęściej stosowanymi surowcami jest złoto i srebro. Innymi materiałami, które zostały wykorzystane do budowy elektrod to m.in.: nikiel, miedź, pallad, platyna.

Na powierzchni tych metali z powodzeniem możliwe jest asocjowanie warstw samoorganizujących (SAM). Tirole posiadają duże powinowactwo do tych metali, co powoduje tworzenie zwartej monowarstwy na ich powierzchni. Substratami do pomiarów K_{et} są także półprzewodniki, które znajdują szerokie zastosowanie [50,51].

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2013-2016 jako projekt badawczy UMO-2012/05/N/ST4/00167.

LITERATURA

1. C. Miller, M. Graetzel, J. Phys. Chem. 95 (1991) 5225
2. A.M. Becka, C.J. Miller, J. Phys. Chem. 96 (1992) 2657.
3. A.M. Becka, C.J. Miller, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6233
4. J.M. Abad, M. Gass, A. Bleloch, D.J. Schiffrin, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 10229.
5. W.B. Davis, W.A. Svec, M.A. Ratner, M.R. Wasielewski, Nature 396 (1998) 60.
6. S.A. DiBenedetto, A. Facchetti, M.A. Ratner, T.J. Marks, Adv. Mater. 21 (2009) 1407.
7. R.A. Marcus, Adv. Chem. Ser. 50 (1965) 138.
8. H.O. Finklea, D.D. Hanshew, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 3173.
9. D.B. Robinson, C.E.D. Chidsey, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 10706
10. K. Weber, L. Hockett, S. Creager, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 8286.
11. J.J. Sumner, S.E. Creager, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8739.
12. J.F. Smalley, H.O. Finklea, C.E.D. Chidsey, M.R. Linford, S.E. Creager, J.P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinsk, S.W. Feldberg, M.D. Newton, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 2004.

13. K.S. Weber, S.E. Creager, *J. Electroanal. Chem.* 458 (1998) 17.
14. C.E.D. Chidsey, *Science* 251 (1991) 919.
15. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, New York, (2001).
16. A.P. Brown, F.C. Anson, *Anal. Chem.* 49 (1977) 1589.
17. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 100 (1979) 263.
18. C. Miller, P. Cuendet, M. Graetzel, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 877.
19. H.O. Finklea, *Electroanal. Chem.* 19 (1996) 109.
20. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 19,
21. L. Piela, *Idee Chemii Kwantowej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2005) 877
22. C. Hartnig, M.T.M. Koper, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8540.
23. R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 979
24. R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966.
25. R.A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* 811 (1985) 265.
26. S. Creager, C.J. Yu, C. Bamdad, S. O'Connor, T. MacLean, E. Lam, Y. Chong, G.T. Olsen, J. Luo, M. Gozin, J.F. Kayyem, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 1059.
27. Z. Galus, *Elektroanalityczne metody wyznaczania stałych fizykochemicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (1979) 299.
28. H.H. Willard, L.L. Merritt, J.A. Dean, F.A. Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, Wadsworth, Belmont, Calif. 1981.
29. D.J. Curran, *American Laboratory*, 14 (1981) 27.
30. S.E. Creager, T.T. Wooster, *Anal. Chem.* 70 (1998) 4257.
31. Y. Arikuma, K. Takeda, T. Morita, M. Ohmae, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6256.
32. K. Takeda, T. Morita, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 12840.
33. J.F. Smalley, S.B. Sachs, C.E.D. Chidsey, S.P. Dudek, H.D. Sikes, S.E. Creager, C.J. Yu, S.W. Feldberg, M.D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14620.
34. D.A. Brevnov, H.O. Finklea, H. Van Ryswyk, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 100.
35. J.J. Sumner, K.S. Weber, L.A. Hockett, S.E. Creager, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7449.
36. P.K. Eggers, H.M. Zareie, M.N. Paddon-Row, J.J. Gooding, *Langmuir* 25 (2009) 11090.
37. C. Hortholary, F. Minc, C. Coudret, J. Bonvoisin, J.-P. Launay, *Chem.*

- Commun. (2002) 1932.
38. B. Fabre, F. Hauquier, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 6848.
 39. J. Li, K. Schuler, S.E. Creager, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4584.
 40. W. W. Kubiak, R. Piech, *Wstęp do polarografii i woltamperometrii*, AGH, online, dostęp 2006-10-31.
 41. T. Zajt, *Metody woltamperometryczne I elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna*, Wydawnictwo Gdański, Gdańsk (2001) 36.
 42. A. Kiszka, *Elektrochemia II. Elektrodyka*. WNT, Warszawa(2001).
 43. P.P. Edwards, H.B. Gray, M.T.J. Lodge, R.J.P. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 47 (2008) 6758.
 44. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*18-19 (1986) 136-140.
 45. B. A. Boukamp, *Solid State Ionics*20 (1986) 31-44.
 46. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience (2005).
 47. S.-M. Park, J.-S. Yoo, *Anal. Chem.* 75 (2003) 455A.
 48. D.D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1376.
 49. T. Zajt, *Metody woltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna*, Wydawnictwo Gdańskie (2001) 89.
 50. C. Li, B. Ren, Y. Zhang, Z. Cheng, X. Liu, Z. Tong, *Langmuir* 24 (2008) 12911.
 51. K.M. Roth, A.A. Yasserli, Z. Liu, R.B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J.S. Lindsey, W.G. Kuhr, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 505.

Rozdział 9

CHARAKTERYSTYKA SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ MONOWARSTW NA POWIERZCHNI ELEKTROD

**Justyna Czupryniak, Paweł Błażej Rudnicki, Katarzyna Kroll-
Kamień, Tadeusz Ossowski**

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Elektrochemia samoorganizujących się monowarstw (SAM) to dynamicznie rozwijająca się dziedzina nauki. Ogromny postęp w rozwoju czujników i sensorów opartych na powierzchniach modyfikowanych związkami supramolekularnymi wykrywającymi m.in. sekwencję nukleotydów i uszkodzeń łańcucha DNA [1,2,3,4] stwarza nowe możliwości utworzenia ważnego narzędzia w medycynie do diagnozowania, zapobiegania a przede wszystkim leczenia wielu chorób wymagających skutecznych i niedrogich narzędzi.

1. FORMOWANIE MONOWARSTWY NA POWIERZCHNI ELEKTROD

Fakt, że tiole i disiarczki spontanicznie wiążą się na powierzchni złota, tworząc uporządkowane struktury SAM, zaobserwowano w 1980 r. [5,6,7,8,9,10]. Samoorganizowane monowarstwy to supramolekularne, samozasocjowane warstwy cząsteczek, związanych z podłożem stałym za pośrednictwem wiązania chemicznego. Zjawisko takie nazywamy chemisorpcją pomiędzy podłożem, a odpowiednią kompatybilną grupą funkcyjną cząsteczek monowarstwy.

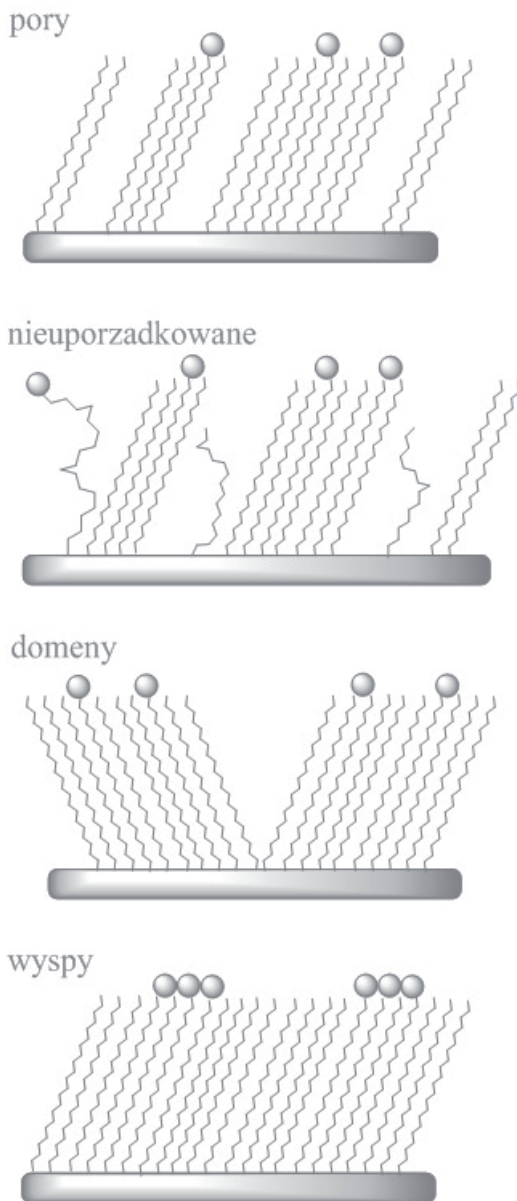
Na równomierne rozmieszczenie związku chemicznego na powierzchni metalu (gęstość, strukturę, upakowanie) ma wpływ wiele parametrów, wśród których wymienić można: rodzaj rozpuszczalnika, temperaturę, stężenie związku absorbowanego, czas zanurzania powierzchni w roztworze, czystość substancji adsorbowanej, obecność tlenu w roztworze, naturę i rodzaj przygotowanej

powierzchni, czystość substratu oraz długość łańcucha [11]. Samoorganizacja odbywa się w trzech wymiarach (3D), co wpływa, na jakość otrzymanych monowarstw.

Na schematach monowarstwy SAM są przedstawiane, jako jednolite długie łańcuchy alkanotiole tworzące monowarstwy o kącie nachylenia $\sim 100^\circ$. Jednakże struktury te nie są idealne. Wadą samoorganizacji jest fakt, że tworzy ona defekty nieodłącznie związane z metodą modyfikacji powierzchni. Zaobserwowano kilka typów defektów występujących w monowarstwach, m.in.: pory, nieuporządkowana struktura, defekty wyspowe oraz domenowe (rysunek 1) [12]. Takie wady wynikają najczęściej z dwóch powodów. Po pierwsze powierzchnia, na której osadza się monowarstwa nigdy nie jest idealnie płaska. Wady struktury warstw samoorganizujących zależą w większości od rodzaju podłoża, powierzchni, na której osadza się monowarstwa; defekty spowodowane nierównościami powierzchni, pękniętą powierzchnią np. złota, zanieczyszczeniami na powierzchni oraz deformacją tych powierzchni. Rtęć jest praktycznie wolna od defektów [13], które nie rzadko można spotkać na polikrystalicznych strukturach takich jak złoto czy srebro. Drugą przyczyną wyżej wymienionych defektów jest także umiejscowienie cząsteczek organicznych na powierzchni. Kąt nachylenia utworzonej monowarstwy alkanotiole powinien wynosić ok. 100° , jednakże mogą występować różnice w ich upakowaniu [14]. W początkowym etapie tworzenia SAM, alkanotiol płasko przylega do powierzchni [15,16]. W miarę upływu czasu, większość cząsteczek monowarstwy układa się prostopadle do płaszczyzny, pod określonym kątem większym niż 40° . Jednakże, niektóre z łańcuchów pozostają płasko na powierzchni. Molekularne wakaty w monowarstwie znane są, jako defekty porowe [29].

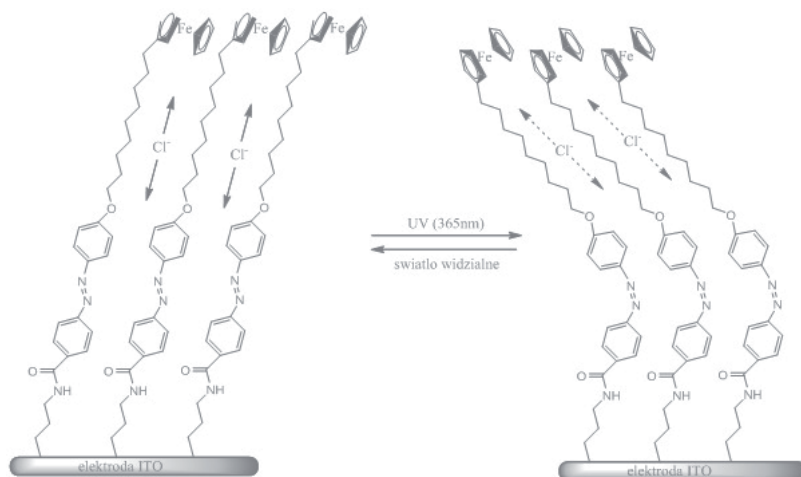
Techniki elektrochemiczne są bardzo wrażliwe na wady monowarstw w skali nanometrów, które trudno dostrzec przy wykorzystaniu klasycznych technik skaningowych takich jak STM i AFM [17,18].

Przykładowe wykrycie i zmierzenie defektów porowych w strukturze monowarstwy umożliwia analiza elektrochemiczna na mikroelektrodach przy wykorzystaniu pomiarów woltamperometrii cyklicznej, która to pozwala na wyróżnienie miejsc zapadniętych, używając w tym celu ferrocenu, jako indykatora [19,20].



Rysunek 1. Defekty występujące w zwartych strukturach monowarstwy.

Ferrocen jest ugrupowaniem aktywnym elektrochemicznie. Woltamperometria cykliczna jest najczęściej wykorzystywana do monitorowania struktury i dynamiki monowarstw SAM. Podczas pomiaru woltamperometrią cykliczną miejsca nieuporządkowanego tworzące luki między łańcuchami, umożliwia zbliżenie się elektrolitu do powierzchni elektrody, co zwiększa prąd pojemnościowy, który następnie jest rejestrowany [21,22,23]. Po za woltamperometrią cykliczną kontrolowanie porowatości warstwy umożliwia zjawisko odwracalnej fotoizomeryzacji azobenzenu uwidacznianej pod wpływem światła UV. Dla luźno upakowanej warstwy SAM z ferrocenem, jako grupa terminalną i grupa azobenzenu na powierzchni szkła ITO zastosowano metodę Lavirona do wyznaczenia parametru K_{et} przed ($0,24s^{-1}$) i po ($0,11s^{-1}$) promieniowaniu UV39. Spadek K_{et} związane są ze zmianą mikrośrodowiska wokół ferrocenu w warstwie SAM odpowiadającej fotoizomerycznej zmianie trans na cis azobenzenowego wiązania N-N. Porowatość jednowarstwowego filmu zmniejsza się wraz ze zdolnością do blokowania przeciwnionów przez warstwę SAM [24].



Rysunek 2. Fotoizomeryzacja azobenzenu zmiana powierzchni SAM [25].

Defekty w monowarstwie mogą powodować powstawanie specyficznych środowisk, w których transfer elektronów możliwy jest na drodze kinetycznej dyspersji lub kinetycznej niejednorodności. Takie błędy w utworzonej monowarstwie, często wykazują metody chemii obliczeniowej [26,27]. Prace

Murraya i współpracowników opisują rozkład wg izotermy Gaussa wynikającej z adsorpcji monowarstwy na powierzchni energetycznie niejednorodnej [27]. Jednak zazwyczaj wartości energii dezorganizacji są za niskie, a wartości stałej transferu elektronów za wysokie w stosunku do rzeczywistych.

Wady typu „pory” można obliczyć za pomocą technik elektrochemicznych szacując efektywny ułamek pokrycia powierzchni przez monowarstwę – θ [28]. Ta wartość reprezentowana jest przez obszar, który jest „zablokowany” przez SAM i uniemożliwia transfer elektronów. Ułamek niepokrytej powierzchni elektrody ($1 - \theta$) jest dostępny dla jednostek redoks w roztworze. Wartość θ można obliczyć ze wzoru:

$$\Theta = \frac{R_{CT} - R_{CT}^0}{R_{CT}}$$

gdzie:

R_{CT} – zmierzony opór przeniesienia ładunku,

R_{CT}^0 – opór przeniesienia ładunku z czystego złota.

2. FORMOWANIE POWIERZCHNI SAM

Uważa się, że mechanizm formowania struktur SAM przebiega dwuetapowo. Początkowo monowarstwa tworzy się fizysoptycznie przez związanie się cząsteczek na powierzchni np. złota. Na tym etapie cząsteczki łączą się ze sobą za pomocą oddziaływań van der Waalsa i wiązań wodorowych. Taki stan trwa bardzo krótko, gdyż niemal od razu cząsteczki tworzące monowarstwę zaczynają reagować z podłożem stałym wytwarzając wiązania. Następnie, gdy powierzchnia stała zostanie pokryta niemal maksymalnie zaczyna się etap tzw. chemisorpcji. Polega on między innymi na „unoszeniu” się cząsteczek do pozycji pionowej, ale ciągle zakotwiczonej za pomocą wiązania fizycznego z podłożem. Ten etap zapewnia wolną przestrzeń, dla nowych cząsteczek adsorbujących z roztworu. Dzięki temu tworzą się szeregi wzajemnie oddziaływujących ze sobą łańcuchów. W przeciągu kilku godzin monowarstwa „gęstnieje”. Opracowano również szereg postępowań, które minimalizowałyby powstawanie defektów na powierzchni monowarstwy, jak i poprawienie jej, jakości. Szczególnie popularne jest oczyszczanie powierzchni, na której będzie adsorbować monowarstwa. Najczęściej umieszcza się taką elektrodę w silnie utleniającym środowisku, co w znacznym stopniu usuwa obecne na jej powierzchni zanieczyszczenia. Innym sposobem jest „hartowanie” [29,30] płytki za pomocą wysokich temperatur w celu wygładzenia powierzchni elektrody.

Samoorganizację warstwy bez defektów na powierzchni przeprowadza się

najczęściej poprzez zanurzenie płytki (elektrody) w naczyniu zawierającym roztwór zawiązku o stosunkowo niskim stężeniu, ok. 1mM. Związek modyfikujący powierzchnię powinien być odpowiednio długi [31], a czas adsorpcji wynosić około 12-24h [13,14]. Tak po krótko przedstawia się proces tworzenia monowarstw, nie mniej jednak jest on znacznie bardziej skomplikowany, gdyż należy rozpatrzyć substraty poszczególnych etapów reakcji, ponieważ ich rodzaj jest szczególnie istotny w powstawaniu struktur, jakimi są monowarstwy. Częsteczki chemiczne, które tworzą SAM mogą być różnej wielkości i o różnych charakterze chemicznym jednak jednym z najważniejszych jej elementów jest obecność w jej łańcuchu ugrupowania, które umożliwi „przymocowanie” monowarstwy do podłoża. Powstają wtedy specyficzne wiązania między innymi: wiązania węgiel-węgiel, wiązania amidowe lub estrowe.

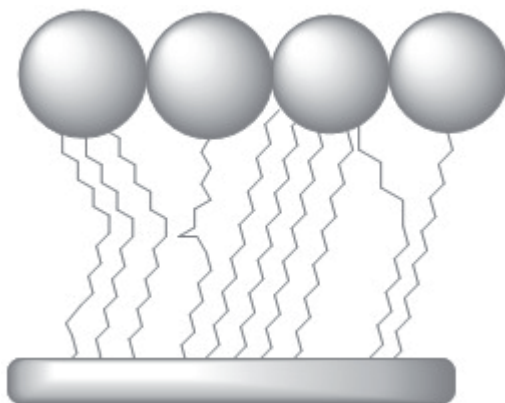
Monowarstwy znakowane cząsteczką ferrocenu zazwyczaj tworzone są przez umieszczenie elektrody w rozcieńczonym roztworze ferrocenu alkanotiolowego o niskim stężeniu ok. 0,1mM i w 1,0 mM roztworze alkanotiolu [32,33]. Wygoda w tworzeniu znakowanych monowarstw wynika z faktu, że ferrocen jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, co skutkuje kompatybilnością względem łańcuchów alkilowych.

Przeprowadzono także eksperyment porównawczy wpływu sprzężenia łańcucha i nasycenia monowarstwy na transfer elektronów. Łańcuch sprzężony reprezentowało ugrupowanie $[\text{Os}(\text{bipirydino})_2(4,4'\text{-trimetylenobipirydino})\text{Cl}]^+$, a nasyconą monowarstwę cząsteczka 1,2-bis-(4-pirydino)etan. Mimo że spodziewano się, że sprzężenie łańcucha przez jego zwarcie umożliwi w znacznym stopniu większą stałą przepływu elektronów, to po pomiarze voltamperometrycznym, okazało się, że K_{et} [34] było około trzydzieści razy niższe niż w przypadku łańcucha nasyconego. Za przyczynę uznano budowę łańcucha nasyconego, który ma większą elastyczność, i tym samym zezwala centrum redoks na zbliżenie się do elektrody, co w efekcie skutkuje szybszym oddziaływaniem [35,36].

Łańcuchy, tworzące monowarstwę mogą być modyfikowane na różne sposoby m.in. kationami metali przejściowych, kompleksami chelatującymi kationy metali przejściowych dając redoks-aktywne monowarstwy. Takie centra redoks, które są ulokowane wewnątrz warstwy, są odpowiedzialne za przewodzenie sygnału wygenerowanego przez proces rozpoznawania cząsteczek. Parametry redoks-aktywnej monowarstwy zależą głównie od odległości centrum od powierzchni elektrody, struktury łącznika jak i również molekularnego otoczenia wokół centrum [37].

3. MODYFIKACJA PO UFORMOWANIU MONOWARSTWY SAM

Ze względu na dużą użyteczność redoks-aktywnych monowarstw prawdziwym wyzwaniem dla naukowców jest przyłączenie centrum redoks do alkanotioili. Dołączenie takie niezbędne jest już do powstałej monowarstwy, gdyż ugrupowania o dużej zawadzie przestrzennej mogą znacznie utrudniać tworzenie się SAM [38,39] (rysunek 3). Do głównych metod unieruchamiania centrum redoks należy umiejscowienie na monowarstwie takiego ligandu, który wiązałby centrum aktywne metalu, lub wiążąc terminalną grupę monowarstwy z grupą funkcyjną ligandu z kompleksem ligand-metal [40-43].

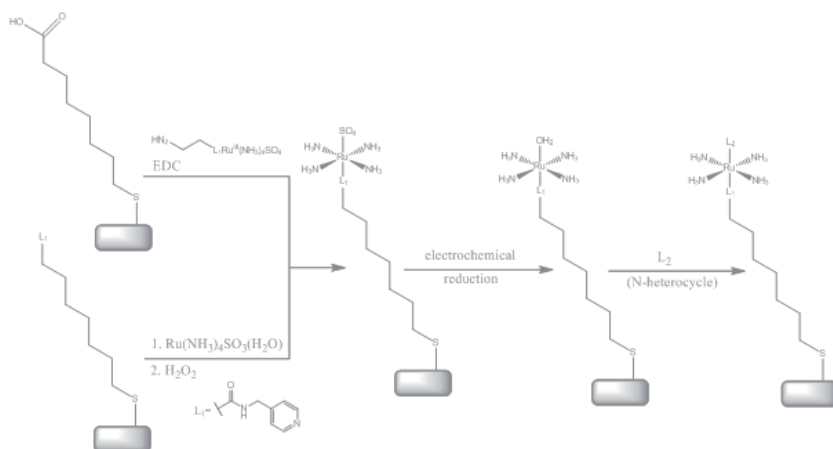


Rysunek 3. Schemat terminalnie umieszczonych ugrupowań o dużej zawadzie przestrzennej utrudniających tworzenie się SAM.

Występuje wiele terminalnych grup samoorganizujących się na powierzchni, które mają zdolność do wiązania się z ligandem [44]. Van Ryswyk z współpracownikami wykorzystał labilność H_2O w $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ [43]. Ligand H_2O zostaje zastąpiony przez terminalną pirydynę będącą składnikiem monowarstwy w 1,1 – merkaptoundecyloizonikotynamidzie. Reakcję przeprowadzano zanurzając zmodyfikowaną elektrodę w $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ rozpuszczonego w THF w atmosferze argonu. Nie obserwowano podstawienia pirydyny, lub było ono znikome w przypadku zastosowania wody jako rozpuszczalnika. Znaczne zmiany zaobserwowano natomiast stosując THF jako rozpuszczalnik. Fakt ten można wytłumaczyć dysocjacyjnym mechanizmem podstawienia, który następuje w wyniku dehydratacji lub reakcji z grupą pirydyny. Użycie

niekoordynującego rozpuszczalnika THF znacznie spowolniło proces odwadniania. Innym wytłumaczeniem jest fakt, że w THF monowarstwy są bardziej płynne, stopień wolności grup pirydynowych jest zwiększony, co powoduje większą ich konkurencję w stosunku do reakcji odwodnienia [44,45].

Podstawienie terminalnej pirydyny lub grupy imidazolowej kompleksem $\text{trans-[Ru(II)(NH}_3)_4(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ wykorzystano do połączenia kompleksu rutenu z SAM z wstępnie uformowaną terminalną grupą pirydyny L_1 (rysunek 4). Ta reakcja przebiegała podobnie do wyżej opisanej jednakże rozpuszczalnikiem jest woda, a czas trwania to 10-15 min. Następnie przyłączony kompleks potraktowano H_2O_2 , w wyniku czego ugrupowanie SO_3 utleniało się do SO_4 oraz jon centralny Ru (II) uległ utlenieniu do Ru (III). Elektrochemiczna redukcja tego kompleksu skutkowałą powstawaniem $\text{trans-[Ru(II)(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(L_1)]\text{-SAM}$. Labilny ligand wody może być zastępowany przez różne N-heterocykliczne ligandy oznaczone na rysunku 17, jako L_2 .

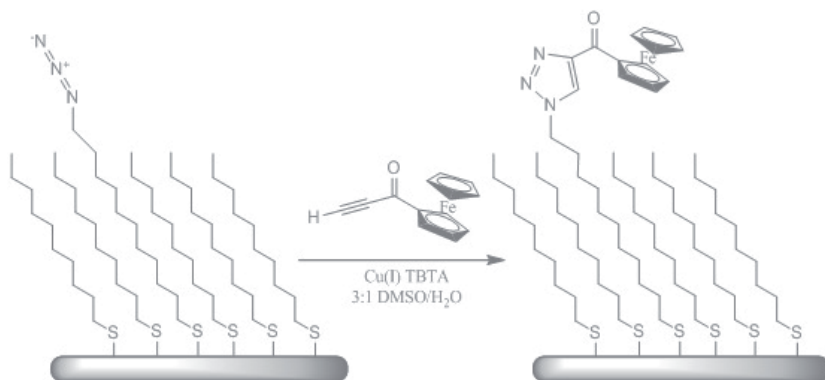


Rysunek 4. Tworzenie się $\text{trans-[Ru(II)(NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(L_1)]\text{-SAM}$ [45].

Wytłumaczeniem faktu, że kompleks ten tworzy się tak szybko i z tak dużą wydajnością jest fakt, że $\text{trans-[Ru(II)(NH}_3)_4(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ jako kompleks neutralny może łatwiej asocjować z hydrofobową monowarstwą niż wytwarzać kompleks $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Eksperymenty kinetycznego transferu elektronów ukazują, że tworzenie redoks-aktywnych monowarstw używając tego typu reakcji podstawienia mają porównywalny stopień przeniesienia elektronów do wytworzonych monowarstw przez użycie mieszanin

modyfikowanych za pomocą związków redox i rozcieńczonych alkanotoli. Na rysunku 4 zobrazowana jest druga reakcja, której terminalną grupą nie jest pirydyna a ugrupowanie –COOH. Substratami tej reakcji jest EDC oraz kompleks zakończony Histydyną [45]. Oddziaływanie między kompleksem a monowarstwą odbywa się za pomocą wiązania peptydowego utworzonego dzięki grupie –NH₂ pochodzącej z Histydyny i –COOH z monowarstwy, wiązanie to umożliwia obecność EDC.

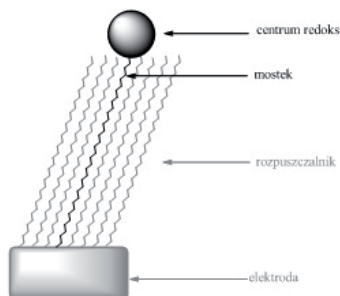
W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszy się tzw. metoda „click chemistry” [46], która umożliwia mocowanie cząsteczki redoks na monowarstwie. Po wstępnym uformowaniu mieszanej monowarstwy złożonej z azydoundekanolu i dekanotolu, jako wypełniacza, zmodyfikowana elektroda zostaje umieszczana w mieszaninie alkinoferrocenu, siarczanu miedzi (II) i askorbinianu sodu (rysunek 5). Czas reakcji wynosi kilku minut [47]. Wykazano, że długość łańcucha grup funkcyjnych alkanotoli jak i rozpuszczalnik wpływa zwiększenie współczynnika K_{ET} z 1s⁻¹ do 60000s⁻¹. Połączenie tiazolu z ferrocenem i alkanotiolem skutkuje sprzężeniem elektrycznym [42]. W wyniku tego tworzą się pochodne tiazolu powstałe w wyniku cyklicznej addycji z utworzeniem stabilnych wiązań. Ze względu na wysoką selektywność jak i na bardzo krótki czas trwania reakcji, połączenia te są często wykorzystywane w eksperymentach badających transfer elektronów.



Rysunek 5. Schemat przedstawiający modyfikację SAM ferrocenem przy wykorzystaniu click chemistry.

4. RODZAJE MOSTKÓW I NANOSZONYCH UKŁADÓW NA POWIERZCHNI SAM

Kluczowym elementem samozorganizowanych monowarstw (SAM) jest mostek, który kontroluje odległość pomiędzy elektrodą a centrum redoks, a także sprzężenie elektronowe H_{AB} oraz stałą szybkości transferu elektronu K_{et} (rysunek 6).



Rysunek 6. SAM składająca się z centrum redoks, mostka i rozpuszczalnika. Legenda składników SAM. Mostek łączy elektrodę z centrum redoks, podczas gdy rozpuszczalnik służy, jako przerywnik cząsteczki do izolowania centrum redoks od siebie.

Długie mostki są zazwyczaj używane w celu spowolnienia szybkości transferu elektronu do wartości mierzalnej. Struktura mostku jest kluczem do kontrolowania sprzężenia elektronowego, które dane jest równaniem:

$$K_{et} = Ae^{-\beta d}$$

gdzie:

A – czynnik wykładniczy,

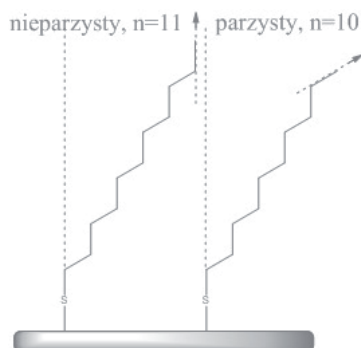
d – określa długość mostka.

4.1 MOSTKI ALKANOWE

Ze względu na stabilność oraz łatwość przygotowania monowarstwy alkanotiolowe na złocie są najczęstszym typem SAM [48,49]. Długość łańcucha alkanotiolowego odgrywa ważną rolę, w jakości monowarstwy. Długołańcuchowe alkanotiole tworzą dobrze upakowane, wysoce uporządkowane monowarstwy, lepsze niż te utworzone z krótkich alkanotiole. Powodem tego są oddziaływania van der Waalsa w obrębie monowarstwy, które

są silniejsze dla bardziej hydrofobowych długołańcuchowych alkanotiolei, co za tym idzie oddziaływania te są słabsze dla krótkich łańcuchów alkanotiolei [49]. Innym czynnikiem decydującym o wyższości długołańcuchowych alkanotiolei jest rozpuszczalność, gdyż ugrupowania te charakteryzują się słabszą rozpuszczalnością w zwykle stosowanych do osadzenia monowarstwy rozpuszczalnikach [50]. Zgodnie z przewidywaniem teorii K_{et} maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkanotiolei [33]. Na podstawie eksperymentów stwierdzono również, że stała zaniku β zmienia się w zależności od położenia centrum redoks w stosunku do rozpuszczalnika [29]. Zmienność ta świadczy o różnych drogach tunelowania elektronów.

W innym eksperymencie stwierdzono natomiast, że jeżeli jedno z wewnętrznych wiązań monowarstwy alkanotioleowej jest podwójne lub potrójne to szybkość transferu elektronów przez tę warstwę maleje. Zależność ta jest przypisana do spadku H_{AB} [51]. Wpływ na H_{AB} pomiędzy grupą redoks a elektrodą ma nakładanie się orbitali σ i σ^* poszczególnych atomów w łańcuchu węglowodorowym mostka z orbitalami dwóch lub trzech najbliższych sąsiadujących atomów. Przerwanie nakładania orbitali wewnątrz mostka powoduje mniejsze sprzężenie elektronów w porównaniu do niezmodyfikowanych mostków alkanotiolei. Ważnym elementem alkanotiolei SAM jest fakt, czy zbudowany on jest z parzystej czy nieparzystej liczby jednostek metylenowych w łańcuchu alkilowym (rysunek 7) [52].



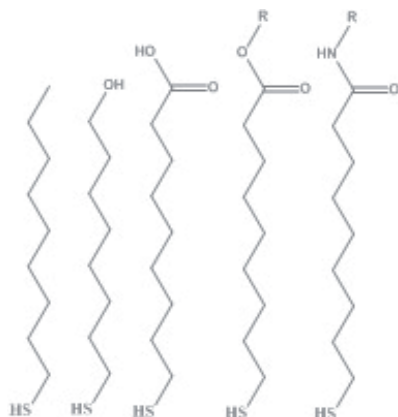
Rysunek 7. Schemat efektu nieparzysta-parzysta w strukturze SAM

Alkanotiole na złocie wykazują kąt nachylenia $\sim 30^\circ$ określony w odniesieniu do normalnej powierzchni, niezależnie od długości łańcucha [31]. W konsekwencję, przy takiej wartości kąta nachylenia, koniec wiązania CH_3-

CH_2 jest prostopadły do elektrody $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}-\text{Au}$, gdzie n jest nieparzyste. Powierzchnia tych SAM składa się z grup metylenowych. Dla $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{S}-\text{Au}$, gdzie n jest parzyste, koniec wiązania CH_3-CH_2 jest nachylony w stosunku do normalnej powierzchni elektrody, a więc powierzchnia składa się zarówno z grup metylowych i metylenowych [52]. W wyniku różnicy w strukturach, SAMs z nieparzystą liczbą jednostek metylenowych wykazuje nieco wolniejsze tempo transferu elektronów niż SAMs z parzystą liczbą grup CH_2 .

4.2 GRUPY FUNKCYJNE

Najczęstsze terminalne grupy funkcyjne stosowane w SAM na złocie to: $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, i $-\text{COOH}$ (rysunek 8).



Rysunek 8. Łańcuchy alifatyczne zakończone różnymi grupami funkcyjnymi.

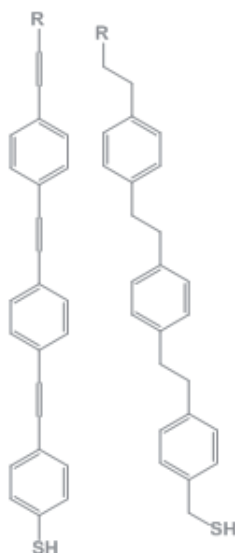
Warstwy samoorganizujące zakończone grupą hydroksylową mają kąt nachylenia 28° , podobnie jak alkanotiole [53]. Są one jednak nieco bardziej wadliwe i przepuszczalne, mimo, że końcowa grupa $-\text{OH}$ zapewnia bardziej korzystną powierzchnię międzyfazową z wodą [22]. Monowarstwy zakończone kwasem są bardziej przepuszczalne dla wody/jonów wodnych, jednakże mają więcej wad niż monowarstwy zakończone grupą hydroksylową.

Taka zależność jest wynikiem tworzenia wiązania wodorowego pomiędzy terminalnymi resztami COOH , zanim monowarstwa utworzy dobrze zorganizowane, blisko upakowane warstwy samoorganizujące (ze względu na oddziaływanie hydrofobowe łańcucha alkilowego). Kąt nachylenia tych

monowarstw wynosi 32° [53]. Mimo ich zaburzeń i przepuszczalności, SAM zakończone kwasem mogą być łatwo modyfikowane chemicznie po tym jak monowarstwa zostanie utworzona, co stanowi interesującą właściwość dla tej klasy elektrod z warstwami samoorganizującymi (SAM) [54,55].

4.3 MOSTKI SPRĘŻONE

Molekuły, które są silnie sprzężone i przewodzą prąd za pomocą szybkiego transferu elektronów pomiędzy stykami są określane mianem drutów molekularnych. Spośród nich najlepiej poznаныmi są oligo(fenylotylen) (OPE) oraz oligo(fenylowinylen) (OPV) [49] (rysunek 9). Monowarstwy zawierające te ugrupowania okazały się mieć podobne uporządkowanie jak alkanotiole z nieco mniejszymi kątami nachylenia, ze względu na sztywność układu oraz dużą objętość pierścieni fenylowych [12]



Rysunek 9. Sztywne cząsteczki OPE i OPV.

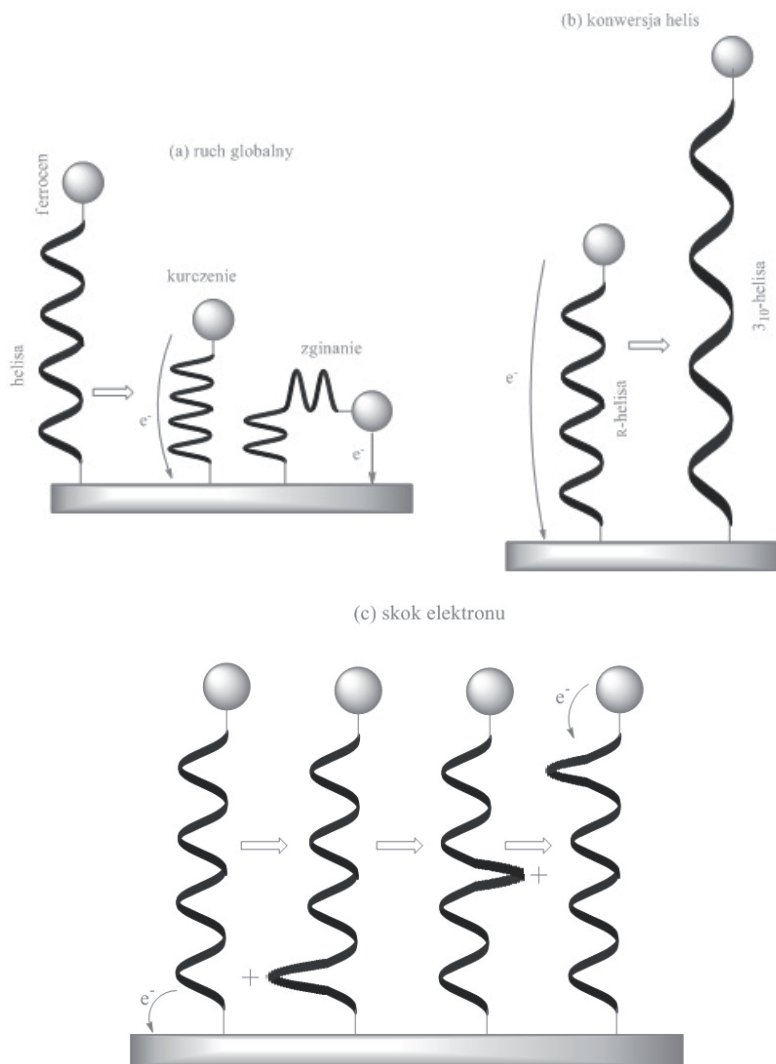
Wraz ze zwiększeniem ilości pierścieni fenylowych w OPE wzrasta ogólne uporządkowanie struktury monowarstwy [56]. Wartość stałej zaniku jest pośrednia pomiędzy wartością dla układu nasyconego, a układu sprzężonego. Dla układów OPE, K_{et} uznano za niezależne od rozpuszczalnika. I odwrotnie,

kiedy OPE jest rozpuszczalnikiem, nie ma to wpływu na K_{et} [57]. Stała szybkości transferu elektronu jest zależna od konformacji cząsteczki. Ta konformacyjna zależność została przypisana do faktu, że istnieje niska bariera dla rotacji fenylenu wokół wiązań etylenowych, zmniejszając tym samym sprzężenie układu. Tłumaczy to, dlaczego stała zaniku jest wartością pośrednią pomiędzy stałą zaniku nasyconych monowarstw a układów sprzężonych. OPV są bardziej sprzężone niż OPE, ponieważ w tego typu układach rotacja fenylu jest mniej prawdopodobna. Ogólnie OPV ma wysoką wartość K_{et} , ze względu na ich wysoce sprzężoną naturę cząsteczek. To szybkie tempo transferu elektronu pokazuje, że sprzężenie pomiędzy centrum redoks a elektrodą nie jest czynnikiem ograniczającym transfer elektronu przez OPV.

W wyniku eksperymentu wykazano, że transfer elektronu następuje zarówno w wyniku mechanizmu tunelowania jak i w wyniku zmiennie zasięgowego przeskoku (hopping). W przypadku długich OPV w roztworze, została zaobserwowana zależność wartości K_{et} od temperatury, na skutek ruchów torsyjnych w cząsteczce. W ich wyniku zmniejszają nakładania się pomiędzy orbitalami OPV. Zmniejszenie nakładania zmniejsza również wartość K_{et} .

4.4 MOSTKI PEPTYDOWE

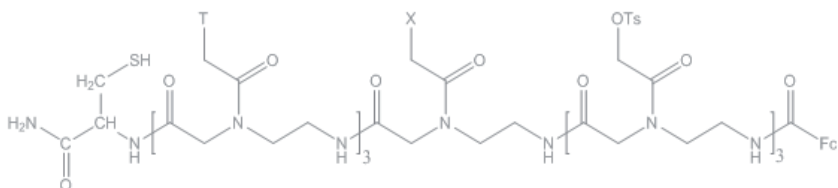
Transfer elektronów (ET) w białkach ma duże znaczenie ze względu na długo zasięgowy transfer elektronu w procesach biologicznych [58,59,60,61]. Badania wykazały, że wydajność sprzężenia pomiędzy centrum redoks jest określona przez strukturę 3D matrycy peptydowej. Struktura białka jest podstawowym regulatorem ET, kontrolującym ΔG , α i H_{AB} [62]. Został zbadany szereg bogatych w leucynę zakończonych ferrocenem heliakalnych peptydów SAM na złocie [63,64,65,66]. Ogólnie, pionowa orientacja i mocniejsze upakowanie monowarstwy wydaje się tłumić szybkość transferu elektronów. Obserwowany transfer elektronów występuje międzycząsteczkowo i może być związany z ruchem molekularnym. Zostały zaproponowane trzy mechanizmy: (1) bramkowane tunelowanie elektronu przez kurczenie helisy (rysunek 10a), (2) tunelowanie elektronu sprzężone z konwersją helisy z R-helisy do 3_{10} -helisy (rysunek 10b), oraz (3) zmiennie zasięgowy przeskok elektronu wzdłuż szkieletu poprzez grupy amidowe (rysunek 10c).



Rysunek 10. Mechanizm transferu elektronów [67].

Podjęto szereg badań nad elektrochemicznym transferem elektronu w DNA za pomocą SAM [68,69]. Meade i współpracownicy [70,71] kowalencyjnie dołączali kompleksy metali do DNA i opracowali wrażliwy system detekcji

dla mutacji punktowych opartych na specyficznym – miejscowo włączaniu pochodnych ferrocenyowych do oligonukleotydów DNA. Barton i wsp. [72,73,74] skorzystali z interkalujących związków organicznych: daunomycyny oraz błękitu metylenowego kowalencyjnie lub niekowalencyjnie dołączonego do DNA w SAM. Wyniki eksperymentów sugerują, że nakładanie się par zasad jest wymagane dla przeniesienia elektronu w tych układach. Interesującą alternatywą dla badania kwasów nukleinowych w SAM stanowią oligomery kwasu peptydonukleinowego (PNA) (rysunek 11).



Rysunek 11. Schemat oligomeru peptydu kwasu nukleinowego z sekwencją T3-X-T3 ($X = C, T, A, G, CH_3$) [75].

SAM utworzone z jednoniciowego PNA (ssPNAs) zawierającego od 3 do 7 nukleotydów tyminowych (T), C-końcową cysteinę, N-końcową grupę ferrocenu zostały zaadsorbowane na złotej elektrodzie [76]. β dla tych monowarstw została określona na około 0.9Å.

Zakres K_{et} wynosi od 2000 s⁻¹ dla 3 zasad do 0.02 s⁻¹ dla 7 zasad. Stała szybkości transferu elektronu w tym przypadku zależy od tożsamości nukleozasady X, począwszy od 0.014 s⁻¹ do 0.067 s⁻¹. Grupa CH₃ dała najniższą stałą szybkości przeniesienia ładunku. Przeprowadzono obliczenia teoretyczne, w których zanotowano korelację pomiędzy stałą szybkości przeniesienia ładunku a potencjałem utleniania X. Dla krótkich ssPNA SAM, szybkość przeniesienia elektronu spadła gwałtownie ze wzrostem długości PNA.

5. MATERIAŁY WYKORZYSTYWANE DO BUDOWY SAM

Istotną rolę w pomiarze K_{et} odgrywa materiał, który został zastosowany do budowy elektrody. Najczęściej stosowanymi surowcami jest złoto i srebro. Innymi materiałami, które zostały wykorzystane do budowy elektrod to m.in.: nikiel, miedź, pallad, platyna.

Na powierzchni tych metali z powodzeniem możliwe jest asocjowanie warstw samoorganizujących (SAM). Tiole posiadają duże powinowactwo do tych metali,

co powoduje tworzenie zwartej monowarstwy na ich powierzchni. Substratami do pomiarów K_{et} mogą być także półprzewodniki, które znajdują szerokie zastosowanie [77,78].

5.1 RTĘĆ

W temperaturze pokojowej rtęć jest cieczą posiadającą zasadniczą przewagę nad innymi metalami zapewniając wolną od defektów powierzchnię do tworzenia SAM. Kolejną cechą wyróżniającą Hg spośród wyżej wymienionych metali jest większe powinowactwo do tioli. Powstające na jej powierzchni struktury SAM modyfikowane zarówno hydrofilowymi jak i hydrofobowymi ugrupowaniami są bardzo ciasno upakowane [79]. Ostatnie doniesienia literaturowe dotyczą pomiarów K_{et} redoks-aktywnej monowarstwy SAM przy wykorzystaniu elektrod rtęciowych [80,81,82]. W niektórych przypadkach próby formowania SAM przy wykorzystaniu jako mostka $HO_2C(CH_2)_{15}SH$ na elektrodzie rtęciowej z jednoczesnym przyłączeniem elementu redoks aktywnego jak kompleks rutenu $[Ru(NH_3)_5(4-AMP)]^{2+}$ zakończyły się niepowodzeniem [83]. Na powierzchni utworzyły się wielowarstwy $HO_2C(CH_2)_{15}SH$, a nie jedna monowarstwa, zaobserwowano pik desorpcji tiolu przy potencjale $-0.6V$ względem SCE, oraz nieliniowy charakter zmian dla redukcji Ru(II/III). Prace Demox [84] opisują uszkodzenia alkanotioli w strukturach SAM na powierzchni rtęci, spowodowane zbyt gęstym ułożeniem łańcuchów alkanotioli, co sprawia, że warstwa ta jest nieprzepuszczalna dla jonu $Ru(NH_3)_6^{3+}$. Podobnie jest z monowarstwą C_{60} -alkanotioli na powierzchni rtęci. Warstwa ta charakteryzuje się blokowaniem ugrupowań redoks aktywnych w roztworze oraz wysokim stopniem hydrofobowości [85].

5.2 ZŁOTO

Złoto jest metalem stosunkowo obojętnym i nie tworzy trwałych tlenków na swojej powierzchni oraz specyficznie oddziałuje z siarką tworząc stabilne monowarstwy [31]. W 1989 roku przedstawiono pierwsze prace ukazujące wpływ oddziaływania grup wiążących na zdolność tworzenia monowarstw na powierzchni złota. Dowiodły one, że pochodne tiolowe oddziałują najmocniej ze złotem tworzą najstabilniejsze zorganizowane monowarstwy [86]. Modyfikacja powierzchni złota warstwami samoorganizującymi z wykorzystaniem pochodnych tiolowych pozwala na nieograniczoną możliwość manipulacji architekturą powierzchni. Chemisorpcja tiolu (RSH) na powierzchni złota zakłada tworzenie wiązania RS-Au z dobrze zdefiniowanymi miejscami na powierzchni Au(1 1 1). W wyniku przypadkowej zbieżności odległości między

miejscami aktywnymi powierzchni złota a wielkością efektywnego przekroju czynnego łańcucha alkilowego, te ostatnie tworzą gęsto upakowaną warstwę. Gęste upakowanie łańcuchów alkiloliu całkowicie ekranuje powierzchnię złota od otoczenia. W związku, z czym chemiczną naturę powierzchni można łatwo zmienić stosując alkoliole z różnymi grupami funkcyjnymi [87]. Mechanizm reakcji przyłączania związków tiolowych do powierzchni nie jest do końca zrozumiały, jednakże jego podstawy zostały poznane dzięki pomiarom z wykorzystaniem spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (X-ray Photoelectron Spectroscopy), który potwierdza tworzenie się tiolanów na powierzchni metalu [88]. Reakcja ta wymaga związania wydzielającego go się wodoru, który prawdopodobnie wiązany jest w wodór cząsteczkowy.

Z kinetycznego punktu widzenia proces ten składa się z dwóch odrębnych faz: bardzo szybkiego procesu adsorpcji cząsteczki na podłożu, które trwa kilka minut oraz wolniejszego procesu organizacji struktury, który może trwać nawet kilka godzin. W pierwszym etapie, kąty i rozmiary składników warstwy zbliżone są do ich maksimum, natomiast pod koniec drugiego etapu osiągają one żadaną wartość. Podczas procesu tworzenia monowarstw powstają gęsto upakowane, termodynamicznie stabilne i mechanicznie stałe, wolne przestrzenie międzymolekularne, które są rezultatem samoorganizacji cząsteczek na powierzchni. Wadą samoorganizowalnych monowarstw tioli jest ich ograniczona trwałość termiczna oraz fakt, iż można je utworzyć tylko na powierzchni złota.

5.3 SREBRO I MIEDŹ

W przypadku srebra i miedzi dobrze zorganizowana SAMs może być uformowana w środowisku obojętnym. Kąt nachylenia alkanotioli na powierzchni miedzi i srebra jest mniejszy niż w przypadku złota. W przeciwieństwie do złota warstwa tlenku na powierzchni tych metali tworzy się po wystawieniu ich na powietrze. Alkanotiole występujące na utlenionej powierzchni charakteryzują się innymi właściwościami i strukturą w porównaniu do powierzchni mniej utlenionej. Zauważono, że reakcja redoks zachodzi pomiędzy tlenkiem metalu, a cząsteczkami alkanotioli [89,90]. Alkanotiole zostają utlenione do sulfonianów, przy jednoczesnej redukcji tlenków srebra i miedzi. Transfer elektronów na powierzchni miedzi nie został opisany. Jeżeli chodzi o srebro, jest ono szeroko stosowane do badań SERS [91].

5.4. NIKIEL

Obecność tioli na powierzchni niklu została potwierdzona dzięki spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS),

spektroskopii elektronowej [92,93]. Przed utworzeniem monowarstwy SAM na powierzchni niklu wymagane jest usunięcie warstwy powstałego tlenku. Mekhalif odnotował 2-stopniową procedurę elektrowytrącenia warstwy utlenionej, która tworzyła się natychmiastowo po zanurzeniu w alkanotiolach. We wcześniejszych analizach elektrowytrącenie konkurowała z tworzeniem monowarstwy SAM na powierzchni Ni [94].

5.5 PALLAD

Struktura monowarstw tworzących się na palladzie zależy od długości łańcucha alkilowego. Te o krótkich łańcuchach tworzą konformacyjnie nieuporządkowaną monowarstwę, natomiast te o długich gęstą niemal krystaliczną monowarstwę, podobną do występującej na powierzchni Au czy Ag [95]. Od długości łańcucha alkanotiolu zależy także odporność powierzchni palladu na korozję. Potencjalna możliwość redukcji alkanotiolu na powierzchni palladu nie zmienia się znacząco wraz z różnicą długości łańcucha węglowodorowego tak jak w przypadku Au, Ag czy Pt [96]. Monowarstwy SAM z terminalnymi grupami oligo(glikolu etylenowego) osadzone na palladzie są odporne na niespecyficzną adsorpcję białek i na adhezję komórek ssaków [97]. Pallad o niejednorodnej powierzchni był osadzany na szklanej elektrodzie węglowej złożonej z różnych elektrolitów (alkalicznych, obojętnych i kwasowych). W tym celu użyte zostały dwa kompleksy chlorku palladu (PdCl_2 oraz Na_2PdCl_4) [98]. Monowarstwy złożone z alkanotiolu dziesięcio i cztero węglowych osadzone na tak przygotowanej powierzchni nie były podatne na reakcję redoks.

5.6. PÓLPRZEWODNIKI

Wysoka stabilność monowarstw na krzemie, możliwa jest dzięki obecności wiązania Si-C, które daje znacznie większą stabilność niż w przypadku monowarstw formowanych na powierzchni Au-S [99]. Elektroniczna pasywacja warstwy krzemu jest powszechnie używana, ale nie może być wykorzystywana we wszystkich przypadkach. Zastosowanie krzemu, jako powierzchni dla warstw samoorganizujących się jest niezwykle ważne do szybkiego rozwoju mikro-urządzeń. Półprzewodniki posiadają właściwości, dzięki którym wiązania nie nakładają się na siebie (jak ma to miejsce w przypadku metali), lecz są odseparowane. Różnica potencjałów występuje na styku powierzchni półprzewodnika i elektrolitu z powodu różnicy przewodności pomiędzy półprzewodnikiem (niska przewodność), a roztworem elektrolitu (relatywnie wysoka przewodność). W konsekwencji tych różnic w przewodnictwie potencjał kropli początkowo występuje w warstwie granicznej

elektrody, a nie w roztworze [100].

Układ molekula/krzem daje znaczną przewagę w porównaniu z analogicznym osadzeniem cząsteczek na złocie. Elektryczne właściwości krzemu mogą być łatwo modyfikowane poprzez dobranie odpowiedniej domieszki, oraz dobraniu odpowiedniego stężenia. Kolejną zaletą jest wyższa stabilność wiązań Si-C oraz Si-O w porównaniu z Au-S pomiędzy złotem i alkanotiolami [101].

5.7. TLENEK INDOWO-CYNKOWY (ITO)

Tlenek indowo-cynkowy jest przezroczystym materiałem posiadającym właściwości przewodzące. Jest atrakcyjnym substratem do badań elektrochemicznych, fotoreaktywnych procesów np. systemów sztucznej fotosyntezy [102]. Szkło ITO można dowolnie modyfikować uzyskując monowarstwę SAM. Efekty adsorpcji można obserwować poprzez pomiary elektrochemiczne takie jak klasyczna woltamperometria cykliczna czy pomiary spektroskopowe. Szkło ITO i utworzone warstwy samoorganizujące przyczyniły się do rozwoju techniki łączonej polegającej na jednoczesnym pomiarze elektrochemicznym i spektroskopowym tzw. spektroelektrochemia. Zostały podjęte również badania w celu zmierzenia stałej transferu elektronów redoks – aktywnych monowarstw osadzonych na powierzchni ITO.

6. MODELOWANIE SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ WARSTW (SAM)

Naukowcy od niedawna są w stanie projektować materiały w skali nano metodą atom po atomie, cząsteczka po cząsteczce, warstwa po warstwie, metodą samoorganizacji. Wiele struktur zostało zainspirowanych naturą i zostały rozwinięte dzięki sposobom projektowania materiałów opartych na metodach *ab initio*. Pierwsze eksperymenty z monowarstwami nanoszonymi na powierzchnie metaliczne zostały opisane przez Zisman [103] i współpracowników w 1940 r. Poprzez zainteresowanie się strukturą i właściwościami błon biologicznych przeprowadzono badania teoretyczne nad strukturami mono – i dwuwarstwowymi wykorzystując metodę obliczeniową Monte Carlo (MC) opierająca się na symulacji układów już w 1966 r. [104,105,106,107]. Obecnie badania obliczeniowe skierowane są na zrozumienie podstawowych procesów samoorganizacji, zjawisk międzyfazowych, zależności stosunku struktura – funkcja i transport ładunku w warstwie SAM odnoszące się do elektroniki molekularnej[108,109,110,111].

Struktury SAM wykazują wpływ na pomiary elektrochemiczne. Inżynieria w nanoskali wymaga gruntownej wiedzy o strukturze i cechach

powierzchni. Zjawisko samoorganizacji może mieć liczne zastosowania, włączając w to preparatykę nanocząstek, tworzenie nanostruktur za pomocą szablonów, projektowanie nanomotorów, biomineralizację oraz rozwój sfunkcjonalizowanych nośników substancji czynnych.

6.1. DYNAMIKA MOLEKULARNA

Wzrost w latach 70' 80' i XX wieku technik komputerowych dotknął także i tą branżę chemii. Zaczęto korzystać z takich metod komputerowych jak metoda Monte Carlo (MC) i dynamika molekularna (MD). Pierwsze doniesienia o użyciu MD do badania dynamiki monowarstwy zostały opublikowane w 1970 roku [112,113]. Opisywanie struktury dynamiki molekularnej na podstawie metody MD są generalnie uważane za bardziej skuteczne niż metody MC. Jednak te symulacje były przeprowadzane na prostych cząstkach. Numeryczne obliczenia były przeprowadzone przy użyciu surowca monowarstwy, gdzie poszczególne cząsteczki były traktowane, jako obiekty 2D (tzn. cząsteczki mogą poruszać się tylko w płaszczyźnie monowarstwy). Zabieg ten pomija wpływ sferycznych interakcji łańcucha oraz dużej liczby możliwych konformacji. Symulacje mogą przynieść opis stanu krystalicznego w warstwie. Bardziej skomplikowane symulacje dynamiki molekularnej (MD) formacji SAM doniósł Weigel i współpracownicy w 1980 roku, w monowarstwie lipidowej, wyróżniono przejścia fazowe pierwszego stopnia od uporządkowanego stanu płynnego do zaburzonego stanu gazowego [114].

W 1988 roku Harris i Rice przeprowadzili badania MD kwasu pentadekanowego w wodzie [115]. Symulacja teoretyczna przeprowadzona metoda MD traktuje wodę, jako polaryzowalne kontinuum natomiast cząsteczki kwasu pentadekanowego traktowane są jako sieć 15 pseudoatomów ograniczonych wewnętrznymi wiązaniami uwzględniono: kąty zgięcia, wewnątrz cząsteczkowe interakcje oraz oddziaływania międzycząsteczkowe atom-atom Lennard'a-Jones'a. Wyniki ich pracy wykazują niskie ciśnienie w zakresie temperatur 300-400K, niska gęstość fazy gazowej. W czasie tego badania zrozumienie relacji pomiędzy budową molekularną, oddziaływaniem międzycząsteczkowym a strukturą jedno – lub wielowarstwową nie było wystarczające.

6.2 MODELOWANIE SAM NA POWIERZCHNIACH

Pierwsze próby opisu struktury i dynamiki SAM utworzonych z tioalkanów na powierzchni metalu zostały przeprowadzone przez

Hautman'a i Klien'a w 1989 r. [116]. Jednakże adsorpcja długołańcuchowych alkilowych cząsteczek tiolowych na powierzchni złota nie została dobrze poznana. Symulacje MD zostały wykorzystane do zbadania struktury i dynamiki pojedynczych warstw na metalicznym podłożu. Zostały zbadane dwa alternatywne modele oddziaływania molekula – powierzchnia w utworzonych warstwach zgromadzonych cząsteczek $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ na powierzchni złota [116]. Wykazały one różnice w położeniu wiązania S-C co wpływało na różnice w dynamice obrotu łańcuchów. W 1993 roku uwzględniono nowe parametry pola siłowego odzwierciedlające wiązanie alkanotiolowe na powierzchni złota [117]. Użycie mechaniki molekularnej do minimalizacji energii cząsteczki poprzez wykorzystanie pola siłowego oraz algorytmu służącego do znajdowania lokalnych minimów zastosowano do optymalizacji geometrii grup HS i CH_3S na modelach powierzchni Au(1 1 1), Au(1 0 0), Ag(1 1 1) i Ag(1 0 0).

W wyniku tych obliczeń wykazano, że istnieją dwa typy chemisorpcji na powierzchni Au(1 1 1). W pierwszym modelu chemisorpcji kąt nachylenia powierzchnia-S-C wynosi $\sim 180^\circ$ i uwarunkowany jest hybrydyzacja sp. W drugim modelu kąt nachylenia powierzchnia-S-C wynosi $\sim 104^\circ$ dzięki hybrydyzacji sp^3 . Modele te wyjaśniają możliwe mechanizmy tworzenia się monowarstw alkanotiolowych.

Przeprowadzono symulacje dynamiki molekularnej monowarstw składających się z $\text{Fc}(\text{CH}_2)_{12}\text{S}-/\text{C}_{10}\text{S}-\text{Au}$ SAM [118]. Ich celem stało się obliczenie energii i zbadanie niejednorodności ugrupowania ferrocenu w obrębie pojedynczej warstwy. Grupy ferrocenu preferują hydrofobowe, a nie hydrofilowe połączenia z alkanami. Wykazano, że każda z energetycznych interakcji (Fc-Fc, Fc-alkan, Fc- H_2O) silnie zależy od tego czy ferrocen występuje jako pojedyncza cząsteczka, czy występuje w grupach.

Pod koniec 1980 roku n-alkanotiolowe warstwy SAM zaczęły być szeroko badane eksperymentalnie jako systemy modelowe, w celu określenia relacji między strukturalnych powierzchni i właściwości powierzchni [7,8,9,119,120]. Pomimo badań n-alkanotiole na powierzchni Au(1 1 1) z wykorzystaniem różnych technik, takich jak mikroskop sił atomowych (AFM), skaningowy mikroskop tunelowy (STM), FTIR, SERS, X-ray i dyfrakcji elektronów; struktury upakowania i chemisorpcji na powierzchni alkanotiole pozostawały niejednoznaczne [121,122,123,124,125,126].

Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2013-2016 jako projekt badawczy UMO-2012/05/N/ST4/00167.

LITERATURA

1. H.H. Thorp, Trends Biotechnol. 16 (1998) 117.
2. J. Wang, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1681.
3. E. Paleček, M. Fojta, Anal. Chem. 73 (2001) 74A.
4. E. Paleček, *Talanta* 56 (2002) 809.
5. R.G. Nuzzo, D.L. Allara, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4481.
6. M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 3559.
7. C.D. Bain, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 6560.
8. C.D. Bain, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 3665.
9. C.D. Bain, G.M. Whitesides, Langmuir 5 (1989) 1370.
10. C.D. Bain, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 7164.
11. P. Niedziałkowski, T. Ossowski, J. Czupryniak, D. Zarzeczańska, Receptory molekularne właściwości i zastosowanie, *Cursiva* (2009) 56.
12. J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, Chem. Rev. 105 (2005) 1103.
13. A. Demoz, D.J. Harrison, Langmuir 9 (1993) 1046.
14. F. Tao, S.L. Bernasek, Chem. Rev. 107 (2007) 1408.
15. G.E. Poirier, Chem. Rev. 97 (1997) 1117.
16. S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.-Y. Liu, G. Kane Jennings, T.-H. Yong, P.E. Laibinis, J. Chem. Phys. 108 (1998) 5002.
17. R.C. Chambers, C.E. Inman, J.E. Hutchison, Langmuir 21 (2005) 4615.
18. D.M. Collard, M.A. Fox, Langmuir 7 (1991) 1192.
19. L.Y.S. Lee, R.B. Lennox, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1013.
20. L.Y.S. Lee, T.C. Sutherland, S. Rucareanu, R.B. Lennox, Langmuir 22 (2006) 4438.
21. A.M. Becka, C.J. Miller, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6233.
22. C.E.D. Chidsey, D.N. Loiacono, Langmuir 6 (1990) 682.
23. S.E. Creager, L.A. Hockett, G.K. Rowe, Langmuir 8 (1992) 854.
24. D.J. Campbell, B.R. Herr, J.C. Hulteen, R.P. Van Duyne, C.A. Mirkin, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 10211.
25. C. Li, B. Ren, Y. Zhang, Z. Cheng, X. Liu, Z. Tong, Langmuir 24 (2008) 12911.
26. J.J. Calvente, G. Lopez-Perez, P. Ramirez, H. Fernandez, M.A. Zon, W.H. Mulder, R. Andreu, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 6476.
27. G.K. Rowe, M.T. Carter, J.N. Richardson, R.W. Murray, Langmuir 11 (1995) 1797.
28. E. Sabatani, I. Rubinstein, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6663.
29. H.O. Finklea, L. Liu, M.S. Ravenscroft, S. Punturi, J. Phys. Chem. 100

- (1996)18852.
30. J.J. Sumner, S.E. Creager, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 8739.
 31. C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 321.
 32. H.O. Finklea, D.D. Hanshew, *J. Electroanal. Chem.* 347 (1993) 327.
 33. C.E.D. Chidsey, C.R. Bertozzi, T.M. Putvinski, A.M. Majsce, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4301.
 34. D. Acevedo, H.D. Abruna, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 9590.
 35. A. Ricci, C. Rolli, S. Rothacher, L. Baraldo, C. Bonazzola, E.J. Calvo, N. Tognalli, A. Fainstein, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1511.
 36. R.J. Forster, E. Figgemeier, P. Loughman, A. Lees, J. Hjelm, J.G. Vos, *Langmuir* 16 (2000) 7871.
 37. J.F. Smalley, H.O. Finklea, C.E.D. Chidsey, M.R. Linford, S.E. Creager, J.P. Ferraris, K. Chalfant, T. Zawodzinski, S.W. Feldberg, M.D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2004.
 38. J. Lahann, S. Mitragotri, T.-N. Tran, H. Kaido, J. Sundaram, I.S. Choi, S. Hoffer, G.A. Somorjai, R. Langer, *Science* 299 (2003) 371.
 39. A.J. Guioamar, J.T. Guthrie, S.D. Evans, *Langmuir* 15 (1999) 1198.
 40. R.M. Haddox, H.O. Finklea, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1694.
 41. D.H. Murgida, P. Hildebrandt, J. Wei, Y.F. He, H. Liu, D.H. Waldeck, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 2261.
 42. N.K. Devaraj, R.A. Decreau, W. Ebina, J.P. Collman, C.E.D. Chidsey, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15955.
 43. H. Van Ryswyk, E.D. Turtle, R. Watson-Clark, T.A. Tanzer, T.K. Herman, P.Y. Chong, P.J. Waller, A.L. Taurog, C.E. Wagner, *Langmuir* 12 (1996) 6143.
 44. J. Luo, S.S. Isied, *Langmuir* 14 (1998) 3602.
 45. H. Van Ryswyk, E.D. Turtle, R. Watson-Clark, T.A. Tanzer, T.K. Herman, P.Y. Chong, P.J. Waller, A.L. Taurog, C.E. Wagner, *Langmuir* 12 (1996) 6143.
 46. J.P. Collman, N.K. Devaraj, C.E.D. Chidsey, *Langmuir* 20 (2004) 1051.
 47. J.P. Collman, N.K. Devaraj, T.P.A. Eberspacher, C.E.D. Chidsey, *Langmuir* 22 (2006) 2457.
 48. J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103.
 49. F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* 65 (2000) 151.
 50. M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3559.
 51. J. Cheng, G. Saggi-Szabo, J.A. Tossell, C.J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*

- 118 (1996) 680.
52. F. Tao, S.L. Bernasek, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1408.
 53. R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 558.
 54. R.M. Haddox, H.O. Finklea, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 1694.
 55. N. Madhiri, H.O. Finklea, *Langmuir* 22 (2006) 10643.
 56. A.-A. Dhirani, R.W. Zehner, R.P. Hsung, P. Guyot-Sionnest, L.R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 3319.
 57. J.F. Smalley, S.B. Sachs, C.E.D. Chidsey, S.P. Dudek, H.D. Sikes, S.E. Creager, C.J. Yu, S.W. Feldberg, M.D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14620.
 58. J.R. Winkler, A.J. Di Bilio, N.A. Farrow, J.H. Richards, H.B. Gray, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1753.
 59. J.R. Winkler, H.B. Gray, T.R. Prytkova, I.V. Kurnikov, D.N. Beratan, *Bioelectronics* (2005) 15.
 60. J.R. Winkler, H.B. Gray, *J. Biol. Inorg. Chem.* 2 (1997) 399.
 61. H.B. Gray, J.R. Winkler, *Electron Transfer Chem.* 3 (2001) 3.
 62. H.B. Gray, B.G. Malmstrom, R.J.P. Williams, *J. Biol. Inorg. Chem.* 5 (2000) 551.
 63. Y. Arikuma, K. Takeda, T. Morita, M. Ohmae, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 6256.
 64. K. Takeda, T. Morita, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 12840.
 65. K. Takeda, T. Morita, S. Kimura, *Peptide Sci.* 43 (2006) 77.
 66. J. Watanabe, T. Morita, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14416.
 67. K. Takeda, T. Morita, S. Kimura, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 12840.
 68. C.-Z. Li, Y.-T. Long, H.-B. Kraatz, J.S. Lee, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2291.
 69. C.J. Yu, H. Yowanto, C. Tao, B. Terbrueggen, G.F. Blackburn, *Polym. Mater. Sci. Eng.* 84 (2001) 20.
 70. T.J. Meade, J.F. Kayyem, S.E. Fraser, Nucleic acid mediated electron transfer. Patent 9,515,971, December 5, 1994.
 71. N.L. Frank, T.J. Meade, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1039.
 72. S.O. Kelley, N.M. Jackson, M.G. Hill, J.K. Barton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 941.
 73. T.G. Drummond, M.G. Hill, J.K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15010.
 74. T. Liu, J.K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10160.
 75. A. Paul, S. Bezer, R. Venkatramani, L. Kocsis, E. Wierzbinski, A. Balaeff, S. Keinan, D.N. Beratan, C. Achim, D.H. Waldeck, *J. Am.*

- Chem. Soc. 131 (2009) 6498.
76. A. Paul, R.M. Watson, P. Lund, Y. Xing, K. Burke, Y. He, E. Borguet, C. Achim, D.H. Waldeck, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7233.
 77. C. Li, B. Ren, Y. Zhang, Z. Cheng, X. Liu, Z. Tong, *Langmuir* 24 (2008) 12911.
 78. K.M. Roth, A.A. Yasseri, Z. Liu, R.B. Dabke, V. Malinovskii, K.-H. Schweikart, L. Yu, H. Tiznado, F. Zaera, J.S. Lindsey, W.G. Kuhr, D.F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 505.
 79. A. Demoz, D.J. Harrison, *Langmuir* 9 (1993) 1046.
 80. J.J. Calvente, G. Lopez-Perez, P. Ramirez, H. Fernandez, M.A. Zon, W.H. Mulder, R. Andreu, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6476.
 81. M. Cohen-Atiya, D. Mandler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 4405.
 82. K. Slowinski, K.U. Slowinska, M. Majda, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8544.
 83. H.O. Finklea, K. Yoon, E. Chamberlain, J. Allen, R. Haddox, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 3088.
 84. A. Demoz, D.J. Harrison, *Langmuir* 9 (1993) 1046.
 85. F. Song, S. Zhang, D. Bonifazi, O. Enger, F. Diederich, L. Echegoyen, *Langmuir* 21 (2005) 9246.
 86. C. D.Bain, J.Evall, G.MWhitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7155-7164.
 87. R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanotechnologie* PWN 2009.
 88. R. G. Nuzco, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 733-740.
 89. M. Himmelhaus, I. Gauss, M. Buck, F. Eisert, C. Woll, M. Grunze, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 92 (1998) 139.
 90. K.J. Ziegler, R.C. Doty, K.P. Johnston, B.A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 7797.
 91. T.M. Cotton, S.G. Schultz, R.P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7960.
 92. A.D. Vogt, T. Han, T.P. Beebe Jr., *Langmuir* 13 (1997) 3397.
 93. Z. Mekhalif, F. Laffineur, N. Couturier, J. Delhalle, *Langmuir* 19 (2003) 637.
 94. Z. Mekhalif, J. Riga, J.J. Pireaux, J. Delhalle, *Langmuir* 13 (1997) 2285.
 95. J.C. Love, D.B. Wolfe, R. Haasch, M.L. Chabiny, K.E. Paul, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2597.
 96. J.A. Williams, C.B. Gorman, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12804.
 97. X. Jiang, D.A. Bruzewicz, M.M. Thant, G.M. Whitesides, *Anal. Chem.*

- 76 (2004) 6116.
98. T.R. Soreta, J. Strutwolf, C.K. O'Sullivan, *Langmuir* 23 (2007) 10823.
99. M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12631.
100. W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, 1996.
101. M. Grandbois, *Science* 283 (1999) 1727.
102. T. Hasobe, H. Imahori, K. Ohkubo, H. Yamada, T. Sato, Y. Nishimura, I. Yamazaki, S. Fukuzumi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* 7 (2003) 296.
103. W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, *J. Colloid Sci.* 1 (1946) 513.
104. S.G. Whittington, D. Chapman, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 3319.
105. J. Belle, P. Bothorel, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 58 (1974) 433.
106. S. Marcelja, *Biochim. Biophys. Acta: Biomembr.* 367 (1974) 165.
107. S. Marcelja, *Biochim. Biophys. Acta: Biomembr.* 455 (1976) 1.
108. T. Doneux, L. Bouffier, L.V. Mello, D.J. Rigden, I. Kejnovska, D.G. Fernig, S.J. Higgins, R.J. Nichols, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6792.
109. Y.H. Jang, S.S. Jang, W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4959. 415-419.
110. D.M. Duffy, J.H. Harding, *Langmuir* 21 (2005) 3850.
111. M. Haran, J.E. Goose, N.P. Clote, P. Clancy, *Langmuir* 23 (2007) 4897.
112. R.M.J. Cotterill, *Biochim. Biophys. Acta* 433 (1976) 264.
113. S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 2056.
114. A.J. Kox, J.P.J. Michels, F.W. Wiegel, *Nature* 287 (1980) 317.
115. J. Harris, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5898.
116. J. Hautman, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 4994.
117. H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J.E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9389.
118. F. Goujon, C. Bonal, B. Limoges, P. Malfreyt, *Langmuir* 25 (2009) 9164.
119. K.L. Prime, G.M. Whitesides, *Science* 252 (2009) 1164261-268.
120. G.M. Whitesides, D.L. Allara, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7152.
121. R.G. Nuzzo, L.H. Dubois, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 558.
122. C.A. Alves, E.L. Smith, M.D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1222.
123. N. Camillone III, C.E.D. Chidsey, G.Y. Liu, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 3503.
124. P. Fenter, P. Eisenberger, K.S. Liang, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 2447.
125. W. Mar, M.L. Klein, *Langmuir* 10 (1994) 188.

126.G. Roviđa, F. Pratesi, Surf. Sci. 104 (1981) 609.

Rozdział 10

WPLYW LASEROWEJ OBRÓBKİ CIEPLNEJ NA STRUKTURĘ GEOMETRYCZNĄ POWIERZCHNI I STAN WARSTWY WIERZCHNIEJ ORAZ WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI STALI 41Cr4

Aneta Bartkowska¹, Dariusz Bartkowski²

¹Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań

²Politechnika Poznańska, Instytut Technologii Materiałów, pl. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań

1. WSTĘP

Jedną z metod obróbki cieplnej materiałów jest laserowa obróbka cieplna, w wyniku której można polepszać właściwości warstwy wierzchniej takie jak twardość czy odporność na zużycie przez tarcie. Laserowa obróbka cieplna polega na szybkim nagrzewaniu powierzchni metalu na skutek absorpcji promieniowania laserowego, a następnie szybkim chłodzeniu nagrzonej warstwy [1-3]. Jest to proces przebiegający w bardzo krótkim czasie (podobnie jak procesy spawania), a powstałe mikrostruktury są zbliżone do tych powstałych podczas procesów zarówno spawalniczych [4] jak i odlewniczych [5].

Podczas obróbki laserowej przemiany fazowe w stalach zachodzą w obecności wysokich i zmiennych gradientów temperatur. Skład chemiczny austenitu, wielkość ziarna i obecność innych faz nieprzemienionych w procesie szybkiego nagrzewania i krótkotrwałego wytrzymywania przy temperaturach austenitizowania wpływają w efekcie na hartowność stali, a także na mikrostrukturę i właściwości [1-3].

Hartowanie laserowe jest często stosowane, gdy występuje konieczność

obróbki większych powierzchni o skomplikowanych kształtach, co można łatwo osiągnąć poprzez wzajemne nakładanie się kolejnych ścieżek. Wzajemnie nakładające się obszary są dwukrotnie hartowane, natomiast bezpośrednio do nich przylegające strefy, ulegają odpuszczeniu w wyniku nagrzewania się podczas nakładania sąsiedniej ścieżki. W obszarach takich widoczny jest wyraźny spadek twardości. Przy nagrzewaniu dużych powierzchni, szczególnie na wyrobach o małej masie, nadmierne nagrzewanie się materiału może nie zapewnić odpowiednich warunków do hartowania warstwy powierzchniowej, gdyż szybkość chłodzenia jest mniejsza od szybkości krytycznej. Przy poprawnie dobranych parametrach laserowej obróbki cieplnej uzyskuje się bardzo dużą twardość, odporność na ścieranie i zmęczenie w warstwie wierzchniej nieosiągalną innymi metodami obróbki cieplnej [1-3, 6-8].

W pracy [6] oceniono efekty wielowariantowego laserowego hartowania stali 40H na podstawie zmian mikrostruktury i rozkładów mikrotwardości w warstwie wierzchniej w celu określenia korzystnych właściwości takich jak: duża twardość, mała chropowatość, odpowiednie wymiary geometryczne (głębokość i szerokość ścieżek) oraz jednorodna struktura martenzytyczna w obszarach zahartowanych. Badania prowadzono na stali, która najczęściej stosowana jest do produkcji wałów korbowych silników spalinowych i innych elementów maszyn eksploatowanych najczęściej w warunkach tarcia i zmęczenia. Hartowanie laserowe przeprowadzono za pomocą lasera CO₂ stosując moc wiązki lasera $P = 2 \text{ kW}$ i $P = 2,5 \text{ kW}$ oraz prędkość skanowania wiązką laserową w zakresie od 0,5 m/min do 3,0 m/min.

Autorzy [6] stwierdzili, że wraz ze wzrostem prędkości skanowania wiązką lasera szerokość i głębokość ścieżek maleje, a przy tym zmniejsza się chropowatość, która jest związana z mniejszą ilością energii dostarczonej w trakcie obróbki laserowej do materiału. Za najkorzystniejsze parametry obróbki laserowej uznano $P = 2 \text{ kW}$ oraz $v = 0,5 \text{ m/min}$ w wyniku której otrzymano mikrotwardość 700 HV_{0,1}. Porównując rozkłady mikrotwardości w warstwie wierzchniej na próbkach hartowanych laserowo i hartowanych indukcyjnie, stwierdzono większą mikrotwardość uzyskano po laserowej obróbce cieplnej. Autorzy [6] zauważyli również, że utwardzanie laserowe przy dużej gęstości mocy i małej prędkości skanowania powoduje kształtowanie się warstwy wierzchniej przetopionej z licznymi pęknięciami, które były prostopadłe do osi ścieżek laserowych. Pęknięcia te były spowodowane działaniem naprężeń rozciągających występujących po przetopieniu laserowym. Mikrostruktura ścieżek w przekroju poprzecznym strefy zahartowanej laserowo składa się z martenzytu listwowego, następnie występuje mikrostruktura martenzytyczno – bainityczna i bainityczna. W obszarze strefy przejściowej ze ścieżki laserowej do materiału podstawowego

występuje pasmo struktury ferrytyczno-martenzytycznej.

W niniejszej pracy analizowano wpływ hartowania laserowego na mikrostrukturę i wybrane właściwości poprzez regulowanie mocą wiązki lasera, prędkością skanowania wiązką lasera oraz parametrem wypełnienia powierzchni obrabianej.

2. METODYKA BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbkach ze stali 41Cr4 o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1 i wymiarach: $D = 20$ mm, $d = 12$ mm, $h = 12$ mm.

W pierwszym etapie wykonano obróbkę cieplną zwykłą składającą się z operacji hartowania z temperatury austenitowania w 850°C w oleju, a następnie odpuszczania w temperaturze 570°C w czasie 1h. W drugim natomiast przeprowadzono laserową obróbkę cieplną (LOC).

Tabela 1. Skład chemiczny stali zastosowanych do badań [% wag.]

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
0,41	0,80	0,37	0,03	0,028	1,0	0,08	0,2	0,1	reszta

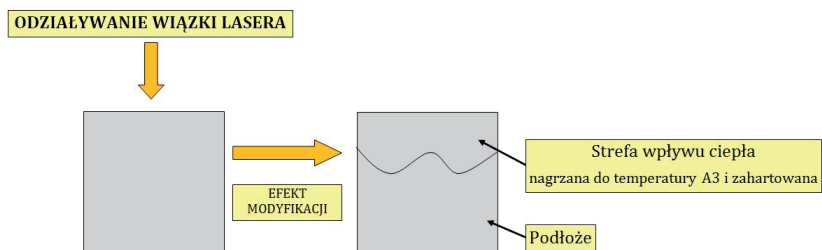
Do laserowej obróbki cieplnej stali 41Cr4 zastosowano laser technologiczny CO_2 firmy TRUMPH (typ TLF 2600 Turbo) o mocy znamionowej 2600W zintegrowany z tokarką umożliwiającą ruch posuwisto-zwrotny i obrotowy próbek. Parametry laserowej obróbki cieplnej zestawiono w tabeli 2. Analizowano wpływ mocy wiązki lasera P , prędkość skanowania wiązką lasera v_l oraz parametr wypełnienia powierzchni obrabianej f . Badania prowadzono przy stałej średnicy wiązki lasera $d_l = 2$ mm o przekroju kołowym.

Tabela 2. Parametry laserowej obróbki cieplnej

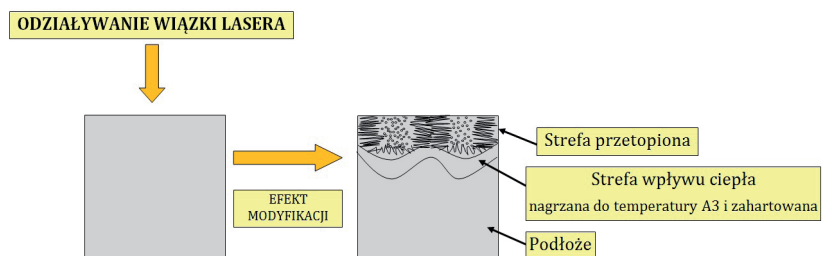
P [kW]	v_l [m/min]	f [mm]
0,78	2,88	1,00
1,04	2,88	1,00
0,78	2,88	0,63
1,04	2,88	0,63
1,04	1,20	0,63

Zastosowane parametry laserowej obróbki cieplnej umożliwiały uzyskanie ścieżek hartowanych laserowych z przetopieniem i bez przetopienia. Modelowy schemat oddziaływania wiązki laserowej na materiał podłoża przedstawiono na rysunku 1 (laserowe hartowanie bez przetopienia) i rysunku 2 (laserowe hartowanie z przetopieniem).

W przypadku hartowania laserowego bez przetopienia materiał nagrzewa się do zakresu temperatury A_3 i ulega zahartowaniu. W przypadku hartowania laserowego z przetopieniem, w mikrostrukturze powstaje strefa przetopiona, a następnie pod nią materiał zahartowany (strefa wpływu ciepła). Strefa przetopiona ma budowę dendrytyczną, natomiast w strefie wpływu ciepła występuje martenzyt. Wielkość igieł martenzytu jak i charakter przetopienia uzależnione są od zastosowanych parametrów laserowej obróbki cieplnej.



Rysunek 1. Schemat laserowego hartowania bez przetopienia



Rysunek 2. Schemat laserowego hartowania z przetopieniem

Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono na zglądach metalograficznych szlifowanych na wodnych papierach ściernych o malejącej ziarnistości, następnie polerowanych w zawieszynie tlenku aluminium oraz trawionych 2% roztworem

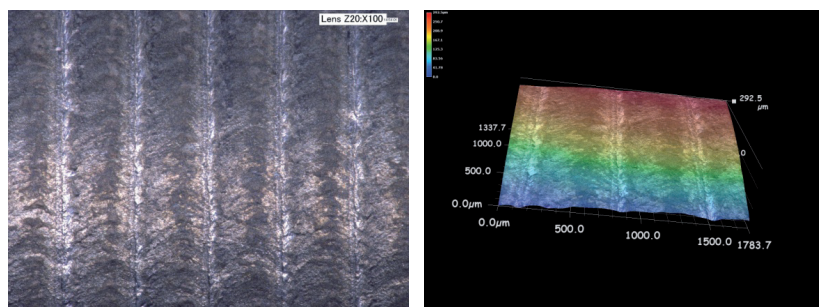
alkoholowym kwasu azotowego.

Badania makrostruktury oraz struktury geometrycznej powierzchni przeprowadzono na mikroskopie cyfrowym serii VHX-2000 firmy Keyence, natomiast badania mikrostruktury przeprowadzono na mikroskopie świetlnym Metaval produkcji Carl Zeiss Jena wyposażonym w kamerę Moticam 2300 3.0 MP Live i oprogramowanie Motic Images Plus 2.0 Resolution.

Badania mikrotwardości przeprowadzono metodą Vickersa przy użyciu mikrotwardościomierza typu Zwick 3212B firmy Carl Zeiss zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007, stosując symbol twardości HV 0,1.

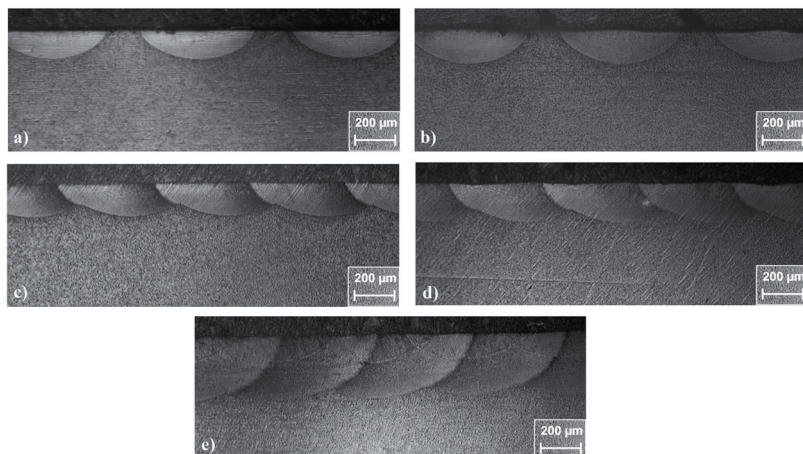
3. WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 3 przedstawiono strukturę geometryczną powierzchni stali 41Cr4 po laserowym hartowaniu. Nie zaobserwowano pęknięć ani porowatości. Można zauważyć falistość powierzchni wynikającą z oddziaływania wiązki lasera, co jest typowe dla obróbek wysokoenergetycznych.



Rysunek 3. Struktura geometryczna powierzchni stali 41Cr4 laserowo hartowanej;
 LOC: $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_i = 1,20 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$

Na rysunku 4 przedstawiono mikrostruktury stali 41Cr4 po laserowym hartowaniu. Analizowano wpływ mocy wiązki lasera, prędkości skanowania wiązką lasera oraz wypełnienie ścieżkami laserowymi powierzchni obrabianej. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem mocy zwiększają się wymiary ścieżek laserowych (rys. 4a i 4b oraz 4c i 4d). Stosując stałą moc wiązki lasera i zmienną prędkość skanowania następuje zmiana wymiarów ścieżek laserowych (rys. 4d i 4e). W przypadku zmniejszenia prędkości skanowania przy tej samej mocy wiązki lasera uzyskuje się mikrostrukturę z przetopieniem (rys. 4e).



Rysunek 4. Mikrostruktura po laserowym hartowaniu; parametry LOC:

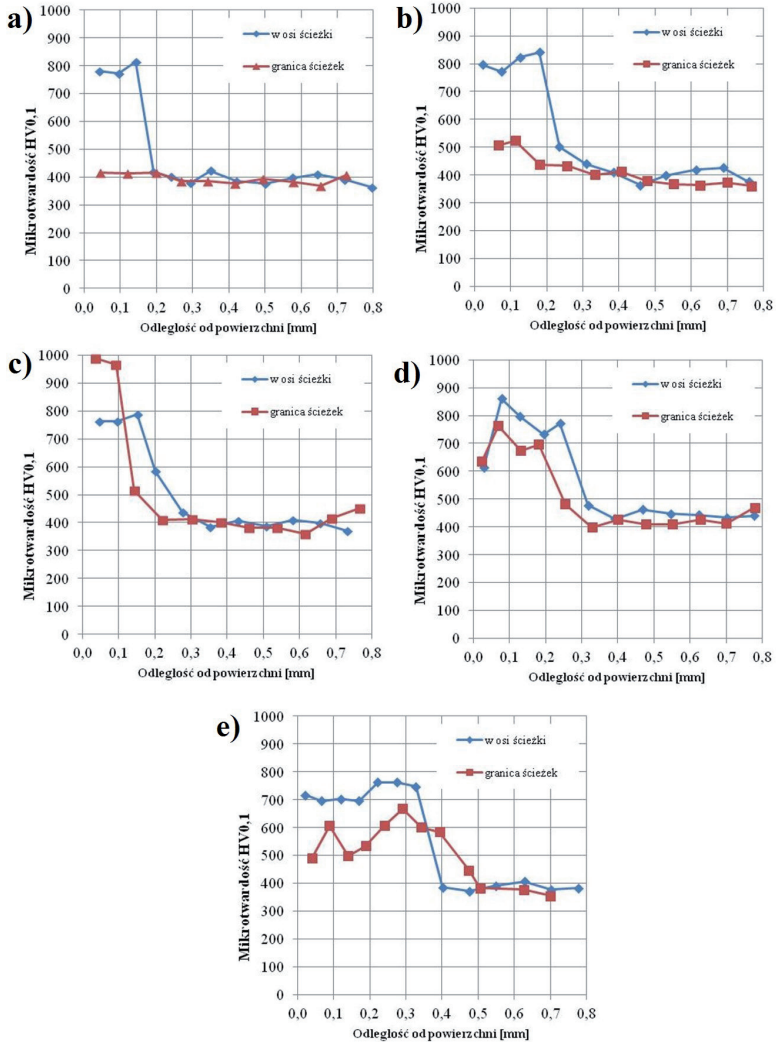
- a) $P = 0,78 \text{ kW}$, $v_l = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 1,00 \text{ mm}$,
- b) $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_l = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 1,00 \text{ mm}$,
- c) $P = 0,78 \text{ kW}$, $v_l = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$,
- d) $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_l = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$,
- e) $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_l = 1,20 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$

Istotnym parametrem jest również wypełnienie powierzchni obrabianej, gdyż kształtuje to właściwości warstwy wierzchniej. Zbyt duża wartość parametru f powoduje brak oddziaływania wiązki lasera na granicy ścieżek laserowych. Zmniejszenie wartości f z 1,00 mm do 0,63 mm sprzyja całkowitemu wypełnieniu powierzchni obrabianej.

Jednakże następuje wzrost kumulacji ciepła materiału w strefie przypowierzchniowej i przetopienie warstwy wierzchniej (proces laserowego hartowania z przetopieniem).

Mikrostruktura po zahartowaniu składa się z martenzytu, którego wielkość igieł uzależniona jest od zastosowanych parametrów laserowej obróbki cieplnej.

Na rysunku 5 przedstawiono profile mikrotwardości warstwy powierzchniowej po laserowym hartowaniu. Pomiarów mikrotwardości sposobem Vickersa wykonano w osi ścieżek laserowych i na jej granicach.



Rysunek 5. Mikrotwardość po laserowym hartowaniu; parametry LOC:

a) $P = 0,78 \text{ kW}$, $v_i = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 1,00 \text{ mm}$,

b) $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_i = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 1,00 \text{ mm}$,

c) $P = 0,78 \text{ kW}$, $v_i = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$,

d) $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_i = 2,88 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$,

e) $P = 1,04 \text{ kW}$, $v_i = 1,20 \text{ m/min}$, $f = 0,63 \text{ mm}$

Mikrotwardość w osi ścieżek laserowych w obszarze zahartowanym mieściła się w zakresie od 700 HV_{0,1} do 11000 HV_{0,1}. Mikrotwardość uzależniona była od zastosowanych parametrów obróbki laserowej. W przypadku występowania hartowania z przetopieniem mikrotwardość w obszarze przypowierzchniowym (strefa przetopiona) była mniejsza, a następnie zwiększała się w obszarze strefy wpływu ciepła. Gęste rozłożenie ścieżek laserowych na powierzchni obrabianej pozwalało uzyskać większe wartości mikrotwardości niż obrobione cieplnie podłoże przed procesem obróbki cieplnej, której twardość wynosiła ok. 400 HV_{0,1}.

4. WNIOSKI

- Przy odpowiednim doborze parametrów obróbki laserowej (mocy wiązki lasera, prędkość skanowania wiązki, odległość między ścieżkami) uzyskuje się warstwę powierzchniową z przetopieniem lub bez przetopienia.
- Zastosowanie parametrów: $P = 0,78$ kW, $v_f = 2,88$ m/min, $f = 1,00$ mm powoduje uzyskanie mikrostruktury bez przetopienia.
- Zastosowanie parametrów: $P = 1,04$ kW, $v_f = 1,20$ m/min, $f = 0,63$ mm powoduje uzyskanie mikrostruktury z przetopieniem.
- Hartowanie laserowe bez przetopienia poprawia właściwości stali konstrukcyjnej m. in. mikrotwardość.
- Hartowanie laserowe z przetopieniem wpływa na obniżenie mikrotwardości w obszarze strefy przetopionej.
- Zmniejszenie wartości parametru f wpływa na wzrost kumulacji ciepła materiału i w efekcie uzyskanie procesu hartowania z przetopieniem.

LITERATURA

1. Steen W.M.: Laser material processing-an overview. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 5, 2003, S3-S7.
2. Kusiński J.: Lasery w inżynierii materiałowej. Wydawnictwo „Akapit”, Kraków, 2000.
3. Burakowski T., Wierchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. Warszawa, 1995.
4. Tasak E.: Metalurgia spawania. Wydawnictwo „JAK”, Kraków, 2008.
5. Fraś E.: Krystalizacja metali i stopów Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1992.
6. Napadłek W., Przetakiewicz W.: Struktura stali 40H hartowanej laserowo, Konferencja Naukowo-Techniczna „Nowe materiały – nowe

- technologie materiałowe w przemyśle okrętowym i maszynowym”, 1998, s. 169-176.
7. Napadłek W., Przetakiewicz W.: Właściwości zmęczeniowe stali 40H hartowanej laserowo. listopad – grudzień nr 6, 2000, s. 365-369.
 8. Bartkowska A., Pertek-Owsianna A., Przystacki D.: Hartowanie i borowanie laserowe stali konstrukcyjnej C45. Inżynieria Materiałowa, nr 6, 2013, s.610-614.

Rozdział 11

ZASADOWA DEPOLIMERYZACJA POLITEREFTALANU ETYLENU ŹRÓDŁEM ODZYSKU CENNYCH SUBSTANCJI

Mariola Bodzek-Kochel, Barbara Soltysik, Joanna Gluzińska

Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej
„IChN” w Gliwicach, ul. Sowińskiego 11, 44-101 Gliwice

Stały wzrost zainteresowania zastosowaniem tworzyw sztucznych, w tym politereftalanu etylenu powoduje, że w krajach wysoko rozwiniętych coraz większą wagę przywiązuje się do skutków ekologicznych i ekonomicznych związanych z wytwarzanymi odpadami. Najwięcej odpadów z materiałów polimerowych dostarcza przemysł opakowaniowy, budownictwo, elektrotechnika, przemysł motoryzacyjny i rolnictwo [1, 2]. Szacuje się, że w 2018 roku ilość odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych wyniesie 800 tys. Mg, z czego przy założeniu obecnej struktury odpadów, 168 tys. Mg stanowić będą odpady typu PET [3].

Politereftalan etylenu (PET) jest tworzywem sztucznym należącym do poliestrów, który dzięki korzystnym właściwościom fizycznym, znalazł szerokie zastosowanie jako materiał przeznaczony do pakowania żywności. Popularność wykorzystania PET w tym celu wynika z szeregu istotnych właściwości tego polimeru, a szczególnie przezroczystości podobnej do szkła i niewielkiej masy, co w połączeniu z elastycznością i odpornością mechaniczną sprawia, że opakowania z tego tworzywa są odporne na stłuczenia. Stanowi dobrą barierę dla gazów, co umożliwia wykorzystywanie PET do produkcji opakowań przeznaczonych do pakowania i przechowywania napojów gazowanych. Może on być także stosowany w połączeniu z innymi materiałami, między innymi

z surowcami tekstylnymi, co wpływa na wzmocnienie wytrzymałości tkanin [4, 5].

Politereftalan etylenu jest tworzywem szczególnie odpornym na długotrwałe działanie warunków atmosferycznych. Odpady PET nie ulegają bowiem procesowi biodegradacji ani rozkładowi naturalnemu, przez co zalegają w niezmienionej postaci na wysypiskach, tworząc tym samym bardzo uciążliwe i trwałe zanieczyszczenie środowiska. Jednocześnie koszt wytworzenia kwasu tereftalowego oraz glikolu etylenowego, stanowiących surowce do produkcji politereftalanu, jest stosunkowo wysoki. Niezwykle istotną staje się więc możliwość uzyskiwania ich na drodze odzysku odpadowego PET. W trosce o ochronę środowiska naturalnego rządy krajów uprzemysłowionych zachęcają, poprzez decyzje ustawodawcze, do podejmowania wtórnego przetwórstwa takich materiałów [6]. Zastosowanie recyklingu skutkuje zmniejszeniem ilości odpadów na wysypiskach śmieci oraz kosztów ich składowania. Jest także korzystne z punktu widzenia gospodarki oraz aspektów społecznych.

1. RECYKLING MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Poprzez recykling rozumie się poddanie zużytych materiałów powtórnym procesom technologicznym, umożliwiającym uzyskanie wartościowych produktów [1, 2]. Głównymi celami recyklingu są:

- ochrona zasobów naturalnych,
- ochrona środowiska,
- oszczędność energii.

Zastosowanie surowców wtórnych zmniejsza wykorzystanie surowców pierwotnych i oszczędza bogactwa naturalne. Ponadto wydobywanie surowców i przetwarzanie ich w celu uzyskania określonych wyrobów jest nieustannie powiązane z obciążeniem i niszczeniem środowiska. Surowce wtórne są nośnikami energii – ich wykorzystanie umożliwia ochronę energii tak długo, dopóki nakład energii na ich odzyskanie jest mniejszy od energii, którą w sobie zawierają i którą da się dzięki nim uzyskać.

1.1. RECYKLING MATERIAŁOWY

Recykling materiałowy (mechaniczny) jest procesem pozwalającym na odzyskiwanie z odpadów tworzyw czystych, pełnowartościowych frakcji polimerów nadających się do ponownego przetwórstwa [2, 7]. Właściwości recyklatu w postaci regranulatu są z reguły nieco gorsze niż tworzywa, z którego został wytworzony. Najczęściej regranulat jest dodatkowo 2-3 razy droższy od nowego surowca. Wpływa na to koszt segregacji odpadów, przygotowania

do przeróbki i samej przeróbki. Zużyte opakowania z tworzyw sztucznych poddawane są różnym metodom recyklingu materiałowego. Do najbardziej rozpowszechnionych należą:

- metoda granulacyjna,
- metoda aglomeracyjna,
- metoda kombinowana.

Dobór metody w recyklingu materiałowym uzależniony jest od szczegółowej analizy związanej z przeznaczeniem wyrobu (opakowania) i skali produkcji.

Odpowiedni dobór kompozycji, często zawierających środki pomocnicze opracowane specjalnie dla recyklingu, pozwala na przetwórstwo materiałów wtórnych z dużą wydajnością, przy jednocześnie dobrej jakości wyrobów. Recykling materiałowy jest technologicznie prosty, o ile dotyczy tworzyw o identycznej strukturze chemicznej. Z tego względu przetwórstwo odpadów musi być poprzedzone ich segregacją i czyszczeniem. Pomocny jest system znakowania części odpadów według powszechnie przyjętego kodu cyfrowego lub literowego.

1.2. RECYKLING SUROWCOWY

Recykling surowcowy polega na chemicznej degradacji polimeru do frakcji o mniejszych masach cząsteczkowych lub monomerów [2, 7]. Obejmuje procesy, w których zużyte materiały odpadowe przetwarzane są do materiałów o innych właściwościach fizykochemicznych. Ogromną zaletą metod chemicznych jest możliwość otrzymywania związków będących ponownie stosowanymi surowcami w syntezie. Najczęściej wykorzystywanymi reakcjami w procesie recyklingu chemicznego są:

- hydroliza,
- aminoliza,
- glikoliza,
- alkoholiza.

Recykling chemiczny jest kosztowniejszy niż recykling materiałowy, a takie technologie, jak piroliza, uwodornienie i dehydrochlorowanie, ze względu na wysokie koszty, nie znalazły większego zainteresowania wśród przetwórców.

1.3. RECYKLING ENERGETYCZNY

Recykling energetyczny (termiczny) stanowi proces, w którym odzyskuje się w części energię zużytą na wytworzenie wyrobów i towarów, usuniętych po zużyciu na wysypisko, w tym także odpadów opakowaniowych [2, 7]. Recykling energetyczny można prowadzić dla każdej grupy materiałowej odpadów

osobno. Wymaga on wtedy selektywnej zbiórki, segregacji i selekcji odpadów opakowaniowych. Metoda polega na spalaniu tworzywa i przemianie energii chemicznej na energię cieplną oraz elektryczną [6].

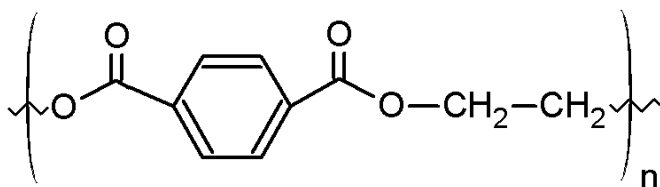
Obecnie z recyklingiem energetycznym materiałów polimerowych wiąże się nadzieje na rozwiązanie globalnego problemu przetwarzania odpadów, które nie mogą być poddane innym metodom recyklingu, np. odpadów komunalnych, które są mieszaniną różnych tworzyw, znacznie zanieczyszczonych.

1.4. RECYKLING BIOLOGICZNY

Recykling biologiczny jest procesem obróbki tlenowej (kompostowanie) i beztlenowej w kontrolowanych warunkach i przy wykorzystaniu mikroorganizmów, w którym z biodegradowalnych części odpadów opakowaniowych wytworzona zostaje materia organiczna lub metan [8]. W procesie tym istotną rolę spełniają mikroorganizmy takie, jak bakterie oraz grzyby. Składowanie na składowisku odpadów nie jest traktowane jako forma recyklingu organicznego.

2. POLITEREFTALAN ETYLENU – CHARAKTERYSTYKA FIZYKO-CHEMICZNA, OTRZYMYWANIE I ZASTOSOWANIE

Politereftalan etylenu (PET), o wzorze $(C_{10}H_8O_4)_n$, należy do liniowych poliestrów z pierścieniami aromatycznymi w łańcuchu (rys. 1) [2, 9, 10].



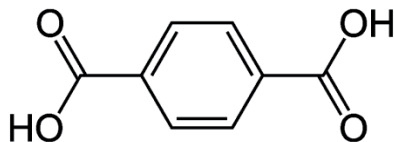
Rysunek 1. Politereftalan etylenu (PET)

PET otrzymuje się w wyniku polikondensacji kwasu tereftalowego (TA) lub tereftalanu dimetylowego (DMT) z glikolem etylenowym (EG). Surowce do produkcji PET muszą charakteryzować się wysoką czystością (>99%). Ze względu na łatwość oczyszczania, przez wiele lat DMT był używany jako główny surowiec w produkcji politereftalanu etylenu. Obecnie, współczesne technologie, wykorzystując różnorodne procesy rafinacji, umożliwiają otrzymywanie TA nawet o czystości 99,9%. Oczyszczony kwas tereftalowy

stosowany jest do produkcji politereftalanu etylenu.

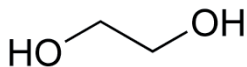
Kwas tereftalowy (kwas 1,4-benzenodikarboksylowy) należy do karboksylowych kwasów aromatycznych (rys. 2). Jest produktem pochodzenia petrochemicznego. Otrzymuje się go w wyniku utleniania p-ksylenu tlenem z powietrza, w środowisku lodowatego kwasu octowego w obecności homogenicznego katalizatora, np. octanu kobaltu. W warunkach normalnych jest białym krystalicznym proszkiem, nierozpuszczalnym zarówno w wodzie, jak i w większości organicznych rozpuszczalników. Sublimuje w temperaturze 300°C.

Światowe zapotrzebowanie na TA rośnie nieprzerwanie od wielu lat (około 8-10% rocznie). Produkcja kwasu tereftalowego w roku 1970 wynosiła jedynie 1,75 mln ton, w roku 2006 już powyżej 30 mln ton [11]. Wg prognoz analityków globalny popyt na ten kwas osiągnie poziom 66 mln ton w 2020 roku, przy czym region Azji i Pacyfiku będzie generował ok. 82% tego zapotrzebowania. Kwas TA znajduje zastosowanie w dziedzinie tworzyw sztucznych do produkcji głównie politereftalanu etylenu.



Rysunek 2. Kwas tereftalowy (TA)

Glikol etylenowy to lepka, bezbarwna ciecz o temperaturze wrzenia 197°C (rys. 3). Tworzy się w wyniku uwodnienia tlenku etylenu. Stosowany jest głównie w produkcji materiałów polimerowych, w tym politereftalanu etylenu, ponadto w przemyśle motoryzacyjnym, gdzie wykorzystuje się jego zdolność do znacznego obniżania temperatury zamarzania wody.

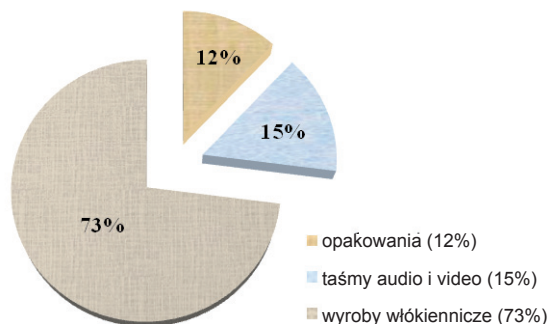


Rysunek 3. Glikol etylenowy (GA)

Politereftalan etylenu PET może występować w formie amorficznej (gęstość 1,33 g/cm³) i krystalicznej (gęstość 1,45 g/cm³). Temperatura topnienia zależy od stopnia polimeryzacji i wynosi 252-264°C. PET charakteryzuje się:

- doskonałymi właściwościami dielektrycznymi, mechanicznymi i wytrzymałościowymi,
- odpornością na starzenie i działanie światła,
- odpornością na działanie niskich i podwyższonych temperatur (nawet do temperatury bliskiej temperaturze topnienia),
- niewielką chłonnością wilgoci,
- odpornością na działanie rozcieńczonych kwasów i zasad, olejów, tłuszczów, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych oraz środków bielących,
- niewielką odpornością na działanie alkaliów, fenolu, krezolu i kilku innych silnie polarnych rozpuszczalników,
- niską masą,
- jest obojętny fizjologicznie (może być stosowany w kontakcie z żywnością).

Ze względu na właściwości politereftalan etylenu wykorzystywany jest głównie do produkcji włókien syntetycznych, szczególnie poliestrowych. Światowa produkcja włókien poliestrowych wynosi prawie 9,5 mln ton i wykazuje tendencję wzrostową. PET stosowany jest także do wyrobu opakowań, taśm filmowych oraz błon fotograficznych (rys. 4) [11].



Rysunek 4. Światowe zużycie politereftalanu etylenu [11]

Tak duże wykorzystanie w segmencie opakowań (szczególnie butelek), PET zawdzięcza swojemu estetycznemu wyglądowi, wysokiej przezroczystości, połyskowi oraz dużej wytrzymałości mechanicznej w porównaniu do wyrobów z innych polimerów. Ponadto opakowania z PET są znacznie lżejsze oraz łatwiej je transportować w porównaniu z opakowaniami szklanymi. Europejskie potrzeby na butelki wykonane z politereftalanu etylenu wskazują w ostatnich latach na stałą tendencję wzrostową o blisko 5-9% rocznie.

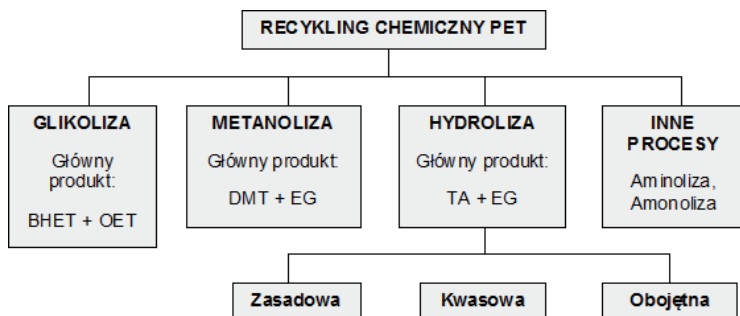
3. RECYKLING POLITEREFTALANU ETYLENU

Z ekonomicznego punktu widzenia procesy recyklingu są najlepszą formą redukcji ilości odpadów politereftalanu etylenu [12-14]. Z drugiej strony, przy stabilnej cenie niezagospodarowanego PET, nowe i tańsze technologie recyklingu politereftalanu zapewniają przemysłowi recyklingowemu wartość dodaną poprzez zapewnienie mu relatywnie tańszego PET [9]. Za wprowadzeniem szerokiego recyklingu politereftalanu, podobnie jak odbywa się to w przypadku tradycyjnych materiałów, jak szkło czy papier, przemawiają zarówno względy ekologiczne, jak i ekonomiczne, w tym wysoki koszt pozyskiwania składowisk odpadów.

Politereftalan etylenu stosunkowo łatwo może być przetwarzany z wykorzystaniem praktycznie wszystkich metod recyklingu materiałów polimerowych, a więc w drodze recyklingu materiałowego, surowcowego (chemicznego) oraz energetycznego. Recykling surowcowy jest jednak najczęściej wybieraną metodą odzysku PET. Polega on na rozkładzie makrocząsteczki w drodze degradacji i depolimeryzacji łańcucha poliestrowego do substancji oligomerycznych bądź małocząsteczkowych, najkorzystniej w kierunku takich związków chemicznych, które są surowcami w wytwarzaniu politereftalanu. Najskuteczniejszymi metodami recyklingu surowcowego są:

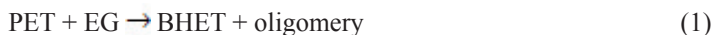
- hydroliza,
- alkoholiza,
- metanoliza,
- aminoliza,
- glikoliza [15, 16].

Na skalę przemysłową stosowane są głównie alkoholiza oraz glikoliza [6]. Metody chemicznego recyklingu politereftalanu etylenu przedstawiono na rys. 5.



Rysunek 5. Metody chemicznego recyklingu politereftalanu etylenu

Proces glikolizy polega na tym, że odpady politereftalanu etylenu, poddaje się działaniu glikolu, np. etylenowego, dietylenowego lub propylenowego, w temperaturze 453-523 K (w czasie od 0,5 do 8 godz.), otrzymując tereftalan bishydroksyetylen (BHET) i oligomery (OET) [17-23]. Najczęściej w procesie wykorzystuje się glikol etylenowy. Chen i współpracownicy [20] przeprowadzili glikolizę w temperaturze 463-513 K, przy ciśnieniu 0,1-0,6 MPa. Mechanizm procesu został określony następującymi reakcjami:



Uzyskane w procesie glikolizy oligomery znajdują zastosowanie do otrzymywania różnego rodzaju żywic np. poliestrowych, lakierowych. Mogą także stanowić dodatek do żywic i elastomerów poprawiający ich właściwości, jak również mogą pełnić role plastyfikatorów dla niektórych tworzyw np. PVC [7]. W przypadku BHET może on stanowić surowiec w procesie otrzymywania politereftalanu etylenu.

Metanoliza jest procesem wysokotemperaturowej depolimeryzacji politereftalanu etylenu przy pomocy gazowego lub ciekłego metanolu [17, 24, 25]. Prowadzi do otrzymania dimetylotereftalanu (DMT) i glikolu etylenowego (EG):



Najczęściej proces prowadzony jest w temperaturze 453-553 K przy ciśnieniu 2-4 MPa. Otrzymany DMT może być oczyszczany na drodze destylacji i następnie wykorzystywany jako surowiec w procesie syntezy politereftalanu etylenu. Mikołajczyk i współpracownicy [26] opracowali sposób wydzielania DMT i glikolu etylenowego z pozostałości po rektyfikacji odpadowego glikolu etylenowego. Wynalazek polegał na wprowadzeniu do reaktora odpadów politereftalanu etylenu w formie włókna oraz pokruszonego polimeru. Dodatkowo wprowadzono alkohol metylowy oraz katalizator cynkowy. W ustalonych warunkach ($p = 1,8$ MPa, $T = 438$ K) proces prowadzono w czasie 110 min. Autorzy uzyskali wzrost wydajności metanolizy o ok. 10% względem dotychczas stosowanych procesów. Opracowano także technologię recyklingu PET poprzez zastosowanie alkoholu metylowego w warunkach nadkrytycznych ($p = 9-11$ MPa, $T = 523-543$ K) [27]. Głównym produktem w procesie jest dimetylotereftalan i glikol etylenowy. Ponadto, otrzymano w mniejszych ilościach tereftalan metylo-2-hydroksy etylenu (MHET), tereftalan bishydroksy etylenu (BHET) i oligomery.

Metoda hydrolitycznego recyklingu PET polega na rozkładzie politereftalanu etylenu pod wpływem wody. Pod wpływem działania wody makromolekularne łańcuchy pękają ze stopniowym zmniejszeniem się ciężaru cząsteczkowego, aż do monomerów:



Metoda ta jest stosowana w warunkach podwyższonego ciśnienia (najczęściej w zakresie 1,4-2,0 MPa) i temperatury (zazwyczaj w granicach 200-250°C), w środowisku kwaśnym, obojętnym lub alkalicznym. Prowadzenie procesu w środowisku alkalicznym polega na działaniu na politereftalan odpowiednimi wodorotlenkami, np. sodu, potasu lub wodnym roztworem amoniaku, najczęściej o koncentracji w zakresie 4-20% wag. [28]. Zapewniając odpowiednie warunki recyklingu, można uzyskać podstawowe surowce w procesie otrzymywania politereftalanu etylenu, a mianowicie kwas tereftalowy (TA) oraz glikol etylenowy (EG).

Prowadzenie procesu recyklingu tą metodą zostało opisane w wielu pozycjach literaturowych. Wśród badań dotyczących przetwarzania chemicznego PET, głównym celem jest zwiększenie wydajności otrzymywania monomeru, przy jednoczesnej redukcji czasu reakcji i/lub prowadzeniu procesu w łagodnych warunkach. Część badań dotyczących procesu alkalicznej depolimeryzacji PET skupia się wokół prowadzenia reakcji w środowisku niewodnym [29].

Pitat i współpracownicy [30] opatentowali metodę hydrolizy alkalicznej PET przy zastosowaniu NaOH (roztworu 18% wag.) Najbardziej korzystne wyniki osiągnięto przy stosunku wagowym PET:NaOH=1:20, w temperaturze 100°C i czasie 2 h.

Namboori i Heath [31] porównywali reaktywności wodnych roztworów NaOH, a także, izopropanolanu sodu w alkoholu izopropylowym, metanolanu sodu w metanolu oraz etanolanu sodu w etanolu z PET. Wykazali oni, że etanolan sodu w etanolu jest najbardziej reaktywny, natomiast wodny roztwór wodorotlenku sodu jest mniej reaktywny. Przez Oku i in. [32] wykazane zostało, że dodanie eteru (dioksan lub tetrahydrofuran) w mieszanym rozpuszczalniku z alkoholem (metanol lub etanol) skutkuje przyspieszeniem reakcji. Całkowity czas reakcji hydrolizy PET w postaci stałej, prowadzonej z wykorzystaniem NaOH w metanolu w temperaturze 60°C wynosił 40 min. przy zastosowaniu dioksanu jako współrozpuszczalnika, natomiast bez dioksanu czas uległ wydłużeniu do 7 h. Benzaria i współpracownicy [33] opisali proces, w którym depolimeryzację prowadzi się w mieszarko-wytlaczarce z wykorzystaniem stałego wodorotlenku sodu, w temperaturze 100-200°C. Collins i Zeronian [34] wykazali, że roztwory NaOH w metanolu reagują z PET znacznie szybciej niż analogiczne wodne roztwory.

W publikacji Glatzera [35] opisano badania procesu hydrolizy alkalicznej PET z wykorzystaniem katalizatora przeniesienia fazowego (PTC), który poddaje się reakcji wymiany jonowej nieorganiczną solą w fazie wodnej. W rezultacie wytworzona zostaje para jonowa, która może przekraczać granicę faz ciało stałe-ciecz w wyniku lipofilowej natury. W fazie organicznej, to jon pary ulega podstawieniu nukleofilowemu reakcji z reagentem organicznym z wytworzeniem produktu. Nowa para jonów wraca natomiast do fazy wodnej. Jednakże, w obecności mocnych zasad nieorganicznych wyniki badań procesu nie są już tak jednoznaczne.

Zastosowanie katalizatora przeniesienia fazowego zaproponowano w alkalicznej hydrolizie PET, w celu prowadzenia reakcji w łagodnych warunkach doświadczalnych, tj. przy zachowaniu ciśnienia atmosferycznego oraz w temperaturze poniżej 100°C. Metodę zastosowano dla włókien PET, jak również włókien Nylonu 46 i Nylonu 66. Dla depolimeryzacji PET uzyskano bardzo dobre wyniki przy wydajności kwasu tereftalowego na poziomie 93% [36].

Przez Paliwala i innych [37] opisane zostały badania alkalicznej hydrolizy politereftalanu etylenu (PET) z odpadowych opakowań wody do picia z i bez oddziaływania fal ultradźwiękowych o znamionowej częstotliwości 20 kHz i mocy 190 W. W badaniach wykorzystano roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 10% wag. W celu zwiększenia szybkości hydrolizy, w charakterze

katalizatora przeniesienia fazowego wykorzystano jodek tetrabutylamoniowy (TBAI). W wyniku eksperymentu uzyskano kwas tereftalowy (TA) oraz glikol etylenowy. Badano i porównywano minimalny czas niezbędny do zakończenia reakcji. Stosunek PTC:PET wynosił 0,03:1 (m/m). Temperatura 90°C oraz stężenie NaOH – 10% wag., utrzymywane były na stałym poziomie. Wszystkie reakcje prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym. Stwierdzono, że w przypadku reakcji prowadzonej przy oddziaływaniu fal ultradźwiękowych, czas potrzebny do konwersji 100% PET wynosi 45 min., natomiast bez takiego oddziaływania, wzrastał do 65 min.

Fonseca wraz z innymi [38] prowadził badania kinetyki procesu alkalicznej hydrolizy wodnej zawiesiny politereftalanu etylenu przy zastosowaniu jako katalizatora bromku tributyloheksadecylofosfoniowego, w zakresie temperatur 60-80°C. Badano przebieg zarówno w obecności, jak i bez katalizatora. Zaobserwowano zwiększenie szybkości reakcji w obecności zastosowanej soli czwartorzędowej, spowodowane głównie wzrostem stężenia reaktywnego anionu wodorotlenowego w warstwie granicy ciecz-ciało stałe.

W patencie amerykańskim [39] opisano proces odzysku kwasu tereftalowego, opierający się na reakcji odpowiednio rozdrobnionych odpadów PET w obecności medium zawierającego wodny roztwór amoniaku, w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia. W celu uzyskania kwasu tereftalowego (TA), uzyskany roztwór rozpuszczalnej w wodzie soli diamonowej TA, zakwasza się kwasem siarkowym. Hydrolityczna depolimeryzacja politereftalanu etylenu z wykorzystaniem wodnego roztworu amoniaku została zastosowana również przez Murdocha [40]. Proces prowadzono kilkuetapowo. W fazie początkowej, pod wpływem działania roztworu amoniaku wytwarza się mieszanina soli tereftalanu (di – oraz monoamoni). W przypadku tej drugiej, zazwyczaj w efekcie krystalizacji, wydzielony zostaje kwas tereftalowy. Poprzez odparowanie uzyskiwane są pozostałe składniki takie, jak: glikol etylenowy, amoniak oraz woda. Uzyskane wyniki badań wykorzystano do opracowania technologii otrzymywania kwasu tereftalowego.

Proces depolimeryzacji alkalicznej politereftalanu etylenu przy zastosowaniu 50% wodorotlenku sodu przedstawiono również w innych patentach amerykańskich [41, 42]. W pierwszym przypadku, do zakwaszenia tworzących się soli tereftalanowych zastosowano kwas siarkowy, natomiast w drugim zamiennie kwas siarkowy lub fosforowy. W obu przypadkach produktami procesu hydrolizy były kwas tereftalowy i glikol etylenowy.

Nowa, unikalna metoda przetwarzania termoplastycznych odpadów politereftalanu etylenu na chemiczne półprodukty użytkowe, głównie glikol etylenowy i kwas tereftalowy, zaprezentowana została w patencie polskim

[43]. Umieszczone w reaktorze, odpadowe tworzywo, poddane zostaje działaniu roztworu wodorotlenków metali alkalicznych (wodorotlenek sodu lub wodny roztwór amoniaku) w glikolu etylenowym. Proces prowadzony jest w temperaturze, która nie przekracza temperatury wrzenia glikolu (423–473 K). Do momentu całkowitego wytrącenia kwasu tereftalowego, wydzieloną sól TA zakwasza się kwasem siarkowym. Drugim produktem jest glikol etylenowy. Proces prowadzony jest w sposób bezcisnieniowy. Uzyskuje się stopień przereagowania przekraczający 99%.

Przez Panasyuka i współpracowników zostały opisane badania nad otrzymywaniem i właściwościami soli kwasu tereftalowego, między innymi tereftalanu monopotasu ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) [44]. Tereftalan monopotasu, niezbędny w badaniach, uzyskano jako produkt pośredni w wyniku depolimeryzacji zasadowej odpadowego PET, przy pomocy zasady potasowej. Według autorów podczas ogrzewania tereftalanu monopotasu, w temperaturze około 500°C , ma miejsce egzotermiczny rozkład próbki (straty ok. 34%). Kwas węglowy, dodany w trakcie procesu, powoduje tworzenie węglanu oraz produktów gazowych – pary wodnej i ditlenku węgla. W innej pracy tych samych autorów [45] opisano proces otrzymywania tereftalanu diamonu poprzez działanie wodnego roztworu amoniaku (gęstość $0,916\text{ g/cm}^3$, zawartość 22% NH_3). W prowadzonych badaniach kwas tereftalowy mieszano z wodnym roztworem amoniaku w podwyższonej temperaturze, a następnie schładzano do temperatury pokojowej, co skutkowało wytrąceniem grubego, iglastego kryształu tereftalanu diamonu. Zastosowanie zmiennych zawartości początkowych kwasu i roztworu amoniaku oraz odpowiednich warunków chłodzenia (odpowiednio wolne chłodzenie) umożliwia uzyskanie kryształów o projektowanych rozmiarach.

W pracach Prokopowej oraz współpracowników [46, 47] przedstawiony został sposób otrzymywania tereftalanu amonu w wyniku procesu depolimeryzacji zasadowej przy zastosowaniu wodnego roztworu amoniaku. Otrzymanie soli kwasu tereftalowego możliwe jest w warunkach: temperatury w zakresie $110\text{--}130^\circ\text{C}$ oraz czasu procesu 30 min. Do całkowitego wytrącenia kwasu tereftalowego, wydzieloną sól po odfiltrowaniu, rozpuszcza się w wodzie, a otrzymany roztwór zakwasza się odpowiednią ilością kwasu.

Amerykański patent [48] opisuje sposób otrzymywania tereftalanu monoamonu o wysokiej czystości oraz kwasu tereftalowego. Warunki prowadzenia procesu (zakres temperatur $210\text{--}260^\circ\text{C}$, ciśnienie atmosferyczne lub nieco niższe) umożliwiają przeprowadzenie rozkładu termicznego tereftalanu diamonu do soli tereftalanu monoamonu. W temperaturze w zakresie $125\text{--}175^\circ\text{C}$, z tereftalanu monoamonu uzyskuje się kwas tereftalowy oraz tereftalan diamonu, który jest zawracany i ponownie wykorzystywany

w procesie. Według autorów rezultaty są determinowane przez temperaturę, w jakiej prowadzony jest proces oraz stężenie surowca. Lepsze wyniki uzyskać można, prowadząc proces w górnym zakresie temperatur przy wyższych stężeniach tereftalanu diamonu.

W kolejnym patencie [49] opisano sposób otrzymywania kwasu tereftalowego oraz soli tereftalanu dipotasu w wyniku reakcji hydrolizy tereftalanu monopotasu. Początkowo tereftalan dipotasu poddaje się działaniu ditlenku węgla i wody, w wyniku czego tworzy się tereftalan monopotasu oraz wodorowęglan potasu.

Znane są także inne metody chemicznego odzysku PET. Należą do nich aminoliza oraz amonoliza. Proces aminolizy polega na ogrzewaniu w temperaturze 293-373 K politereftalanu etylelenu z aminami lub innymi związkami zawierającymi w cząsteczce grupę NH_2 [17]. Stosowane związki to najczęściej metyloamina, etyloamina oraz etanoloamina. Uzyskane w procesie estry wykorzystywane są do produkcji poliuretanów. Natomiast amonoliza polega na ogrzewaniu odpadowego PET z amoniakiem [17]. Najczęstsze warunki prowadzenia procesu to temperatura 393-453 K, ciśnienie około 2 MPa oraz czas 1-7 h. W procesie tworzy się głównie diamid tereftalanu.

4. ZARYS TECHNOLOGII ALKALICZNEJ DEPOLIMERYZACJI PET

W oparciu o przeprowadzone studium literaturowe [28-49] opisano technologię zasadowej depolimeryzacji PET, prowadzonej przy wykorzystaniu wodnego roztworu amoniaku lub wodorotlenku potasu.

4.1. CHARAKTERYSTYKA STOSOWANYCH W BADANIACH SUROWCÓW

Głównymi surowcami, które znajdują zastosowanie w procesie alkalicznej depolimeryzacji politereftalanu etylelenu są:

- odpady PET, wytworzone w trakcie przetwórstwa lub pozyskiwane w wyniku zbiórki surowców wtórnych, szczególnie materiałów opakowaniowych; są to wszystkie wyroby z PET formowane metodą wtrysku, wytłaczania i rozdmuchu (np. opakowania, kanistry, butelki, folie, kształtki elektrotechniczne, włókna poliestrowe), jak również odpady tworzące się w procesie syntezy i przetwórstwa polietylenotereftalanu,
- wodny roztwór amoniaku lub wodorotlenek potasu,
- kwas siarkowy.

Właściwości fizyko-chemiczne wybranych surowców zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne surowców stosowanych w procesie alkalicznej depolimeryzacji PET

Lp.	Właściwości	Związek chemiczny			
		Wodny roztwór amoniaku	Wodorotlenek potasu	Kwas siarkowy	PET
1	Masa molowa [g/mol]	35,00	56,00	98,08	25000
2	Gęstość [g/cm ³]	0,597-1,21	2,04	1,84	1,33 (postać amorficzna) 1,45 (postać krystaliczna)
3	Wygląd	bezbarwna ciecz	białe ciało stałe, bez zapachu	bezbarwna lub lekko żółta klarowna, gęsta, oleista ciecz	białe lub czarne ciało stałe
4	Temperatura topnienia [°C]	- 77,7 (dla amoniaku gazowego)	360,00	10,36	252-264
5	Temperatura wrzenia [°C]	- 33,4 (dla amoniaku gazowego)	1320,00	338,00	-
6	Rozpuszczalność w wodzie	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	-

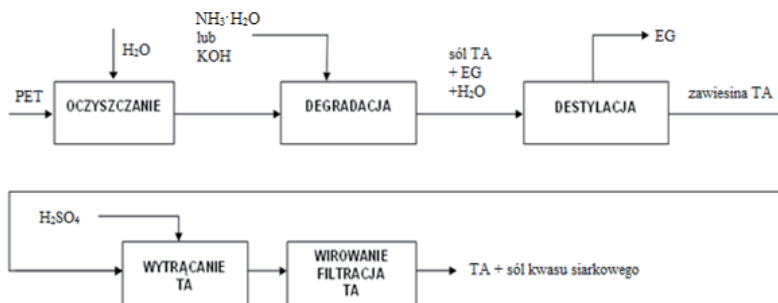
4.2. PRZEBIEG PROCESU ALKALICZNEJ DEPOLIMERYZACJI PET

Wprowadzone do reaktora rozdrobione lub pocięte odpady politereftalanu etylenu, poddaje się działaniu wodnego roztworu amoniaku lub wodorotlenku potasu. Proces prowadzony jest do momentu całkowitego wydzielenia soli kwasu tereftalowego. Reakcje prowadzone są w środowisku alkalicznym i dlatego początkowo uzyskuje się kwas tereftalowy w postaci soli diamonowej lub dipotasowej. Wydzieloną sól po odfiltrowaniu rozpuszcza się w wodzie, a otrzymany roztwór zakwasza się odpowiednią ilością kwasu siarkowego (zamiennie stosuje się także kwas fosforowy lub kwas węglowy) do całkowitego wytrącenia kwasu tereftalowego. Po oddestylowaniu glikolu etylenowego wykrystalizowuje się siarczan amonu lub siarczan potasu. Kwas tereftalowy oraz

glikol są głównymi produktami procesu depolimeryzacji PET. W przypadku uzyskania produktów o odpowiedniej czystości, mogą być one ponownie wykorzystywane do produkcji politereftalanu etylenu. Głównymi operacjami technologicznymi procesu utylizacji PET metodą depolimeryzacji alkalicznej są:

- proces degradacji i rozkładu tereftalanu etylenu (parametry procesu: temperatura $200 \pm 5^\circ\text{C}$, ciśnienie $\leq 2,5$ MPa, czas 2 h),
- oczyszczanie roztworu poreakcyjnego od zanieczyszczeń stałych i barwników,
- proces neutralizacji oczyszczonego roztworu, rozkład tereftalanu dipotasu lub tereftalanu diamonu z równoczesnym wytrąceniem kwasu tereftalowego prowadzony w warunkach:
 - czas dozowania kwasu siarkowego ≥ 15 min., co umożliwia uzyskanie większych kryształów TA,
 - temperatura podczas dozowania $< 80^\circ\text{C}$,
 - czas przebywania roztworu po zadozowaniu kwasu 30 min.,
 - pH ok. 5,
- oddzielenie wytrąconego kwasu tereftalowego od roztworu,
- rozdzielenie składników tworzących roztwór w wyniku odparowania wody, destylacji glikolu i wykrystalizowania siarczanu amonu lub siarczanu potasu,
- suszenie kwasu tereftalowego i siarczanu amonu (potasu).

Uproszczony schemat technologiczny procesu depolimeryzacji zasadowej politereftalanu etylenu, przy zastosowaniu $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub KOH przedstawiono na rys. 6.



Rysunek 6. Uproszczony schemat technologiczny procesu depolimeryzacji zasadowej politereftalanu etylenu

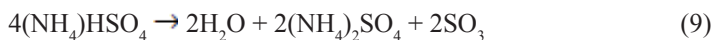
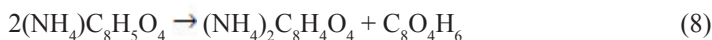
4.3. PRODUKTY PROCESU DEPOLIMERYZACJI ALKALICZNEJ

Podstawowymi produktami procesu rozkładu politereftalanu etyleny są glikol etylenowy i kwas tereftalowy. Reakcję prowadzi się w środowisku zasadowym, czego wynikiem jest tworzenie się w fazie początkowej kwasu tereftalowego w postaci soli diamonowej lub dipotasowej. Zastosowanie następnie kwasu siarkowego, powoduje wytrącenie się soli: siarczanu amonu bądź siarczanu potasu.

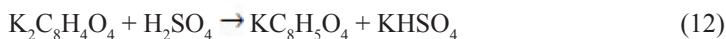
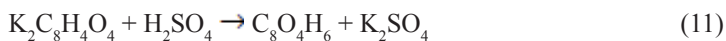
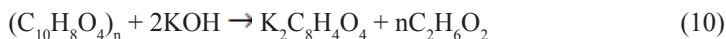
Kolejne etapy procesu przy zastosowaniu wodnego roztworu amoniaku mogą przebiegać zgodnie z następującymi reakcjami:



W oparciu o dane literaturowe [50], w wyniku procesu rozkładu PET może nastąpić niekorzystne zjawisko polegające na przekształceniu soli diamonowej tereftalanu do tereftalanu monoamonu. W takim przypadku dalszy przerób produktów rozkładu PET obejmuje przetwarzanie produktu ubocznego podlegającego innym przemianom niż sól diamonu. Proces przebiega zgodnie z reakcjami:



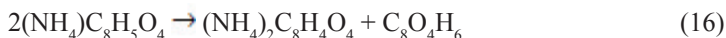
W analogiczny sposób prowadzić można proces z wykorzystaniem roztworu wodorotlenku potasu:



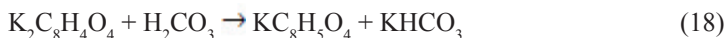


Prowadzenie procesu w sposób opisany powyżej prowadzi do wytwarzania, w trakcie hydrolizy wodorosiarczanu, niepożądanego produktu ubocznego, jakim jest tritlenek siarki. W celu ograniczenia emisji tritlenku, korzystnym jest wykorzystanie go do otrzymywania kwasu siarkowego, który mógłby być zwracany do procesu.

W celu zneutralizowania mieszaniny reakcyjnej można również zastosować kwas węglowy [51]. Tworzący się ditlenek węgla może być zwracany i po połączeniu z wodą wykorzystywany do produkcji kwasu węglowego (stosowanego ponownie do zobojętniania mieszaniny reakcyjnej). Przebieg procesu przy zastosowaniu wodnego roztworu amoniaku opisują równania reakcji zamieszczone poniżej:



natomiast przy wykorzystaniu w procesie wodorotlenku potasu reakcje:



5. PODSUMOWANIE

Zastosowanie depolimeryzacji zasadowej, jako jednej z metod utylizacji politereftalanu etylenu, umożliwia zmniejszenie ilości składanych odpadów politereftalanowych na wysypiskach śmieci. Co więcej, z uwagi na wysoką cenę surowców do produkcji politereftalanu (kwas tereftalowy oraz glikol etylenowy),

niezwykle ważnym jest pozyskiwanie ich w drodze odzysku odpadowego PET.

Podczas procesu rozkładu PET może nastąpić niepożądane zjawisko przekształcenia soli diamonowej (dipotasowej) tereftalanu do tereftalanu monoamonu (monopotasu), co skutkuje przetwarzaniem produktu ubocznego podlegającego innym przemianom niż sól diamonu (dipotasu). Można tego uniknąć, zapewniając odpowiednie warunki prowadzenia procesu w zakresie temperatury oraz stężenia surowca.

W przypadku prowadzenia hydrolizy zasadowej politereftalanu etylenu może dojść do utworzenia produktu ubocznego w postaci tritlenku siarki, co dla procesu jest zjawiskiem wysoce niekorzystnym. W celu ograniczenia tego typu zjawiska korzystne jest stosowanie w procesie kwasu węglowego w miejsce siarkowego. Rozwiązaniem alternatywnym jest możliwość zawracania tritlenku siarki i wykorzystywanie go w syntezie kwasu siarkowego. Podobnie w przypadku ditlenku węgla – w wyniku zawracania otrzymywany może być kwas węglowy. Uzyskane kwasy – siarkowy lub węglowy, można ponownie stosować w procesie odzysku PET.

W procesie depolimeryzacji zasadowej PET, przy użyciu wodorotlenku potasu i wodnego roztworu amoniaku oraz przy stosowaniu kwasu siarkowego jako neutralizatora, uzyskuje się produkty w postaci siarczanu amonu lub siarczanu potasu. Siarczan amonu znajduje zastosowanie jako nawóz mineralny, w przemyśle drożdżowym oraz garbarstwie. Siarczan potasu wykorzystywany jest jako nawóz mineralny oraz w produkcji szkła i ałunów. W przypadku wykorzystania w procesie do neutralizacji kwasu węglowego, uzyskuje się produkty w postaci węglanu amonu oraz węglanu potasu. Węglan amonu znajduje szerokie zastosowanie jako środek gaśniczy i przeciwpożarowy, w mieszaninach chłodzących, farbiarstwie i garbarstwie, natomiast węglan potasu – w przemyśle szklarskim, ceramicznym, w fotografii oraz do produkcji środków piorących.

Wszelkie działania, których zamierzeniem jest utylizacja odpadów politereftalanu etylenu, są zgodne z wymaganiami polityki Unii Europejskiej, zawartymi w odpowiednich dyrektywach (m.in. Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów, Dyrektywie 99/31/WE w sprawie składowania odpadów, Dyrektywie 94/62/WE w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych) i normach, służących w głównej mierze ochronie środowiska naturalnego.

LITERATURA

1. Siddique R, Khatib J., Kaur I., Waste Management, 2008, 28, 1835.
2. Pieliowski J., Puszyński A., Technologia tworzyw sztucznych, WNT,

- Warszawa 2003.
3. Żakowska H., *Opakowanie*, 2007, 6, 17.
 4. *Packaging Materials. 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications*. ILSI Europe Report Series, Brussels 2000.
 5. http://www.ilsi.org/europe/publications/r2000pac_mat1.pdf.
 6. Szlezyngier W., *Poliestry. Tworzywa sztuczne. Tom 1*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
 7. Mucha M., *Polimery a ekologia*, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
 8. Praca zbiorowa pod redakcją Błędzkiego A.K.: *Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa 1997.
 9. Hermanova S., Šmejkalova P., Merna J., Zarevúcka M., *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 1, 176.
 10. Awaja F., Pavel D., *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1453.
 11. Pang K., Kotek R., Tonelli A., *Prog. Polym. Sci.*, 2006, 31, 1009.
 12. <http://www.tworzywa.com.pl>.
 13. Throne J. L., *Advances in Polymer Technology*, 1987, 7(4), 347.
 14. Yoda N., *Polymer International*, 1999, 48, 944.
 15. Farahat M. S., Abdel-Azim A. A., Abdel-Raouf M. E., *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, 283, 1.
 16. Awaja F., Pavel D., *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1453.
 17. Carta D., Cao G., D'Angeli C., *ESPR – Environ Sci & Pollut Res.*, 2003, 10 (6), 390.
 18. Achilias D. S., Karayannidis G. P., *Water, Air, and Solid Pollution Focus*, 2004, 4, 385.
 19. Patent PL 195301, 2007.
 20. Kim J., Jeong D., Son Ch., Lee Y., Kim E., Moon I., *Korean J. Chem. Eng.*, 2007, 24, 1076.
 21. Patent US 5635584, 1997.
 22. Patent US 6410607, 2002.
 23. Patent US 4048907, 2000.
 24. Guclu G., Yalcinyuva T., Ozgumus S., Orbay M., *Polymer*, 2003, 44, 7609.
 25. Asakuma Yu., Nakagava K., Maeda K., Fukui K., *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, 240.
 26. Patent PL 126009, 1985.
 27. Patent US 3321510, 1967.
 28. Yang Yo., Lu Yi., Xiang H., Xu Yu., Li Yo., *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75, 185.

29. Karayannidis G. P., Chatziaiavgoustis D. S., Achilias D. S., *Advances in Polymer Technology*, 2002, 21, 250.
30. Al-Sabagh A. M., Yehia F. Z., Eshaq Gh., Rabie A. M., ElMetwally A. E., *Egyptian Journal of Petroleum*, 2015, 25, 53.
31. Patent brytyjski 822834, 1959.
32. Namboori C. G. G., Haith M. S., *Journal of Applied Polymer Science*, 1968, 12, 1999.
33. Oku A., Hu L. C., Yamada E., *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63, 596.
34. Patent europejski 597751, 1994.
35. Collins M. J., Zeronian S. H., *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 45, 797.
36. Glatzer H. J., Doraiswamy L. K., *Chemical Engineering Science*, 2000, 55, 5149.
37. Polk M. B., Leboeuf L. L., Shah M., Won C. – Y. Hu X., Ding W., *Polymer-Plastic Technology Engineering*, 1999, 38, 459.
38. Paliwal N. R., Mungray A. K., *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98, 2094.
39. López-Fonseca R., González-Velasco J. R., Gutiérrez-Ortiz J. I., *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146, 249.
40. Patent USA 4542239, 1985.
41. Patent USA 6723873, 2004.
42. Patent USA 5395858, 1995.
43. Patent USA 5580905, 1996.
44. Patent PL 175352, 1998.
45. Panasyuk G. P., Azarova L. A., Khaddaj M., Budova G. P., Voroshilov I. L., Grusha T. V., Izotov A. D., *Inorganic Materials*, 2003, 39, 12.
46. Panasyuk G. P., Azarova L. A., Budova G. P., Izotov A. D., *Inorganic Materials*, 2002, 38, 4.
47. Prorokova N. P., Vavilova S. Yu., *Fibre Chemistry*, 2007, 39, 1.
48. Prorokova N. P., Vavilova S. Yu., Prorokov V. N., *Fibre Chemistry*, 2007, 39, 6.
49. Patent USA 3770819, 1973.
50. Patent USA 2927130, 1960.
51. Ramsden M., John M., Phillips J., *J. Chem. Tech. Biotechnology*, 1996, 67, 131.
52. Patent USA 2927130, 1960.

Rozdział 12

EMISJA ZWIĄZKÓW SIARKI Z HM GŁOGÓW I WPLYW NA STAN ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak¹, Tadeusz Hłyń¹, Joanna Łukaszyk¹, Grzegorz Schroeder²

¹Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. Wł. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b,
61-614 Poznań

1. WSTĘP

Tereny znajdujące się w sąsiedztwie zakładów przemysłowych są narażone na ich oddziaływanie. W przypadku przetwórstwa miedzi są to emisje pyłowe i gazowe, których skład jakościowy zależy od przerabianego surowca, natomiast skład ilościowy zależy od stosowanych technologii i sprawności poszczególnych urządzeń.

W Hucie Miedzi GŁOGÓW (HMG) stosuje się dwie technologie wytopu miedzi. Starsza technika, oparta na piecach szybowych, jest stosowana w Hutcie Miedzi GŁOGÓW I (HMGI), nowa oparta na piecu zawieszinowym jest stosowana w Hutcie Miedzi GŁOGÓW II (HMGII). W procesie pirometalurgicznego przerobu rud miedzi powstaje gaz zawierający znaczne ilości SO_x , które są utylizowane do kwasu siarkowego w dwóch niezależnych fabrykach kwasu siarkowego o wydajności około 200 tys. ton MH/rok każda.

Wdrożenie w hutnictwie katalizatora niskooporowego w kształcie pierścieni Raschiga stworzyło możliwości wydłużenia cykli produkcyjnych, początkowo do około 2 lat, a w następstwie optymalizacji procesów nawet do minimum 3 lat. Przyniosło to wymierne korzyści ekonomiczne związane między

innymi z wyeliminowaniem wypadów produkcyjnych i kosztów remontów. Niezależnie od efektów uzyskanych z działań optymalizacyjnych, obserwuje się systematyczny wzrost emisji SO_x do atmosfery ze wzrostem czasu pracy instalacji.

Optymalizacja jest techniką przeciwdziałającą tym zmianom i pozwala na stabilizację emisji związków siarki do atmosfery w wydłużonych cyklach produkcyjnych. Wymaga jednak określenia parametrów pracy instalacji, a w przypadku stwierdzenia odstępstw od wartości projektowych, oceny zaistniałego stanu, interpretacji zachodzących zmian i wyznaczenia parametrów pozwalających eliminować lub ograniczać odstępstwa.

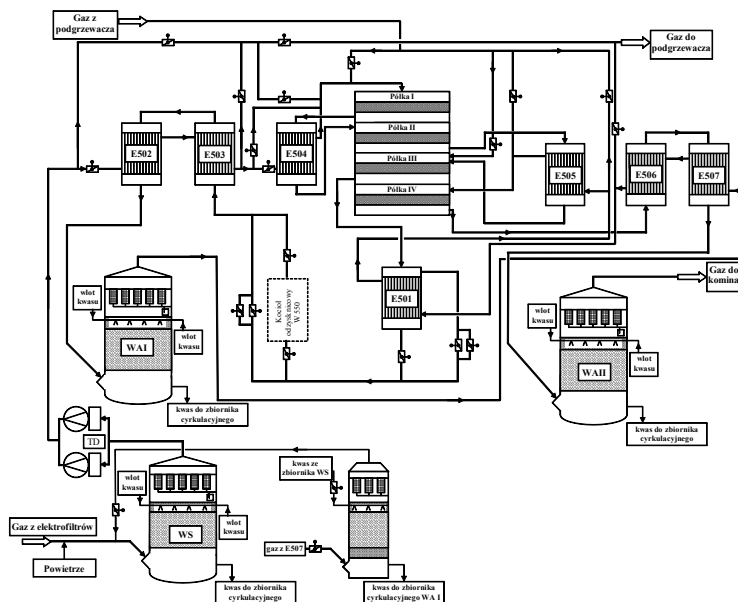
2. DOKUMENTACJA

Instalacja kwasu siarkowego w (HMGI) została zaprojektowana do pracy wg technologii dwustopniowej DK/DA (rys. 1) w układzie półkowym aparatu kontaktowego (3+1) i pracy na gazach z pieca zawieszinowego. Jednak do czasu jego uruchomienia (jeszcze nie nastąpiło) instalacja przerabia gaz pochodzący z konwertorów, co oznacza zmienność parametrów gazu w zakresie objętości i stężenia SO_2 .

Ditlenek siarki, zawarty w gazie konwertorowym, jest produktem świeżenia kamienia miedziowego w konwertorach. Instalacja kwasu siarkowego została zaprojektowana tak, aby przerobić całą ilość gazu konwertorowego powstałego podczas równoczesnej pracy dwóch konwertorów. Ze względu na okresowy sposób ich pracy, zmieniającą się w czasie trwania cyklu konwertorowania ilość i stężenie SO_2 w gazie po każdym z konwertorów, a wszystkie podstawowe parametry gazu konwertorowego ulegają ciągłej zmianie. Natężenie przepływu gazu kierowanego do instalacji kwasu siarkowego waha się od około 30 000 Nm^3/h przy małym dmuchu i pracy jednego konwertora do około 100 000 Nm^3/h przy pracy dwóch konwertorów na dużym dmuchu. Stężenie SO_2 w gazie może wynosić od 3 do 15% obj. W szczególnych przypadkach, podczas uruchamiania huty po postoju lub przy zmianie konwertorów, w warunkach pracy jednego konwertora może zmaleć nawet do 0%. Najczęściej jest to zakres od 6 do 10% objętościowych.

Gaz konwertorowy po elektrofiltrach ma temperaturę od 30 do 35°C i jest nasycony parą wodną. Dlatego musi być osuszony w wieży suszącej (WS). Wieża jest kolumną z wypełnieniem ceramicznym, zraszany kwasem siarkowym o stężeniu 94 – 96% H_2SO_4 . Gaz konwertorowy doprowadzany jest do wieży suszącej od dołu i przepływając w przeciwprądzie do zraszającego kwasu, zostaje pozbawiony wilgoci w stężonym roztworze kwasu siarkowego. Dmuchała (TD) przetłacza sprężony gaz do węzła kontaktowego o temperaturze

od 60 do 100°C. Gaz kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika ciepła E502, gdzie podgrzewa się do temperatury 188–195°C i dalej kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika ciepła E503, gdzie podgrzewa się do temperatury 282–300°C. W obu wymiennikach gaz podgrzewa się kosztem ciepła gazu po III półce. Następnie gaz kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika E504, gdzie podgrzewa się ciepłem gazu po I półce, osiągając na wlocie do aparatu kontaktowego temperaturę 425–430°C.



Rysunek 1. Schemat technologiczny fabryki kwasu siarkowego HMG I

W aparacie kontaktowym pracuje katalizator wanadowy Topsoe: VK38 i VK48 oraz VK59 i VK69 promotorowany cezem. Na I półce następuje utlenianie około 73–85% SO_2 , w wyniku czego temperatura gazu podwyższa się do 560–600°C w zależności od stosowanego obciążenia instalacji gazowym SO_2 i uzyskiwanej przemieszaniu półkowej. Przy wysokich stężeniach SO_2 w gazie stosuje się dostrzyk zimnego gazu na I półkę, żeby temperatura w masie tej półki nie przekraczała 600°C ze względu na właściwości stosowanego katalizatora. Po I półce gaz kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E504, gdzie oddaje część ciepła. Temperatura gazu po wymienniku E504 wynosi 435–

460°C i gaz jest kierowany na II półkę aparatu kontaktowego, gdzie następuje przereagowanie dalszych 13–20% SO₂, w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do temperatury 460–510°C. Gorący gaz po II półce kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E505, gdzie schładza się do temperatury 420–450°C, ogrzewając gaz wchodzący na IV półkę tj. 2°kontaktowania. Z wymiennika E505 gaz kierowany jest na III półkę, gdzie przereagowuje 1,3-3,9% SO₂, w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do temperatury 422–459°C. Po III półce gaz jest kierowany najpierw do wymiennika E501, w którym schładza się do 372–405°C, a następnie do przestrzeni rurowych wymienników E503 i E502, gdzie następuje jego dalsze schłodzenie do temperatury 172–220°C. Gaz o takiej temperaturze jest skierowany do wieży absorpcji międzystopniowej (WA I), gdzie następuje absorpcja SO₃. W wyniku tego procesu gaz schładza się do temperatury około 80°C i jest kierowany do demistera (WA I), gdzie następuje oczyszczenie z kropeł i mgły kwasu siarkowego. Demister umiejscowiony jest bezpośrednio na wieży. Z demistera gaz kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej najpierw wymiennika E507, gdzie podgrzewa się do 184–190°C, a następnie wymiennika E506, gdzie następuje jego podgrzanie do 287–301°C kosztem ciepła gazu po IV półce. Po wymienniku E506 gaz kierowany jest do przestrzeni rurowych wymienników E501 i E505. W wymienniku E501 gaz podgrzewa się do temperatury 349–353°C, a w wymienniku E505 do temperatury 390–415°C i kierowany jest na IV półkę. Na ostatniej półce następuje końcowe utlenienie SO₂ do przemiany całkowitej około 99,9%. Po IV półce gaz o temperaturze 392–424°C kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E506, w którym schładza się do 283–323°C, i dalej do wymiennika E507, gdzie schładza się do temperatury 173–221°C. Tak schłodzony gaz kierowany jest do wieży absorpcji końcowej (WA II), w której zachodzi wymycie SO₃ w rozworze stężonego kwasu siarkowego. Po odemgleniu w demisterze (znajdującym się, podobnie jak demister WA I, bezpośrednio na wieży) gaz kierowany jest do komina.

Optymalizacja międzystopniowego rozdziału ciepła procesu utleniania SO₂ następuje w wymienniku ciepła E501. W przypadku braku dostatecznej ilości ciepła na podgrzanie gazu procesowego można bocznikować większą ilość gazu technologicznego po III półce poza wymiennikiem E501.

Na I i II półce reakcję prowadzi się w zakresie temperatur wysokich od 430 do 615°C, żeby osiągnąć maksymalny stopień przemiany od 86 do 96,5%. Natomiast na III i IV półce prowadzi się proces utleniania w zakresie niższych temperatur od 410 do 475°C. Natomiast międzystopniowe usunięcie SO₃ z gazu po III półce w wieży międzystopniowej absorpcji (WA I) zwiększa możliwości kinetyczne procesu utleniania SO₂ i pozwala uzyskać wysoką przemianę

całkowitą około 99,9%.

W tabeli 1 podano projektowe parametry pracy aparatu kontaktowego dla autotermicznej pracy instalacji przy stężeniu SO_2 w gazie do (AK) wynoszącymi: max 8,2% i min 5,5%.

Tabela 1. Projektowe parametry pracy aparatu kontaktowego

Parametr	Jednostka	Zawartość SO_2 w gazie na wlocie do AK	
		8,2%	5,5%
PÓŁKA 1			
Natężenie przepływu gazu	Nm ³ /h	114 200	100 000
Temperatura na wlocie	°C	430	425
Ciśnienie na wlocie	kPa	28,48	23,69
Temperatura na wylocie	°C	601	561
Stopień przemiany	%	73,3	84,8
Spadek ciśnienia na półce	kPa	0,65	0,45
PÓŁKA 2			
Natężenie przepływu gazu	Nm ³ /h	110 800	97 700
Temperatura na wlocie	°C	460	435
Ciśnienie na wlocie	kPa	26,18	22,04
Temperatura na wylocie	°C	506	456
Stopień przemiany	%	92,8	97,5
Spadek ciśnienia na półce	kPa	0,70	0,55
PÓŁKA 3			
Natężenie przepływu gazu	Nm ³ /h	109 900	97 400
Temperatura na wlocie	°C	450	420
Ciśnienie na wlocie	kPa	24,01	20,42
Temperatura na wylocie	°C	459	422
Stopień przemiany	%	96,7	98,8
Spadek ciśnienia na półce	kPa	0,95	0,75
PÓŁKA 4			
Natężenie przepływu gazu	Nm ³ /h	100 500	91 800

Parametr	Jednostka	Zawartość SO ₂ w gazie na wlocie do AK	
		8,2%	5,5%
Temperatura na wlocie	°C	415	390
Ciśnienie na wlocie	kPa	6,42	6,74
Temperatura na wylocie	°C	424	392
Stopień przemiany	%	99,9	99,9
Spadek ciśnienia na półce	kPa	0,80	0,70

Węzeł absorpcyjny tworzą dwie wieże absorpcyjne. W pierwszej (WA I) zachodzi proces absorpcji międzystopniowej SO₃, w drugiej (WA II) proces końcowej absorpcji SO₃. Każda z wież posiada zbiornik cyrkulacyjny kwasu i po dwa niezależne obiegi cyrkulacyjne kwasu, składające się z pompy, chłodnicy kwasu i obwodów regulacyjnych. Obydwie wieże są wieżami przeciwprądowymi – gaz doprowadzany jest do wież od dołu i przepływa do góry, czyli w przeciwprądzie do kwasu spływającego po wypełnieniu. Wieże są wypełnione ceramicznymi siodełkami typu Intalox 3” spoczywającymi na samonośnym ruszcie ceramicznym. W wieżach absorpcyjnych zachodzi absorpcja tlenku siarki w roztworze stężonego kwasu siarkowego. Absorpcja SO₃ zachodzi w czasie kontaktu fazy gazowej i ciekłej na rozwiniętej powierzchni wypełnienia wieży. Zaabsorbowany SO₃ reaguje z wodą, tworząc kwas siarkowy. Związane z tym procesem oraz przejęte ze schłodzenia gorącego gazu ciepło jest oddawane do wody chłodzącej w chłodnicach kwasu. W WA I gorący kwas siarkowy po wieży miesza się z chłodniejszym kwasem przerzucanym z obiegu WS oraz z wodą technologiczną dodawaną w celu utrzymania stężenia kwasu w zbiorniku. Każda z pomp cyrkulacyjnych tłoczy kwas ze zbiornika do chłodnic kwasu. Po chłodnicach kwas ochłodzony do temperatury 80°C jest rozdzielany na 3 części. Część pierwsza, zasadnicza, kierowana jest do rozdzielacza kwasu WA I, druga część kierowana jest do zbiornika cyrkulacyjnego WS dla utrzymania stężenia kwasu w obiegu WS natomiast trzecia część, będąca produktem handlowym, jest chłodzona w chłodnicy do temperatury 35°C i kierowana do magazynu kwasu. Dla utrzymania stałego stężenia kwasu w granicach 98,5%, do obiegu cyrkulacyjnego WA I dozuje się wodę zdeminalizowaną.

Gaz po IV półce aparatu kontaktowego jest kierowany poprzez wymienniki ciepła do WA II, gdzie następuje absorpcja SO₃ w roztworze stężonego kwasu siarkowego spływającego po wypełnieniu wieży. Zatężony kwas siarkowy z WA II spływa do zbiornika cyrkulacyjnego poprzez zamknięcie hydrauliczne.

Temperatura kwasu opuszczającego drugą wieżę absorpcyjną wzrasta do około 85°C.

3. PLAN I METODYKA BADAŃ

Badania prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną i stosowaną w badaniach przemysłowych przez Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB [1]. Badania obejmowały:

1. Określenie sprawności absorpcji SO_3 w wieżach absorpcyjnych.
2. Określenie wydajności procesu utleniania SO_2 .
3. Określenie oporów hydraulicznych poszczególnych pólek aparatu kontaktowego.
4. Określenie bilansu cieplnego węzła kontaktowo – absorpcyjnego.
5. Analiza wyników badań.

3.1. OKREŚLENIE SPRAWNOŚCI ABSORPCJI SO_3 W WIEŻACH ABSORPCYJNYCH

Ocenę sprawności absorpcji SO_3 dokonano w oparciu o oznaczania ilości wolnego SO_3 , kropel i mgły kwasu siarkowego(VI) w gazach po wieżach metodą miareczkowania alkacymetrycznego [1]. Do badań składu gazu stosowano odpowiedni układ pomiarowy [1]. Metoda polega na zatrzymaniu kropel i mgieł kwasu siarkowego(VI) na porowatej płytce Schotta, następnie na zaabsorbowaniu w roztworze alkoholu izopropylowego wolnego SO_3 i zatrzymaniu powstałych w czasie absorpcji kropel i mgły kwasu na drugiej płytce porowatej. Zatrzymane krople i mgła kwasu oraz zaabsorbowany wolny SO_3 miareczkuje się oddzielnie mianowanym roztworem wodorotlenku sodu, po uprzednim odmiareczkowaniu mianowanym roztworem jodu zaabsorbowanego SO_2 . Zawartość kropel i mgieł H_2SO_4 ($\text{g H}_2\text{SO}_4/\text{Nm}^3$) oblicza się ze wzoru:

$$m_{(k+m)} = \frac{(b \cdot n_2 - 2a \cdot n_1) \cdot GrH_2SO_4}{V_0} \quad (1)$$

$$V_0 = V \cdot \frac{273,15}{273,15 + t} \cdot \frac{B \pm h}{760} \quad (2)$$

gdzie:

GrH_2SO_4 – gramorównoważnik H_2SO_4 (98/2)

V_0 – objętość gazu przeciągnięta przez zestaw przeliczona na warunki normalne, Nm^3

t – temperatura przeciągniętego gazu, °C

h – nad – lub podciśnienie w przewodzie przy, mm sł. Hg

B – ciśnienie atmosferyczne, mm sł. Hg

Zawartość wolnego SO_3 w gazie po WAII ($g\ SO_3/Nm^3$) określa się ze wzoru:

$$m_{SO_3} = \frac{(d \cdot n_4 - 2c \cdot n_3) \cdot GrSO_3}{V_0} \quad (3)$$

$$V_0 = V \cdot \frac{273,15}{273,15 + t} \cdot \frac{B \pm h}{760} \quad (4)$$

gdzie:

d – ilość roztworu NaOH, ml

n_4 – normalność roztworu NaOH

c – ilość roztworu jodu, ml

n_3 – normalność roztworu jodu

$GrSO_3$ – gramorównoważnik SO_3 (80/2)

h – nad- lub podciśnienie w przewodzie przy, mm sł. Hg

B – ciśnienie atmosferyczne, mm sł. Hg

Skuteczność absorpcji SO_3 wylicza się ze wzoru:

$$S_{(A)} = \frac{m^1_{(H_2O,SO_3)} - m^2_{(H_2O,SO_3)}}{m^1_{(H_2O,SO_3)}} \quad (5)$$

gdzie:

m^1 – zawartość wilgoci (SO_3) w gazie na wlocie do wieży, g/Nm^3

m^2 – zawartość wilgoci (SO_3) w gazie na wylocie z wieży, g/Nm^3

$k^{(1,2)}$ – zawartość kropeł na wlocie i wylocie z wieży, g/Nm^3

$m^{(1,2)}$ – zawartość mgły na wlocie i wylocie z wieży, g/Nm^3

Parametry pracy wież absorpcyjnych w okresie prowadzonych badań oraz wyniki pomiarów zawartości wolnego SO_3 , mgły i kropeł kwasu siarkowego w gazie w okresie badań optymalizacyjnych zamieszczono w tabelach 2, 3, natomiast w tabeli 4 zestawiono opory hydrauliczne wież absorpcyjnych WA I i WA II.

Tabela 2. Parametry pracy, zawartość SO_3 przed i po WA I i sprawność absorpcji – zestawienie wyników

Seria	Temperatura, °C				Zawartość SO_3 w gazie, g/Nm ³			Sprawność absorpcji WA I, %
	Gaz		Kwas		Przed WA I	Po WA I	Po DEMI WA I	
	wlot	wylot	wlot	wylot				
I	179	70	70	86	250,51	0,12745	0,12503	99,95
II	194	77	78	105	294,43	0,13237	0,12733	99,95
III	178	63	64	84	257,40	0,00048	0,00037	99,99
IV	192	70	71	94	297,82	0,00140	0,00129	99,99
V	165	74	74	93	262,44	0,00134	0,00253	99,99
VI	163	72	73	88	297,82	0,00057	0,00051	99,99
Śr.	164	73	74	91	280,13	0,00096	0,00152	99,99

Tabela 3. Parametry pracy, zawartość SO_3 przed i po WA II i sprawność absorpcji – zestawienie wyników

Seria	Temperatura, °C				Zawartość SO_3 w gazie, g/Nm ³			Sprawność absorpcji WA II, %
	Gaz		Kwas		Przed WA II	Po WA II	Po DEMI WA II	
	wlot	wylot	wlot	wylot				
I	151	57	58	66	5,53	0,00266	0,00248	99,95
II	149	56	58	65	11,73	0,00452	0,00344	99,95
III	135	64	58	64	8,31	0,00086	0,00033	99,99
IV	146	64	56	62	10,21	0,00052	0,00057	99,99
V	164	64	66	74	6,51	0,00029	0,00048	99,99
VI	145	64	60	66	10,23	0,00029	0,00029	99,99
Śr.	155	64	63	70	8,37	0,00029	0,00039	99,99

Tabela 4. Opory wież absorpcyjnych – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Przepływ, tys. Nm ³ /h	WA I, mm sl. H ₂ O	WA II, mm sl. H ₂ O
I	110	93	53
II	122	93	51
III	116	54	45
	120	54	52
IV	123	58	30
V	125	60	38
VI	120	54	39
Śr.	123	57	39

3.2. OKREŚLENIE WYDAJNOŚCI PROCESU UTLENIANIA SO₂

Utlenianie SO₂ jest realizowane w wielopółkowym aparacie kontaktowym. Wydajność procesu utleniania SO₂ dokonuje się w oparciu o wyniki oznaczenia zawartość SO₂ w gazie przed i po poszczególnych półkach aparatu kontaktowego. Zawartość SO₂ oznacza się metodą jodometryczną miareczkując znaną objętość gazu mianowanym roztworem jodu wobec skrobi [1]. Stopień przemiany (x) określa się z zależności:

$$x_t = \frac{(c_1 - c_3) \cdot 10^4}{c_1 \cdot (100 - 1,5 \cdot c_3)} \quad (6)$$

gdzie:

x_t – przemiana SO₂ w temperaturze pomiaru t, %

c_1 – stężenie SO₂ przed reaktorem badawczym w punkcie analitycznym AN1, %

c_3 – stężenie SO₂ po reaktorze badawczym w punkcie analitycznym AN3, %

Parametry pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego zestawiono w tab. 5-11.

Tabela 5. Parametry pracy aparatu kontaktowego – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria	Data	Przepływ Nm ³ /h	% SO ₂ do AK	Temperatura gazu, °C							
				I półka		II półka		III półka		IV półka	
				wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
0	16.11.2010	113 000	6,11	423	564	450	480	439	443	419	423
	17.11.2010	109 000	–	428	584	459	494	444	447	421	425
I	8.11.2011	124 000	6,05	430	559	468	488	443	446	423	425
	9.11.2011	123 000	–	425	572	458	489	432	440	405	413
II	24.04.2012	135 000	7,04	425	589	463	502	441	446	412	418
	25.04.2012	125 000	–	418	548	451	476	429	436	407	411
III	27.05.2013	116 000	–	413	543	452	472	422	426	400	402
	28.05.2013	97 000	6,26	424	571	468	492	434	441	404	409
IV	16.10.2013	128 000	–	429	581	467	506	441	451	410	418
	17.10.2013	124 000	7,40	418	565	448	482	423	429	397	403
V	4.06.2014	125 000	–	408	556	443	496	432	441	403	411
	4.06.2014	127 000	6,46	411	545	449	483	423	427	397	400
VI	01.10.2014	125 000	–	414	557	450	489	429	435	401	406
	01.10.2014	127 000	8,19	414	573	463	508	440	445	410	413
Śr.		126 000	7,33	412	558	451	494	431	437	403	408

Tabela 6. Parametry technologiczne pracy I półki aparatu kontaktowego

Seria	Data	SO ₂ %		Temp. °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C									Prze- miana %	Opór, mm sł. H ₂ O
		wlot	wylot	wlot	wylot		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
		0	16.11.2010	6,11	423	564	141	430	452	462	512	528	535	560	569	572	73,5
17.11.2010	–		428	584	156	438	464	476	536	554	561	586	594	596	–	–	
I	8.11.2011	6,05	430	559	129	442	473	484	531	530	548	565	573	572	73,2	65,7	
	9.11.2011	–	425	572	147	437	471	483	537	540	557	576	584	580	–	–	
II	24.04.2012	7,04	425	589	164	437	472	490	550	556	574	597	604	604	73,3	71,7	
	25.04.2012	–	418	548	130	427	452	464	509	513	528	551	559	560	–	–	

Seria	Data	SO ₂ %		Temp. °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C									Prze- miana %	Opór, mm sł. H ₂ O
		wlot	wlot	wylot	1		2	3	4	5	6	7	8	9			
III	27.05.2013	–	413	543	130	430	457	471	518	522	538	562	568	566	–	–	
	28.05.2013	6,26	424	571	147	431	460	475	522	526	542	565	572	569	64,5	71,8	
IV	16.10.2013	–	429	581	152	440	470	487	540	543	560	586	592	590	–	–	
	17.10.2013	7,40	418	565	147	435	463	480	532	534	552	580	586	584	72,0	81,8	
V	4.06.2014	–	408	556	148	413	422	436	487	480	514	571	576	575	–	–	
	4.06.2014	6,46	411	545	134	415	423	436	480	474	501	550	554	552	74,6	84,7	
VI	01.10.2014	–	414	557	143	422	434	449	508	509	531	570	574	572	–	–	
	01.10.2014	8,19	414	573	159	420	432	449	514	513	542	587	591	590	70,3	79,3	
Śr.		7,33	412	558	146	418	428	443	497	494	522	570	574	572	71,6	76,6	

Tabela 7. Parametry technologiczne pracy II półki aparatu kontaktowego

Seria	Data	SO ₂ %		Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk. %	Opór, mm sł. H ₂ O
		wlot	wlot	wylot	10		11	12			
0	16.11.2010	1,74	450	480	30	485	472	482	75,3/93,5	43,3	
	17.11.2010	–	459	494	35	506	489	504	–	–	
I	8.11.2011	1,74	468	488	20	494	483	492	62,9/90,0	60,2	
	9.11.2011	–	458	489	31	495	480	492	–	–	
II	24.04.2012	2,04	463	502	39	512	510	490	76,2/93,7	62,5	
	25.04.2012	–	451	476	25	464	475	477	–	–	
III	27.05.2013	–	452	472	20	483	471	482	–	–	
	28.05.2013	1,82	468	492	34	490	475	488	67,0/88,3	69,8	
IV	16.10.2013	–	467	506	39	511	490	508	–	–	
	17.10.2013	2,25	448	482	34	500	479	497	70,2/91,7	53,2	
V	4.06.2014	–	443	496	56	484	470	478	–	–	
	4.06.2014	1,77	449	483	34	503	470	499	66,31/91,4	53,1	
VI	01.10.2014	–	450	489	39	496	476	494	–	–	
	01.10.2014	2,66	463	508	45	520	493	518	74,36/92,4	48,2	
Śr.		2,00	451	494	43	501	477	497	70,34/91,6	55,8	

Tabela 8. Parametry technologiczne pracy III półki aparatu kontaktowego

Seria	Data	SO ₂	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana	Opór, mm sł. H ₂ O
		%	wlot	wylot		13	14	15	%	
0	16.11.2010	0,437	439	443	4	447	444	445	48,9/96,7	62,0
	17.11.2010	–	444	447	3	454	451	453	–	–
I	8.11.2011	0,656	443	446	3	450	448	448	73,3/97,3	89,8
	9.11.2011	–	432	440	8	445	440	442	–	–
II	24.04.2012	0,495	441	446	5	453	449	453	63,0/97,7	92,5
	25.04.2012	–	429	436	7	437	438	441	–	–
III	27.05.2013	–	422	426	4	435	432	433	–	–
	28.05.2013	0,612	434	441	7	439	435	437	56,4/94,9	78,5
IV	16.10.2013	–	441	451	10	457	450	454	–	–
	17.10.2013	0,687	423	429	6	446	440	443	73,6/97,8	80,3
V	4.06.2014	–	432	441	9	449	444	446	–	–
	4.06.2014	0,607	423	427	4	432	427	431	67,4/97,2	80,7
VI	01.10.2014	–	429	435	6	440	436	439	–	–
	01.10.2014	0,701	440	445	5	454	448	454	56,7/96,7	75,5
Śr.		0,599	431	437	6	444	439	443	62,7/96,9	79,9

Tabela 9. Parametry technologiczne pracy IV półki aparatu kontaktowego

Seria	Data	SO ₂	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana	Opór, mm sł. H ₂ O
		%	wlot	wylot		16	17	18	%	
0	16.11.2010	0,225	419	423	4	430	427	428	91,8/99,7	76,6
	17.11.2010	–	421	425	4	434	432	433	–	–
I	8.11.2011	0,177	423	425	2	430	429	429	88,9/99,7	98,3
	9.11.2011	–	405	413	8	418	414	416	–	–
II	24.04.2012	0,184	412	418	6	425	421	423	94,0/99,9	95,2
	25.04.2012	–	407	411	4	414	415	416	–	–
III	27.05.2013	–	400	402	2	409	407	408	–	–
	28.05.2013	0,268	404	409	5	413	411	411	96,8/99,8	102,0

Seria	Data	SO ₂	Temperatura, °C		ΔT	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk.	Opór, mm sł. H ₂ O
		%	wlot	wylot		°C	16	17	18	
IV	16.10.2013	–	410	418	8	424	421	422	–	–
	17.10.2013	0,183	397	403	5	415	413	414	98,2/99,9	93,5
V	4.06.2014	–	403	411	8	415	409	409	–	–
	4.06.2014	0,199	397	400	3	417	416	417	96,7/99,8	91,4
VI	01.10.2014	–	401	406	5	412	411	411	–	–
	01.10.2014	0,306	410	413	3	421	420	421	96,7/99,9	85,6
Śr.		0,220	403	408	5	416	414	415	94,9/99,8	91,8

Tabela 10. Przemiany półkowe/całkowane w poszczególnych okresach – zestawienie wyników, wartości średnie

Półka	Przemiana SO ₂							
	Seria	0	I	II	III	IV	V	VI
I	<u>73,5</u>	<u>73,2</u>	<u>73,3</u>	<u>64,5</u>	<u>72,0</u>	<u>74,6</u>	<u>70,3</u>	<u>71,6</u>
	73,8	73,2	73,3	64,5	72,0	74,6	70,3	71,6
II	<u>75,3</u>	<u>62,9</u>	<u>76,2</u>	<u>67,0</u>	<u>70,2</u>	<u>66,3</u>	<u>74,4</u>	<u>70,3</u>
	93,5	90,0	93,7	88,3	91,7	91,4	92,4	91,6
III	<u>48,9</u>	<u>73,3</u>	<u>63,0</u>	<u>56,4</u>	<u>73,6</u>	<u>67,4</u>	<u>56,7</u>	<u>62,7</u>
	96,7	97,3	97,7	94,9	97,8	97,2	96,7	96,9
IV	<u>91,8</u>	<u>88,9</u>	<u>94,0</u>	<u>96,8</u>	<u>98,2</u>	<u>96,2</u>	<u>99,0</u>	<u>94,9</u>
	99,7	99,7	99,9	99,8	99,9	99,9	99,9	99,8

Tabela 11. Opory poszczególnych pólek AK – zestawienie wyników, wartości średnie

Seria/Data	0	I	II	III	IV	V	VI	Średnia
	11.10	11.11	04.12	05.13	10.13	06.14	09.14	
Przepływ, tys. Nm ³ /h	113	132	135	116	123	125	117	123
Opór I p., mm sł. H ₂ O	46,1	65,7	71,7	71,8	81,8	84,7	79,3	71,6
Opór II p. mm sł. H ₂ O	43,3	60,2	62,5	69,8	53,2	53,1	48,2	55,8
Opór III p. mm sł. H ₂ O	62,0	89,8	92,5	78,5	80,3	80,7	75,5	79,9
Opór IV p. mm sł. H ₂ O	76,6	98,3	95,2	102,0	93,5	91,4	85,6	91,8

3.3. OKREŚLENIE OPORÓW HYDRAULICZNYCH POSZCZEGÓLNYCH PÓLEK APARATU KONTAKTOWEGO

Badania oporów hydraulicznych dokonano w oparciu o pomiary różnicy ciśnień za pomocą cyfrowego manometru różnicowego MERIAM M200 o dokładności pomiaru 0,05%. Wyniki oznaczeń oporów hydraulicznych wież absorpcyjnych WA I i WA I zamieszczono w tabeli 4, natomiast wyniki badań oporów hydraulicznych poszczególnych pólki aparatu kontaktowego zamieszczono w tabeli 11.

3.4. OKREŚLENIE BILANSU CIEPLNEGO WĘZŁA KONTAKTOWO – ABSORPCYJNEGO

Określenia bilansu cieplnego węzła kontaktowo – absorpcyjnego dokonano w oparciu o obliczenia bilansu masowego i cieplnego specjalistycznym programem obliczeniowym BM/BC, przyjmując do obliczeń oznaczone parametry – tabela 12.

Tabela 12. Bilans ciepła węzła kontaktowo – absorpcyjnego

Parametr	Ciepło, MW							
	Seria	0	I	II	III	IV	V	VI
Podgrzanie 1°		-14,652	-15,543	-15,652	-15,746	-15,353	-15,214	-15,353
Ciepło z I półki		+5,236	+4,700	+6,030	+5,126	+4,972	+4,856	+4,822
Ciepło z III półki		+9,702	+12,233	+11,701	+11,958	+12,161	+11,846	+11,936
Bilan ciepła		+0,286	+0,390	+2,079	+1,338	+1,780	+1,488	+1,409
Podgrzanie 2°		-13,283	-14,738	-13,706	-13,812	-13,725	-13,715	-13,805
Ciepło z II półki		+2,327	+2,967	+3,437	+3,224	+3,129	+3,221	+3,204
Ciepło z III półki		+0,825	+1,698	+1,228	+0,925	+0,500	+0,842	+0,811
Ciepło z IV półki		+10,416	+11,053	+11,120	+11,102	+11,097	+11,078	+11,086
Bilan ciepła		+0,285	+0,957	+2,079	+1,439	+1,001	+1,426	+1,296

4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Dokonano badań optymalizacyjnych parametrów pracy instalacji kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW I w cyklu produkcyjnym 2010 – 2014. W okresie listopada 2010 roku do września 2014 roku wykonano 6 serii badawczych, a ich wynikiem była optymalizacja parametrów pracy instalacji.

W ocenianym cyklu produkcyjnym instalacja kwasu siarkowego pracowała

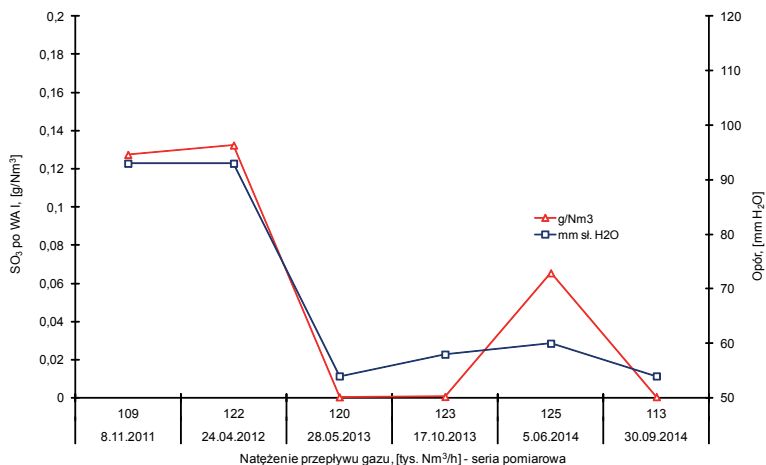
przy okresowo zmiennych parametrach gazu w zakresie natężenia przepływu oraz stężenia SO_2 . Zmienność parametrów wynika to ze stosowanej technologii przerobu koncentratu. Przyjęta technika pracy węzła metalurgicznego daje możliwość podwyższenia średnio zmianowego stężenia SO_2 w gazie, jednak ogranicza czas ustabilizowanej pracy instalacji kwasu siarkowego. Ma to ujemny wpływ na możliwość oceny parametrów pracy instalacji.

4.1. ABSORPCJA SO_3

W ocenianym cyklu produkcyjnym parametry pracy wieży absorpcji międzystopniowej (WA I) były poprawne i zgodne z projektowymi. Temperatura gazu kierowanego do wieży wahała się od 163 do 194°C, a średnia temperatura gazu wynosiła 164°C – tabela 2. Natomiast temperatura gazu na wylocie wahała się od 63 do 77°C, przy średniej wynoszącej 73°C. Temperatura kwasu zraszającego wypełnienie wahała się od 64 do 78°C (średnia 74°C), natomiast na spływie wahała się od 84 do 105°C, przy średniej wynoszącej 91°C. Obciążenie wieży gazowym SO_3 wahało się od 250,51 do 297,82 g/Nm³, natomiast średnie obciążenie wynosiło 280,13 g/Nm³ – tabela 2. Przy takich obciążeniach średnia zawartość SO_3 w gazie po wieży wynosiła 0,00096 g/Nm³, a średnia sprawność międzystopniowej absorpcji SO_3 była bardzo wysoka i wynosiła 99,99%. Zawartość wolnego SO_3 w gazie kierowanym na 2^o kontaktowania była mała.

Opór hydrauliczny wieży absorpcji międzystopniowej (WA I) wahał się od 54 do 93 mm sł. H_2O , natomiast średni opór wynosił 57 mm sł. H_2O przy średnim natężeniu przepływu gazu 123 tys. Nm³/h, był stabilny i nie wpływał negatywnie na sprawność wieży oraz zawartość SO_3 w gazie kierowanym na 2^o kontaktowania – tabela 4, rysunek 2.

Większa zawartość SO_3 w gazie po wieży WA I oraz wyższy opór hydrauliczny rejestrowany na początku ocenianego cyklu produkcyjnego były uzasadnione. Bezpośrednio po uruchomieniu instalacji następuje wysycenie wypełnienia wieży roztworem kwasu siarkowego, co przy stałej gęstości zraszania powoduje obserwowane skutki.



Rysunek 2. Zależność zmian zawartości SO₃ w gazie po WA I i oporu hydraulicznego od czasu pracy

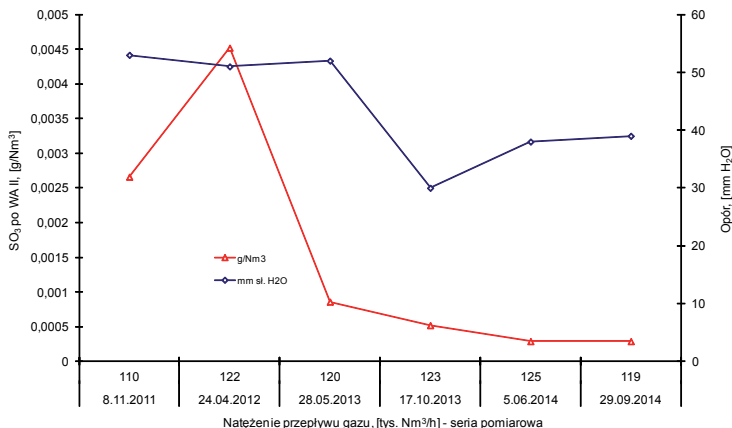
Również poprawne i zgodne z projektowymi były parametry pracy wieży absorpcji końcowej (WA II). Temperatura gazu kierowanego do wieży wahała się od 135 do 164°C, a średnia temperatura gazu wynosiła 155°C – tabela 3. Natomiast temperatura gazu na wylocie wahała się od 56 do 64°C, przy średniej wynoszącej 64°C. Temperatura kwasu zraszającego wypełnienie wahała się od 58 do 66°C (średnia 63°C), natomiast na spływie wahała się od 62 do 74°C, przy średniej wynoszącej 70°C. Obciążenie gazowym SO₃ wieży absorpcji końcowej WA II wahało się od 6,51 do 11,73 g/Nm³, natomiast średnie obciążenie wynosiło 8,37 g/Nm³ – tabela 3. Przy takich obciążeniach średnia zawartość SO₃ w gazie po wieży wynosiła 0,00029 g/Nm³. Średnia sprawność międzystopniowej absorpcji SO₃ była bardzo wysoka i wynosiła 99,99%.

Opór hydrauliczny wieży WA II wahał się od 30 do 53 mm sł. H₂O, natomiast średni opór wynosił 39 mm sł. H₂O przy obciążeniu objętościowym 123 tys. Nm³/h – tabela 4.

Opór hydrauliczny obu wież był stabilny i nie wpływał negatywnie na sprawność wieży oraz zawartość SO₃ w gazie kierowanym do atmosfery – tabela 4, rysunek 3.

Podobnie jak w przypadku wieży absorpcji międzystopniowej taka sama sytuacja była rejestrowana także na wieży absorpcji końcowej WA II. Rejestrowano nieco większą zawartość SO₃ w gazie po wieży WA I oraz wyższy

opór hydrauliczny wieży na początku ocenianego cyklu produkcyjnego z tego samego powodu.



Rysunek 3. Zależność ilości SO₃ w gazie po WA II i oporu hydraulicznego wieży od czasu pracy

Parametry pracy wież absorpcyjnych były poprawne i zgodne z projektowymi. Wieże pracowały bardzo dobrze. Absorpcja SO₃ w wieżach absorpcyjnych wynosiła 99,99% i była bliska teoretycznej. Opory hydrauliczne obu wież absorpcyjnych były poprawne i zgodne z projektowymi. Wieże absorpcyjne WA I i WA II nie stanowiły ograniczeń technologicznych w przebiegu procesu.

4.2. APARAT KONTAKTOWY

Proces utleniania SO₂ jest realizowany w wielopółkowym aparacie kontaktowym. W ocenianym cyklu aparat kontaktowy pracował w trudnych warunkach powodowanych niestabilnością parametrów przerabianego gazu. Aparat osiągał projektową wydajność termodynamiczną wyznaczoną na 99,8% dzięki zoptymalizowaniu przedziałów temperaturowych poszczególnych półek, uwzględniających właściwości katalizatora cezowego stosowanego na I i IV półce.

W ocenianym okresie produkcyjnym obciążenie aparatu kontaktowego gazowym SO_2 wahało się od 6,05 do 8,19%, natomiast średnie obciążenie aparatu kontaktowego gazowym SO_2 wynosiło około 7,33%. Natężenie przepływu gazu wahało się od 113 do 135 Nm^3/h , a średnie natężenie przepływu gazu wynosiło 126 tys. Nm^3/h – tabela 5.

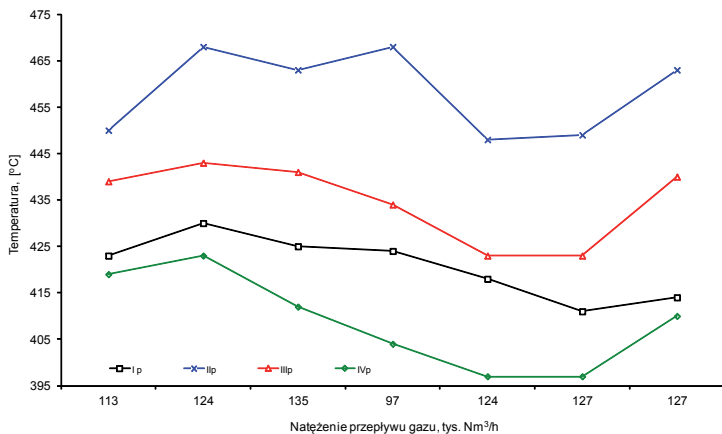
Temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki były zgodne z projektowymi i optymalne. Temperatura gazu kierowanego na I półkę wahała się od 411 do 430°C, natomiast średnia temperatura wynosiła 412°C – tabela 6. Temperatura na wylocie z półki wahała się od 545 do 589°C, przy średniej temperaturze na wylocie z półki wynoszącej 558°C. Średni półkowy przyrost temperatury ΔT_I wyniósł 146°C.

Temperatura gazu kierowanego na II półkę wahała się od 443 do 468°C, przy średniej wynoszącej 451°C. Natomiast temperatura gazu na wylocie z półki wahała się od 472 do 506°C, przy temperaturze średniej wynoszącej 494°C. Średni półkowy przyrost temperatury na półce ΔT_{II} wyniósł 43°C – tabela 7.

Temperatura gazu kierowanego na III półkę wahała się od 422 do 444°C, przy średniej wynoszącej 431°C. Natomiast temperatura gazu na wylocie z półki wahała się od 426 do 447°C, przy temperaturze średniej wynoszącej 437°C. Średni półkowy przyrost temperatury na półce ΔT_{III} wyniósł 6°C – tabela 8.

Temperatura gazu kierowanego na IV półkę wahała się od 397 do 423°C, przy średniej temperaturze wynoszącej 403°C. Temperatura gazu na wylocie z półki wahała się od 400 do 425°C, przy temperaturze średniej wynoszącej 408°C. Średni przyrost temperatury na półce ΔT_{IV} wyniósł 5°C – tabela 9.

Rozkład temperatur na poszczególnych półkach odpowiadał uzyskiwanym wydajnością termodynamicznym procesowi. Stosowano zgodnie z zaleceniami optymalne temperatury gazu wlotowego na poszczególne półki aparatu kontaktowego, obniżając temperaturę gazu kierowanego na IV półkę, korzystnie dla katalizatora cezowego – rysunek 4. Rejestrowany wzrost temperatur na wlocie na wszystkie półki w podczas ostatniej serii pomiarowej był spowodowany bardzo wysokim obciążeniem gazowym SO_2 wynoszącym 8,19% i wzrostem ciepła procesowego do odbioru w wymiennikach. Możliwości kinetyczne wszystkich półek były optymalnie wykorzystane, co pozwoliło stabilizować przemianę po 1^o kontaktowania na poziomie średnio około 96,9%, natomiast całkowitą na poziomie 99,8%.

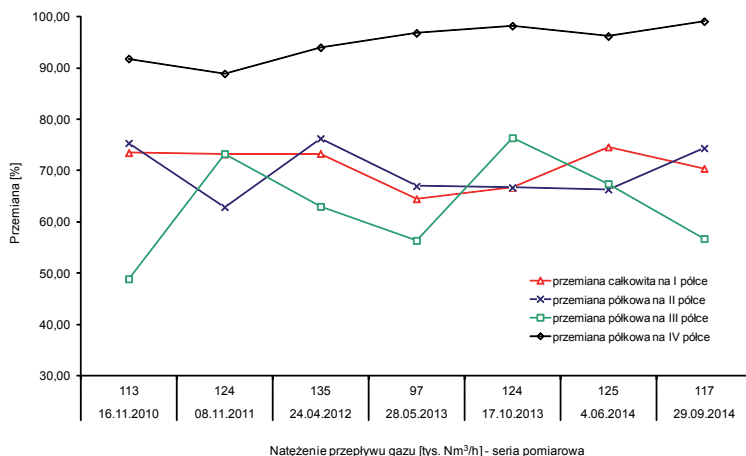


Rysunek 4. Zmiany temperatury gazu na poszczególne półki w zależności od czasu trwania cyklu

Stosowano optymalne temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki aparatu kontaktowego. Możliwości kinetyczne aparatu były maksymalnie wykorzystane. Przemiany całkowite były stabilne, zbliżone do równowagowych i odpowiadały wartościom projektowym. Opory poszczególnych półek były stabilne i zgodne z projektowymi w zakresie stosowanych natężeń przepływu gazu. Na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego nie wystąpiły ograniczenia technologiczne w realizacji procesu ze strony aparatu kontaktowego. Optymalizacja uwzględniała właściwości eksploatowanego katalizatora i możliwości wymiany ciepła przez poszczególne wymienniki ciepła.

W badanym cyklu produkcyjnym przemiana po I półce wahała się od 64,5 do 74,6%, natomiast średnio przemiana wynosiła 71,6% tabela 6, 10. Przemiana na II półce wahała się od 62,9 do 76,2%, natomiast średnia przemiana wynosiła 70,3% (całkowita 91,6%) – tabela 7, 10. Przemiana na III półce wahała się od 48,9 do 73,6%, przy średniej wynoszącej 62,7% (całkowita 96,9%) tabela 8, 10. Przemiana na IV półce wahała się od 88,9 do 98,2%, natomiast średnia przemiana wynosiła 94,9%, a przemiana całkowita wynosiła 99,8 – tabele 9, 10, rysunek 5.

Przemiany uzyskiwane na I i IV półce były stabilne, a wahania małe. W przypadku II i III półki obserwowano prawidłową zależność. Przy wzroście przemiany na II półce, spadała przemiana na III półce z powodów równowagowych. Taka sytuacja występuje w przypadku zoptymalizowanych parametrów pracy aparatu kontaktowego.

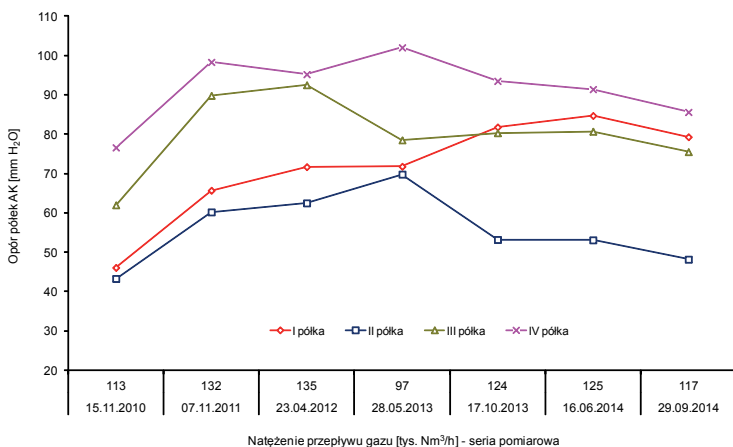


Rysunek 5. Zmiany przemian półkowych w ocenianym cyklu produkcyjnym

W badanym cyklu eksploatacyjnym opory wszystkich półek były zgodne z projektowymi. Opór I półki wahał się od 46,1 do 84,7 mm sł. H₂O. Średni opór I półki wynosił 76,6 mm sł. H₂O. Opór II półki wahał się od 43,3 do 69,8 mm sł. H₂O, przy średnim wynoszącym 55,8 mm sł. H₂O. Opór III półki wahał się od 62,0 do 92,5 mm sł. H₂O, natomiast średni opór wynosił 79,9 mm sł. H₂O. Najwyższy opór rejestrowano na IV półce (najwięcej katalizatora), który wahał się od 76,6 do 102 91,8 mm sł. H₂O, przy średnim oporze wynoszącym 91,8 mm sł. H₂O. Podane średnie wartości oporów hydraulicznych poszczególnych półek odnoszą się do średniego napięcia przepływu gazu wynoszącym około 123 tys. Nm³/h – tabela 5-9, rysunek 6.

W instalacjach pracujących w wydłużonych cyklach produkcyjnych, naturalnym zjawiskiem jest systematyczny wzrost oporu hydraulicznego – głównie I półki. Taki stan obserwowano ze wzrostem czasu pracy badanej instalacji. Najniższy opór wszystkich półek rejestrowano bezpośrednio po uruchomieniu instalacji. Na I półce wynosił on zaledwie 46,1 mm sł. H₂O

przy przepływie gazu 113 tys. Nm³/h. W końcowym okresie ocenianego cyklu opór I półki wzrósł do 84,7 mm sł. H₂O przy przepływie 125 tys. Nm³/h. Na szczęście nie powodowało to jeszcze wzrostu oporu hydraulicznego pozostałych półek. Na pozostałych półkach obserwowano na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego zależność oporów półek jedynie od natężenia przepływu gazu.



Rysunek 6. Zmiany oporów hydraulicznych półek w ocenianym cyklu produkcyjnym

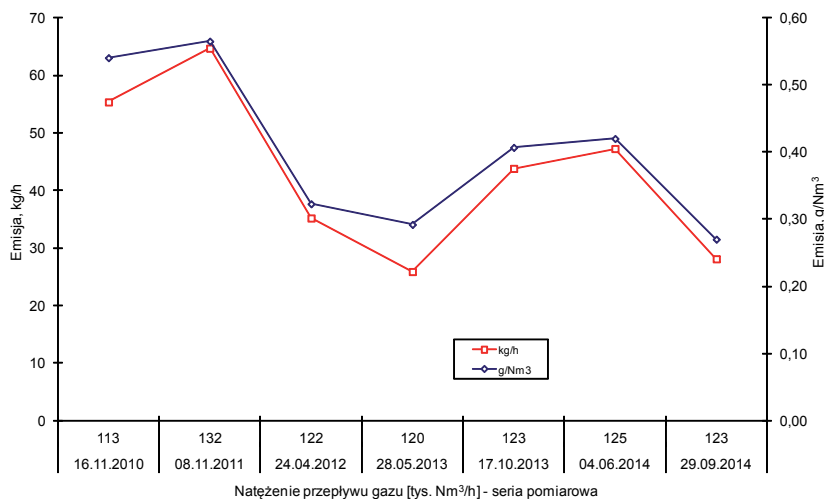
Badania pozwoliły optymalnie wykorzystywać możliwości kinetyczne aparatu kontaktowego. Całkowita przemiana SO₂ do SO₃ wynosiła 99,8%. Należy pamiętać, że wpływ na pracę aparatu kontaktowego miała niestabilność parametrów pracy instalacji spowodowana niestabilnością strumienia gazu. Możliwości kinetyczne aparatu kontaktowego były wykorzystane optymalnie. Aparat kontaktowy nie stanowił ograniczeń w przebiegu procesu.

Rezerwy ciepła na podgrzanie gazu procesowego oraz na 2^o kontaktowania po zoptymalizowaniu parametrów pracy aparatu kontaktowego były wystarczające do autotermicznego przebiegu procesu. Wahwały się od 0,285 do 2,079 MW. Średnia nadwyżka ciepła wynosiła 1,212 MW – tabela 12. Brak autotermiczności powoduje wzrost kosztów produkcji kwasu oraz zaburzenia parametrów pracy instalacji i w konsekwencji wzrost emisji SO_x do atmosfery.

Rezerwy cieplne na podgrzanie gazu procesowego i gazu kierowanego na 2^o kontaktowania były wystarczające do autotermicznego przebiegu procesu.

Analiza krzywych na rysunku 7 uzasadnia konieczność prowadzenia optymalizacji przebiegu procesu utleniania SO_2 . Początkowo emisja ditlenku siarki była wysoka i wynosiła od około 55 do 65 kg/h. Po zoptymalizowaniu procesu zdecydowanie spadła nawet do około 25 kg/h, by z biegiem trwania cyklu stabilizować się na poziomie około 40 kg SO_2 /h (około 330 ton SO_2 /r.). Analizując ten parametr należy pamiętać, że wydajność procesu utleniania SO_2 zależy od obciążenia aparatu kontaktowego gazowym SO_2 , właściwości katalizatora wanadowego i parametrów temperaturowych pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego oraz możliwości ich utrzymania (sprawność węzła wymiany ciepła). Ze wzrostem obciążenia, emisja wzrasta.

Przy średnich parametrach pracy fabryki kwasu siarkowego w ocenianym cyklu produkcyjnym i uzyskiwanej wydajności po zoptymalizowaniu parametrów pracy aparatu kontaktowego średnia emisja SO_2 do atmosfery w całym cyklu wynosiła 26,39 kg/h (0,24 g/Nm³; 208,97 tony/r.), średnia emisja SO_3 wynosiła około 0,0963 kg/h (0,0009 g/Nm³; 0,7626 tony/r.), natomiast średnia emisja H_2SO_4 wynosiła 0,1180 kg/h (0,11 g/Nm³; 0,9341 tony/r.) – rysunek 7.



Rysunek 7. Zależność emisji SO_2 od czasu pracy instalacji

Wielkość emisji SO_2 była niska i odpowiadała uzyskiwanej wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego przy stosowanych parametrach. Rezerwy cieplne na podgrzanie gazu były wystarczające do pełnej autotermiczności procesu.

Emisja związków siarki ma bardzo istotne znaczenie dla środowiska. Wpływa na zmianę równowagi kwasowo-zasadowej, powodując wzrost mobilności glebowej większości zanieczyszczeń metalicznych emitowanych doglebowo i będących w glebie. Panowanie nad tym mechanizmem daje gwarancję ich stabilizowania w glebie i gwarancję bezpieczeństwa uprawianej żywności.

W wyniku prowadzonych badań udało się optymalizować parametry pracy aparatu kontaktowego, co pozwoliło wykorzystać maksymalnie możliwości kinetyczne wszystkich półek kontaktowych. Uzyskiwana wydajność była zbliżona do równowagowej i zgodna z projektową. Pozwalało to stabilizować emisję SO_2 na niskim poziomie.

Absorpcja SO_3 w wieżach absorpcyjnych WA I i WA II była bardzo wysoka, bliska teoretycznej. Wynosiła 99,99% i była zgodna z projektowymi dla obu wież, a emisji SO_3 była mała.

Wszystkie wymienniki ciepła były szczelne. Pozwalało to utrzymywać rezerwy cieplne na podgrzanie gazu procesowego i gazu kierowanego na 2^o kontaktowania na poziomie wystarczającym do zapewnienia autotermicznego przebiegu procesu i gwarantowało minimalną emisję SO_x do atmosfery.

Optymalizacja parametrów w cyklu produkcyjnym była możliwa, ponieważ żaden z węzłów/aparatów nie stanowił ograniczeń technologicznych w przebiegu procesu produkcyjnego.

5. STAN ŚRODOWISKA WOKÓŁ HUTY MIEDZI GŁOGÓW

W hucie stosowane są obecnie nowoczesne technologie produkcji i techniki ograniczające wielkość emisji szkodliwych związków. Niezależnie od realizowanych przedsięwzięć proekologicznych obszar objęty oddziaływaniem Huty Miedzi GŁOGÓW jest nadal uznawany za obszar ekologicznie zagrożony. Badania różnych ośrodków naukowych potwierdzają radykalną poprawie stanu środowiska w wyniku zastosowania zmodernizowanych technologii produkcji miedzi oraz wprowadzenia skutecznych instalacji oczyszczania gazu od zanieczyszczeń i hermetyzacji wszystkich ubocznych procesów związanych z wytopem miedzi. Radykalnie ograniczona została emisja toksycznych gazów i pyłów metalonośnych. Na skutek ograniczenia emisji pyłowej i gazowej znacznie zmalał stopień zanieczyszczenia pól rolnych miedzią i ołowiem,

a obecność w pyłe cynku, kadmu i arsenu nie ma tak istotnego wpływu na zanieczyszczenie upraw [2, 3]. Dzięki zdecydowanemu ograniczeniu emisji SO_2 do atmosfery – między innymi na skutek prowadzonej optymalizacji parametrów przebiegu procesów – wyraźnie zmniejszył się stopień zakwaszenia gleb [4].

Badania prowadzone w latach 2000–2012 wykazały, że poziom metali ciężkich i arsenu w analizowanych glebach był zróżnicowany w zależności od usytuowania w stosunku do emitorów zanieczyszczeń i dominujących w tym obszarze wiatrów. Badania wykazały, że zawartość miedzi w glebach objętych oddziaływaniem huty jest wyższa niż pozostałych pierwiastków (Pb, Zn, Cd, As) i niekiedy przekracza dopuszczalną normę ($> 150 \text{ mg/kg s.m.}$) na terenie byłej strefy ochronnej, a także na pograniczu tej strefy [5]. Wynika to z charakteru produkcji. Zawartość ołowiu, cynku, kadmu i arsenu w analizowanych glebach mieściła się w granicach normy. Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości metali ciężkich i arsenu w kontrolowanych glebach między poszczególnymi latami badań. Wskazuje to, że obecny poziom emisji pyłowej z Huty i zawartych w niej metali ciężkich oraz arsenu nie ma wpływu na zmianę zawartości tych pierwiastków w warstwie ornej gleb. Emisja gazowa może mieć natomiast wpływ na zmianę odczynu gleb w tym rejonie.

W efekcie podejmowanych działań proekologicznych i poprawy stanu agrocenoz bezpośrednio sąsiadujących z Hutą w 2005 roku Minister Środowiska podjął decyzję o całkowitej likwidacji strefy ochronnej wokół zakładu.

Stabilizacji metali ciężkich w glebie można dokonywać różnymi metodami. Poznanie ilościowo – jakościowego poziomu zawartości metali ciężkich i arsenu w badanych glebach oraz podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych gleb stanowiło podstawę do opracowania skutecznej metody ich rekultywacji [6]. Na dużych obszarach najbardziej rozpowszechnioną metodą jest chemiczna stabilizacja zanieczyszczeń w wyniku czego można w znacznym stopniu ograniczyć pobieranie przez rośliny pierwiastków śladowych z gleby. Nie dotyczy to zanieczyszczeń pyłowych osiadających na częściach nadziemnych roślin. Metoda stabilizacji chemicznej polega na przesuwaniu równowagi kwasowo – zasadowej gleby w kierunku alkalicznym, w wyniku czego metale ciężkie tworzą trudno rozpuszczalne wodorotlenki.

Odczyn gleb ulega jednak zmianom w następstwie między innymi emisji związków siarki (np. intensyfikacji produkcji metalu, czy występowania stanów awaryjnych). Intensywnie uprawiana gleba wykazuje także tendencję do powolnego wzrostu zakwaszenia – szczególnie w przypadku gleb o mniejszej zawartości próchnicy i części spławialnych. W związku z powyższym niezwykle ważne jest stabilizowanie pH tych gleb poprzez systematyczne ich wapnowanie. Nawet nieznaczny wzrost kwasowości gleby zwiększa ryzyko uruchomienia się

metali ciężkich i arsenu z kompleksu sorpcyjnego, co może stać się przyczyną niepotrzebnego zanieczyszczenia roślin, a także może doprowadzić do spadku plonu.

Efektem wieloletnich badań terenów objętych oddziaływaniem huty prowadzonych przez Instytut Ochrony Roślin – PIB opracowano zalecenia agrotechniczne pozwalające stabilizować chemicznie metale ciężkie i arsen za pomocą związków wapnia dozowanych w odpowiednich dawkach na 1 ha gruntu. Wyliczono dawkę stabilizatora chemicznego ograniczającą mobilność oraz fitoprzyswajalność Cu, Pb, Zn, Cd oraz As w tych glebach. Stosowanie tej dawki przez użytkowników lokalnych gruntów rolnych zmniejszy pobór wymienionych pierwiastków z kompleksu sorpcyjnego gleb przez system korzeniowy roślin uprawnych, zwiększając tym samym bezpieczeństwo uprawy tych roślin na zanieczyszczonych glebach.

Warunkiem skuteczności działań zmierzających do ograniczenia mobilności metali ciężkich i arsenu w badanych glebach za pomocą opisanego zabiegu agrotechnicznego jest systematyczna kontrola pH gleb oraz określenie form występowania badanych pierwiastków w fazie stałej gleby. Systematyczne zakwaszanie gleb i podana dawka stabilizatora chemicznego musi być korygowana w oparciu o badania pH gleby i zawartość w niej form dostępnych dla roślin. Oznacza to trudności w jej skutecznym stosowaniu.

Właściwym kierunkiem poprawy stanu środowiska jest solidyfikacja metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą związków posiadających grupy funkcyjne zdolne do ich trwałego wiązania w glebie [7-9]. Dotychczasowe badania prowadzone w Instytucie Ochrony Roślin – PIB wykazały bardzo wysoką skuteczność tej metody do trwałego wiązania MC i As, szczególnie wysoką we frakcjach dostępnych dla roślin. Opracowano metodę modyfikowania powierzchni różnych matryc mogących przyłączyć grupy funkcyjne czynne, zdolne do wiązania MC i As. Efektem badań było opracowanie unikalnej metody solidyfikacji MC i As w glebie za pomocą hybrydowych nanozwiązków [10-13]. Metoda jest przeznaczona do ochrony roślin przy zapewnieniu bezpieczeństwa żywności, w tym dla obszarów objętych oddziaływaniem przemysłu – specyficzne warunki uprawy.

LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań.
2. Grzesiak, P. (2004) Rozwój produkcji kwasu siarkowego w Polsce. Kwas siarkowy. T. 3. IOR-PIB Poznań.
3. Rosada J., Grzesiak J., Schroeder G. (2005) Zagospodarowanie terenów

- rolniczych objętych oddziaływaniem hutnictwa metali nieżelaznych. W: „*Chemiczne aspekty badań środowiska*”. (G. Schroeder red.), UAM Poznań, Tom 3.
4. Rosada J., (2005) Concentration of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) and arsenic (As) in soils and plants in agricultural areas threatened by emissions from non-ferrous metallurgy. *Pol. J. Chem. Technol.* 7 (2), 50-57.
 5. Spychalski W., Rosada J., (2005) Zinc in Soils from the Emission Zone of the „Głogów” Copper Smelter and their Speciation by Sequential Extraction. W: “Development in Production and Use of New Agrochemicals” (H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski Red.) *Chemistry for Agriculture*, Vol. 6, 484.
 6. Rosada J., Grzesiak P. (2012) The possibility of agricultural use of soil affected by industrial processes (211-226). *Reclamation and revitalization of demoted areas.* (Red. Malina G.) Poznań 2012.
 7. Grzesiak P., Łukaszyk J., Gabała E., Kurczewska J., Schroeder G. (2016) The influence of silica functionalized with silanes on migration of heavy metals in soil. *Pol. J. Chem. Techn.* 18, 1, 51–57.
 8. Kurczewska J., Grzesiak P., Łukaszyk J., Gabała E., Schroeder G. (2015) High decrease in soil metal bioavailability by metal immobilization with halloysite clay. *Environ Chem Lett.* 13, 319-325, 2015 DOI 10.1007/s10311-015-0504-8.
 9. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G., Kurczewska J. (2014) Zastosowanie funkcjonalizowanej krzemionki do immobilizacji metali ciężkich w glebach z obszarów przemysłowych. *Przem. Chem.* 93, 7, 1181-1184.
 10. Łukaszyk J., Grzesiak P., Kurczewska J., Schroeder G. (2014) Rekultywacja i remediacja gleb objętych oddziaływaniem przemysłu (103-124). W *Środowisko i Przemysł*. Tom 5. (Schroeder G. Grzesiak P. Red.), *Cursiva Poznań*, 284 ss., ISBN 978-83-62108-32-9.
 11. Grzesiak P., Łukaszyk J., Schroeder G., Kurczewska J. (2013) Remediation of heavy metals from soil using quartz sand functionalized with organic amino silanes. *Pol. J. Chem. Techn.* 15, 4, 116-120.
 12. Grzesiak P. Łukaszyk J., Kurczewska J., Schroeder G. (2013) Nowe technologie rekultywacji gleb w rolnictwie (113-122). W *Środowisko i Przemysł*. Tom 4. (Schroeder G. Grzesiak P. Red.), *Cursiva Poznań*, 284 ss., ISBN 978-83-62108-28-2.
 13. Grzesiak P. Łukaszyk J., Kurczewska J., Schroeder G. (2013) Wpływ trwałego wiązania metali ciężkich i arsenu w środowisku glebowym

PIOTR GRZESIAK, TADEUSZ HŁYŃ, JOANNA ŁUKASZYK, GRZEGORZ SCHROEDER

na bezpieczeństwo żywności. Chemistry for Agriculture, Karpacz 01-04.12.2013.

Rozdział 13

WYBRANE FITOHORMONY JAKO SUBSTANCJE AKTYWNE W PRZEMYSŁE KOSMETYCZNYM I FARMACEUTYCZNYM

Alicja Kapuścińska, Izabela Nowak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b,
61-614 Poznań

WSTĘP

W ostatnich czasach odnotować można rosnące zainteresowanie wykorzystaniem naturalnych substancji pielęgnacyjnych oraz leczniczych w komercyjnych preparatach kosmetycznych i farmaceutycznych. Substancje roślinne o określonej aktywności biologicznej umożliwiają obniżenie stężenia lub całkowitą substytucję stosowanych dotychczas substancji syntetycznych. Związki te mogą także wykazywać synergizm działania z określoną substancją chemiczną, dlatego mogą być wykorzystane w celu intensyfikacji jej działania. Nowością na rynku farmaceutycznym oraz kosmetycznym są fitohormony, będące związkami pochodzenia roślinnego. Związki te regulują wzrost i rozwój roślin. Niektóre fitohormony wykazują interesującą aktywność biologiczną na organizm ludzki, dzięki czemu są potencjalnymi kosmetycznymi oraz leczniczymi substancjami aktywnymi przyszłości.

DEFINICJA I KLASYFIKACJA FITOHORMONÓW

Fitohormony, zwane także hormonami roślinnymi definiuje się jako związki organiczne, które regulują procesy wzrostu i rozwoju roślin. Hormony roślinne wykazują aktywność biologiczną już w niewielkich stężeniach rzędu 10^{-6} mol L⁻¹ bądź mniejszych. Substancje te nie muszą wykazywać działania poza miejscem

ich wytwarzania, a miejsce wytwarzania może być jednocześnie miejscem reakcji [1]. Należy podkreślić, że każdy hormon roślinny jest regulatorem wzrostu, natomiast nie każdy regulator pełni funkcję hormonu roślinnego. Regulatory, które nie spełniają kryteriów fitohormonów nazywane są substancjami wzrostowymi roślin. W przeciwieństwie do hormonów roślinnych, substancje te mają zwykle działanie ogólnoustrojowe i wywołują w tkankach roślinnych efekt fizjologiczny w stężeniach przekraczających 10^{-4} mol L⁻¹ [2].

Wśród fitohormonów wymienia się takie grupy związków, jak: auksyny, cytokininy, gibereliny, brasinosteroidy, etylen, kwas abscysynowy, a także strigolaktyny, poliaminy, kwas salicylowy oraz jasmonidy. Hormony roślinne determinują rozwój rośliny: kontrolują wzrost liści i łodyg oraz proces rozwoju i dojrzewania owoców. Ponadto związki te regulują ekspresję genów oraz podziały komórkowe [3]. Pojęcie „fitohormony” jest często błędnie mylone z pojęciem „fitoestrogeny”. Należy unikać zamiennego stosowania wymienionych pojęć, bowiem fitoestrogeny są to związki niesteroidowe pochodzenia roślinnego, które pełnią w roślinach zupełnie inne funkcje, aniżeli fitohormony. Fitoestrogeny mają bowiem działanie grzybobójcze, antyutleniające, budulcowe, sygnalizujące stres, ponadto chronią roślinę przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego. Nazwa fitoestrogenów wynika ze strukturalnego podobieństwa do ludzkiego hormonu płciowego – 1,7- β -estradiolu [4].

WYKORZYSTANIE WYBRANYCH FITOHORMONÓW W PRZEMYSŁE FARMACEUTYCZNYM ORAZ KOSMETYCZNYM

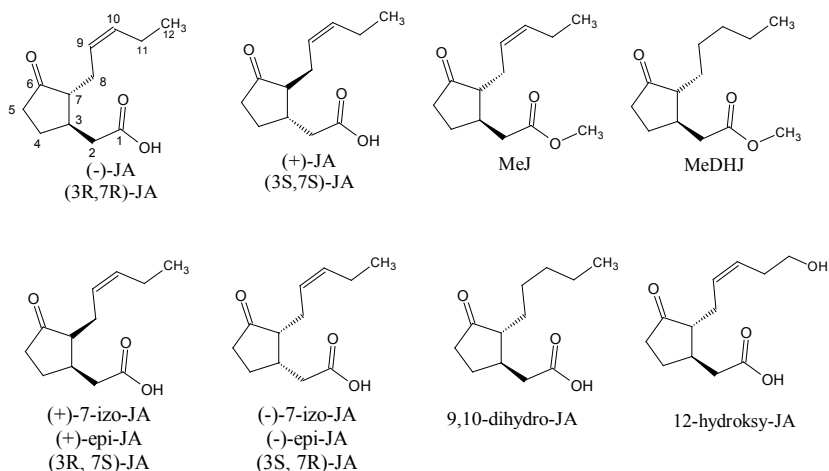
W celu nadania produktowi kosmetycznemu pożądanego działania pielęgnacyjnego, do podłoża preparatu dodaje się substancje o ukierunkowanej aktywności biologicznej. Substancje te nazywane są składnikami aktywnymi i wykazują określone działanie fizyczne, chemiczne lub biochemiczne na fizjologię oraz/lub funkcje i działanie skóry [5].

Nowym zagadnieniem na rynku kosmetycznym oraz farmaceutycznym są fitohormony, nazywane także substancjami aktywnymi przyszłości. Ze względu na naturalne pochodzenie oraz różnorodność aktywności biologicznej, hormony roślinne mogą zastąpić syntetyczne komponenty produktów pielęgnacyjnych. Do fitohormonów wykazujących najbardziej interesujące działanie pielęgnacyjne zalicza się jasmonidy oraz cytokininy.

JASMONIDY – KWAS JASMONOWY I JEGO POCHODNE

Przykładem fitohormonów stosowanych w kosmetyce są jasmonidy, czyli kwas jasmonowy (ang. *jasmonic acid*, JA) i jego pochodne. Do jasmonidów

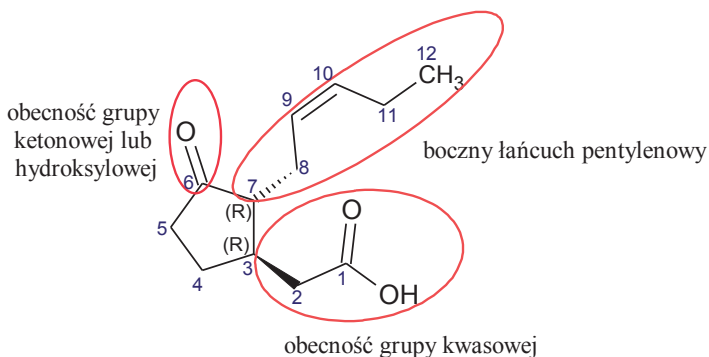
zaliczane są między innymi jasmonian metylu (ang. *methyl jasmonate*, MeJ), dihydrojasmonian metylu (ang. *methyl dihydrojasmonate*, MeDHJ), kwas 9,10 – dihydrojasmonowy (9,10-dihydro-JA) oraz kwas 12 – hydroksyjasmonowy (12-hydroksy-JA) (Rys. 1) [6]. Biosynteza kwasu jasmonowego ma miejsce w błonie komórkowej roślin w wieloetapowym procesie, który rozpoczyna się od reakcji utleniania kwasu α -linolenowego z udziałem 13-lipooksygenazy. Jasmonidy są analogami strukturalnymi kwasu cyklopentanooctowego, a kwas jasmonowy zgodnie z nomenklaturą genewską określa się jako kwas 3-tleno-2-(2-cis-pentenył)-cyklopentanooctowy. Związki jasmonowe wykazują aktywność optyczną. Częsteczką kwasu jasmonowego zawiera dwa centra chiralne ulokowane na trzecim oraz siódmym atomie węgla. Każde centrum chiralne może mieć konfigurację absolutną R lub S, co generuje cztery możliwe stereoisomery: (+)-7-*izo*-JA (3R, 7S) oraz (-)-7-*izo*-JA (3S, 7R) bądź też (-)-JA (3R, 7R) oraz (+)-JA (3S, 7S) (Rys. 2) [6,7]. Forma (-) kwasu jasmonowego jest łatwo epimeryzowana do formy (+), która charakteryzuje się wyraźnie mniejszą aktywnością biologiczną [8].



Rysunek 1. Wzory strukturalne kwasu jasmonowego, jasmonianu metylu oraz dihydrojasmonianu metylu.

Kwas (+)-7-*izo*-jasmonowy o konfiguracji (3R, 7S) oraz kwas (-)-7-*izo*-jasmonowy o konfiguracji (3S, 7R) mają łańcuchy boczne w położeniu *cis* i stanowią parę izomerów lustrzanych. Ze względów stereochemicznych są

one mniej trwałe aniżeli ich odpowiedniki z łańcuchem bocznym w położeniu *trans* (enancjomery 3S, 7S oraz 3R, 7R), dlatego też konformery *trans* wykazują większą aktywność biologiczną i występują w przyrodzie częściej, niż konformery *cis* [8]. Ponadto, obserwuje się zjawisko tautomerii keto-enolowej, w wyniku której związki *cis* przekształcają się w związki *trans*. O aktywności biologicznej jasmonidów decyduje również obecność grupy ketonowej bądź hydroksylowej przy szóstym atomie węgla oraz obecność grupy kwasowej lub jej modyfikacji (pochodnej) przy 3 atomie węgla [6] (Rys. 2).



Rysunek 2. Właściwości strukturalne jasmonidów warunkujące ich aktywność biologiczną.

ROLA JASMONIDÓW W ORGANIZMIE ROŚLINNYM

Dotychczas jasmonidy zostały wykryte w ponad 160 gatunkach roślin, w różnych ich częściach: w kwiatach, pyłku kwiatowym, nasionach, owocach, bulwach, korzeniach oraz łodygach. Zawartość kwasu jasmonowego oraz jego pochodnych w materiale roślinnym mieści się w granicach od 10 ng do 3 µg na 1 gram suchej masy surowca i jest zależna w głównej mierze od wieku i gatunku rośliny [8]. Jasmonidy biorą udział w odpowiedzi roślin na uszkodzenia mechaniczne oraz działanie innych czynników zewnętrznych [9]. W dojrzałych, zdrowych liściach rośliny kwas jasmonowy występuje w niewielkim stężeniu. Dopiero pod wpływem działania stresu biotycznego lub abiotycznego, np. w wyniku urazu mechanicznego czy ataku pasożyta, informacja o zagrożeniu jest przekazywana do plastydów, na skutek czego obserwuje się natychmiastową, wzmożoną syntezę kwasu jasmonowego i jego pochodnych w liściach [10]. Jasmonidy wykazują działanie synergistyczne z wybranymi fitohormonami

w odpowiedzi tkanek roślinnych na różne rodzaje stresu (Tabela 1). Schmidt i in. [11] przeprowadzili badanie wpływu stresu roślinnego wywoływanego czynnikami egzogennymi na stężenie kwasu jasmonowego w tkankach. Zaobserwowano znaczny wzrost stężenia kwasu jasmonowego w liściach pszenicy na skutek 24-godzinnej działalności egzogennej czynnika stresowego, którym był 1M roztwór sorbitolu.

Tabela 1. Różne rodzaje stresu roślinnego, w których ekspresja wybranych genów odbywa się za pośrednictwem jasmonidów.

Proces	Cząsteczka sygnałowa	Literatura (przykłady)
Atak patogenów	jasmonidy, kwas salicylowy	Epple P et al., 1995 [12]
Infekcje grzybicze	jasmonidy, etylen	Ellard-Ivey M and Douglas CJ, 1996 [13]
Stres osmotyczny	jasmonidy, kwas abscysynowy	Lehmann J et al., 1995 [14]
Stres solny	jasmonidy, kwas abscysynowy, etylen	Xu YI et al., 1994 [15]
Stres wywołany obecnością jonów kadmu	jasmonian metylu	Maksymiek W and Krupa Z, 2002 [16] Chen J et al., 2014 [17]
Stres wywołany obecnością jonów miedzi	jasmonian metylu	Poonam S et al., 2013 [18]
Stres wywołany wysoką temperaturą	jasmonian metylu	Gonzalez-Aguilar GA et al. 2000 [19]
Stres wywołany niską temperaturą	jasmonian metylu	Gonzalez-Aguilar GA et al., 2000 [19]
Stres wywołany dotykaniem	jasmonidy	Abel S et al., 1996 [20]
Stres wywołany zranieniem	Jasmonidy, kwas abscysynowy, etylen, systemina	Pena-Cortes H et al., 1995 [21]

Kwas jasmonowy oraz jasmonian metylu stymulują dojrzewanie owoców, starzenie i opadanie liści, hamują natomiast procesy związane ze wzrostem

roślin. Jasmonidy mogą wykazywać synergizm lub antagonizm aktywności biologicznej z innymi regulatorami wzrostu roślin [22]. Przykładowo kwas jasmonowy i gibereliny działają synergistycznie w stymulowaniu kiełkowania nasion *Malus Domestica* (jabłoń domowa), natomiast w połączeniu z kwasem abscysynowym wykazują synergizm w stymulowaniu wzrostu rośliny, a antagonizm w stymulowaniu kiełkowania nasion (JA stymuluje, kwas abscysynowy hamuje) [1].

W organizmie roślinnym zidentyfikowano jasmonidy zarówno w wolnej formie, jak i w formie koniugatów z glukozą i gencjobiozą (β -D-glukopiranozylo-(1-6)-D-glukoza, tj. izomer celobiozy), jak również z różnymi aminokwasami. Koniugat kwasu jasmonowego i tryptofanu został oznaczony w tkankach rzodkiewnika pospolitego *Arabidopsis thaliana* [23]. Ponadto, koniugaty kwasu jasmonowego i tyrozyny oraz fenyloalaniny zostały wyizolowane z kwiatów bobu (*Vicia faba L.*). Zaobserwowano, że koniugat JA i fenyloalaniny stymuluje syntezę fitoaleksyny – flawonoidu wytwarzanego w dużej ilości w roślinie w reakcji na atak patogenów (bakterii i grzybów). Związek ten wykazał się największą aktywnością biologiczną spośród innych koniugatów występujących w tkankach ryżu siewnego (*Oriza sativa*) [24]. Wyniki przeprowadzonych badań [25] dowiodły, że mechaniczne uszkodzenie liści ziemniaka (*Solanum tuberosum L.*) spowodowało wzrost stężenia koniugatów w zranionej tkance. Zaobserwowano także wzmożoną syntezę oraz akumulację koniugatów kwasu jasmonowego oraz waliny, leucyny i izoleucyny w tkankach jęczmienia zwyczajnego (*Hordeum vulgare L.*) w odpowiedzi na poddanie rośliny stresowi osmotycznemu. W nawiązaniu do Tamogami i in. [26], połączenia kwasu jasmonowego z aminokwasami, takimi jak izoleucyna, leucyna, walina, tyrozyna, alanina i fenyloalanina, mogą odgrywać istotną rolę w szlaku transdukcji sygnału w tak zwanej „odpowiedzi jasmonowej”. Przykładem takiej reakcji jest emisja lotnych substancji, biorących udział w aktywacji układów obronnych roślin rosnących w pobliżu. Reakcja sprzęgania JA i aminokwasów zachodzi przy pierwszym atomie węgla jasmonidów i ma charakter dwuetapowej reakcji enzymatycznej użyciem jonów magnezu i adenozyno-5'-trifosforanu (ang. *adenosine triphosphate*, ATP) [23]. Koniugaty kwasu jasmonowego i L-aminokwasów charakteryzują się wysoką aktywnością biologiczną, podczas gdy koniugaty z D-aminokwasami nie wykazują aktywności biologicznej [27]. Cząsteczka kwasu jasmonowego może również ulegać modyfikacji na skutek reakcji estryfikacji z glukozą i gencjobiozą, wskutek czego otrzymuje się następujące produkty: JA-1- β -glukoza i JA-1- β -gencjobioza. Modyfikacja ta ma na celu zmniejszenie aktywności kwasu jasmonowego i przyczynia się do obniżenia stężenia jasmonidów w tkankach roślinnych [28].

ZASTOSOWANIE JASMONIDÓW W PRZEMYSŁE KOSMETYCZNYM

Kosmetyczne działanie jasmonidów nie zostało jeszcze całkowicie poznane. Dotychczas stwierdzono, że związki te łagodzą podrażnienia skóry [29] oraz stymulują złuszczenie i odnowę naskórka [30]. Ponadto, jasmonidy wykazują zdolność regulowania aktywności gruczołów łojowych skóry [31].

Firma L'Oreal opatentowała nową pochodną kwasu jasmonowego - kwas tetrahydrojasmonowy (nazwa handlowa LR2412) oraz jego sól sodową. Związek ten znalazł zastosowanie między innymi w kosmetykach pielęgnacyjnych marki Lancome (Visionnaire Advanced Skin Corrector) oraz Vichy (Idealia Serum). LR2412 wykazuje działanie przeciw starzeniu się skóry, bowiem stymuluje syntezę enzymów biorących udział w produkcji kwasu hialuronowego (tzw. syntaz hialuronowych) [32]. Efektywność działania przeciwstarzeniowego cząsteczki LR2412 została udowodniona za pomocą badań *in vitro* na wycinkach ludzkiej skóry, pozyskanych z operacji plastycznych powłok brzusznych. Stwierdzono, że cząsteczka kwasu tetrahydrojasmonowego ma zdolność przenikania naskórka oraz penetracji wierzchnich warstw skóry właściwej. Przeprowadzono także ocenę zdolności LR2412 do złuszczenia naskórka z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej oraz promieniowania rentgenowskiego. Do badań użyto modelu zrekonstruowanej skóry ludzkiej Episkin™. Stwierdzono wzrost złuszczenia naskórka oraz poprawę jego właściwości mechanicznych jako efekt stosowania preparatu zawierającego kwas tetrahydrojasmonowy [32,33]. Wyniki badań zaprezentowane przez Bouloc i in. dowodzą, że kwas tetrahydrojasmonowy w połączeniu z retinolem dają dobre efekty w terapii oznak fotostarzenia [34]. Stwierdzono także, że kompozycja zawierająca 0,2% wag. retinolu oraz 2% wag. LR2412 jest lepiej tolerowana przez skórę pacjentów w porównaniu z preparatem zawierającym 0,025% wag. tretynoiny [35]. Zbadano także skuteczność działania kompleksu LR2412-Cx (Visionnaire, Lancome, L'Oreal USA), zawierającego w swoim składzie m.in. sól sodową kwasu tetrahydrojasmonowego oraz hialuronian sodu. Badania przeprowadzone na grupie probantów cechujących się występowaniem widocznych oznak fotostarzenia skóry dowiodły, że stosowanie LR2412-Cx pozytywnie wpłynęło na stan i wygląd skóry. Stwierdzono redukcję zmarszczek, przebarwień oraz zwięzienie porów skóry [36].

Pochodne jasmonidów znalazły także zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym. Jasmonian metylu jest jednym z głównych składników olejku pozyskiwanego z kwiatów jaśminu, bowiem stanowi 2-3% jego składu [37]. Jeden, średniej wielkości kwiat jaśminu zawiera około 10^{-4} gramów olejku eterycznego. Aby otrzymać 1 gram olejku, należy zebrać dziesięć tysięcy kwiatów. Ten fakt przyczynia się do wysokiej ceny olejku jaśminowego

[38]. Uważa się, że o zapachu olejku jaśminowego decyduje w dużej mierze (1R,2S)-(+)-Z-metylo-*epi*-jasmonian o silnym zapachu jaśminu i progu wyczuwalności już od 3 ppb (ang. parts per bilion, cząstki na 1 miliard) [39]. Ekstrakt z kwiatów jaśminu wykazuje działanie łagodzące oraz antyseptyczne [40]. Ekstraktowi z kwiatów *Jasminum sambac* L. przypisuje się także działanie przeciwbakteryjne. Olejek jaśminowy wykazał skuteczność w redukcji liczby komórek *Escherichia coli* (szczep MTCC-443), prawdopodobnie w wyniku inhibicji syntezy błon komórkowych tej bakterii [41]. Ponadto uważa się, że *cis*-jasmonidy zwiększają zdolność koncentracji i sprawność umysłu, dzięki czemu są stosowane w aromaterapii [42].

ZASTOSOWANIE JASMONIDÓW W PRZEMYSŁE FARMACEUTYCZNYM

Kwas jasmonowy i jego pochodne znalazły zastosowanie również w przemyśle farmaceutycznym. Jasmonidom przypisuje się działanie przeciwnowotworowe (Tabela 2). Udowodniono, że związki te mają zdolność hamowania proliferacji oraz indukowania apoptozy komórek nowotworowych takich jednostek chorobowych, jak neuroblastoma, leukemia, czerniak oraz nowotwór płuc, piersi oraz prostaty [43,44]. Uważa się, że jasmonian metylu wykazuje największą spośród wszystkich jasmonidów, skuteczność w terapii nowotworów [45]. Przeprowadzone badania *in vivo* oraz *in vitro* wykazały dużą skuteczność terapii antynowotworowej łączącej aplikację jasmonianu metylu z powszechnie stosowanymi chemioterapeutykami (adriamycyna (doksorubicyna), cisplatyna, taksol) [44]. Wyniki badań przeprowadzonych przez Yeruva i in. [46] dowodzą skuteczności działania jasmonianu metylu na skutek inhibicji wzrostu linii komórkowych nowotworu piersi (MDA-MB-435 oraz MCF-7). Inna pochodna kwasu jasmonowego, dihydrojasmonian metylu, również znalazła zastosowanie w terapii nowotworów prostaty, piersi a także czerniaka oraz leukemii. Udowodniono, że MeDHJ był w stanie hamować angiogenezę tkanek nowotworowych, a tym samym opóźnić progresję choroby przerzutowej [47].

Tabela 2. Aktywność przeciwnowotworowa wybranych jasmonidów oraz ich kombinacji z lekami o synergicznym działaniu.

Substancja aktywna	Aktywność przeciwnowotworowa	Literatura (przykłady)
MeJ + peptyd Smac (SmacN7) MeDHJ	nowotwór prostaty	Guosong J et al., 2011 [48] Lopes, 2013 [47]
MeJ + PI3K/regulacja aktywności Kinazy Akt¹	sarcoma	Elia U and Flescher E, 2008 [49]
MeJ, bromo- i chloropochodne MeJ, MeDHJ	czerniak	Reischer D et al., 2009 [50] Lopes, 2013 [47]
JA, MeJ	chłoniak	Fingrut O et al., 2005 [51]
MeJ	neuroblastoma	Tong QS et al., 2008 [52]
JA, MeJ	leukemia limfoblastyczna	Rotem R et al., 2005 [44] Fingrut O and Flesher E, 2002
Adriamycyna + MeJ Cisplatyna + MeJ MeDHJ	leukemia	Heyfets and Flescher, 2007 [53] Lopes, 2013 [47]
MeJ	nowotwór szyjki macicy	Milrot E et al., 2012 [54] Kniazhanski T et al., 2008 [55]
MeJ + BCNU (1,3-bis(2-chloroetylo)-1-nitrozomocznik)	nowotwór trzustki	Heyfets and Flescher, 2007 [53]

Jasmonidy wykazują także działanie przeciwzapalne. Przeprowadzono badania *in vivo*, które dowodzą, że aktywność przeciwzapalna MeJ pozyskanego z alg – smuklicy brodawkowatej *Gracilaria verrucosa* jest porównywalna, bądź większa, niż aktywność pochodnych prostaglandyny [56]. Ponadto, w efekcie modyfikacji atomu węgla α jasmonianu metylu za pomocą atomów chloru lub bromu otrzymano związki charakteryzujące się większą skutecznością działania w porównaniu do naturalnie występujących prostaglandyn. Stwierdzono jednak,

¹ Serynowo-treoninowa kinaza białkowa Akt, będąca głównym przekaznikiem sygnału w szlaku 3-kinazy fosfatydyloinozytolu (PI3K)

że chlorowe pochodne są wykazują większe bezpieczeństwo w stosowaniu w porównaniu z bromopochodnymi tego fitohormonu [56,57].

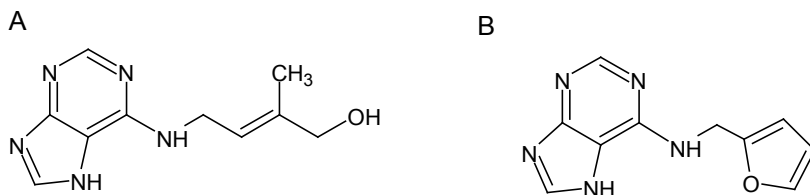
Badania nad aktywnością biologiczną jasmonidów wykazały, że związki te mają również działanie przeciw pasożytnicze. Badania *in vitro*, przeprowadzone przez Gold i in. [58] udowodniły skuteczność działania jasmonidów w zwalczaniu dwóch ludzkich pasożytów: przywry *Schistosoma mansoni* wywołującej schizostomozę, oraz pierwotniaka – zarodźca sierpowego *Plasmodium falciparum*, wywołującego malarię [59,60]. Wspomniane drobnoustroje pasożytują w krwi człowieka, należało więc dokonać oceny cytotoksyczności jasmonidów względem erytrocytów. W oparciu o wyniki badań nie stwierdzono uszkodzenia krwinek czerwonych w efekcie aplikacji jasmonidów. Vilela i in. [61] przeprowadzili także badania, które dowodzą o skuteczności działania przeciw pasożytniczego jasmonianu metylu na komórki *Trichomonas vaginalis*, powodującej rzesistkowicę pochwową.

TOKSYCZNOŚĆ JASMONIDÓW

Każda substancja aktywna powinna zostać poddana szczegółowym badaniom toksykologicznym przed wprowadzeniem jej na rynek farmaceutyczny bądź kosmetyczny. Przeprowadzone badania dowodzą, że jasmonidy wykazują działanie cytotoksyczne względem komórek nowotworowych, natomiast nie powodują uszkodzenia zdrowych komórek [62]. Cytotoksyczność kwasu jasmonowego i jego pochodnych porównuje się do tej wykazywanej przez salicylan sodu – roślinny hormon stresu, wykazujący cytotoksyczność względem nowotworowych komórek ssaków. Oceniono, że kwas jasmonowy wykazał 90% cytotoksyczność w stężeniu 3 mM, natomiast jasmonian metylu – w stężeniu 0.5 mM względem komórek MOLT-4 (komórki ostrej leukemii limfoblastycznej) [62]. W nawiązaniu do wyników badań, dootrzewnowa aplikacja jasmonianu metylu w dawkach mieszczących się w przedziale 100-500 mg kg⁻¹ była dobrze tolerowana przez myszy i nie powodowała symptomów ostrej toksyczności oraz śmierci zwierząt [63]. Zbadano także potencjalną toksyczność jasmonianu metylu aplikowanego doustnie oraz na skórę. Wyniki badań ostrej toksyczności, podrażnienia skóry oraz fototoksyczności dowiodły, że LD₅₀ (ang. *letal dose*, dawka powodująca zgon połowy badanych osobników) [64] dla aplikacji doustnej wynosiła mniej niż 5 g kg⁻¹, natomiast dla aplikacji skórnej dawka ta nie przekraczała wartości 2 g kg⁻¹. Nawiązując do wyników otrzymanych metodą testów płatkowych na 50 probantach, nie stwierdzono wystąpienia podrażnień skóry oraz fotoalergii w wyniku aplikacji 10% roztworu MeJ [41].

CYTOKININY

Jest to grupa hormonów roślinnych, których obecność została stwierdzona w 1954 roku przez Jabłońskiego i Skooga w układach przewodzących łądzy tytoniu [65]. Przedstawicielami cytokinin są między innymi zeatyna (6-(γ -hydroksymetylo, γ -metyloalliloamino)puryna) (Rys. 3A) oraz kinetyna (N-6-furfuryladenina) (Rys. 3B) [67].



Rysunek 3. Wzór strukturalny zeatyny (A) oraz kinetyny (B).

Głównym miejscem syntezy cytokinin jest korzeń. Gotowe produkty są transportowane z korzenia do innych części roślin za pomocą jej elementów przewodzących. Mniejsze ilości tych związków są także syntetyzowane w nasionach, owocach i młodych liściach. Proces produkcji cytokinin jest regulowany między innymi przez warunki świetlne [67]. Według doniesień literaturowych, zeatyna została wyizolowana z niedojrzałych nasion kukurydzy (*Zea L.*), natomiast kinetynę wyizolowano z DNA grasicy cielejącej [66]. Jako fitohormony, cytokininy mają znaczący wpływ na procesy wzrostu i rozwoju roślin, bowiem regulują tempo podziałów komórkowych oraz stymulują różnicowanie się pędów rośliny. Cytokininy uczestniczą także w kiełkowaniu nasion, bowiem powodują zakończenie fazy ich spoczynku. Związki te wykazują również aktywność stymulującą różnicowanie się chloroplastów i wzrost objętości komórek roślinnych [67, 68].

Cytokininy uważane są za roślinny odpowiednik cytokin, białkowych substancji produkowanych przez komórki zwierzęce i pośredniczących w międzykomórkowym przekazywaniu informacji. Słabo poznany mechanizm działania na tkanki ludzkie oraz złożona struktura cytokin spowodowały, że związki te nie mogą być stosowane w transdermalnych systemach terapeutycznych bez uprzedniego przeprowadzenia odpowiednich badań klinicznych. Z tego względu poleca się stosować roślinne cytokininy jako substytut cytokin w formułacjach aplikowanych na skórę. Ich niewielka dawka i słabsza intensywność działania zmniejszają ryzyko powstawania zaburzeń

hormonalnych, co może mieć miejsce w wyniku stosowania miejscowego cytokin [69]. Pielęgnacyjne działanie tych fitohormonów polega na opóźnieniu procesów starzenia, w związku z czym poleca się ich stosowanie do pielęgnacji skóry dojrzałej. Ponadto, kosmetyki oparte na bazie kinetyny mają działanie nawilżające i regenerujące [68, 69].

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Ze względu na naturalne pochodzenie, fitohormony mogą stanowić ciekawą grupę kosmetycznych oraz farmaceutycznych substancji aktywnych. Związki te wykazują interesującą aktywność biologiczną na organizm ludzki. Przeprowadzone badania dowodzą, że jasmonidy są potencjalną grupą chemioterapeutyków pochodzenia roślinnego i mogą być stosowane samodzielnie, lub w połączeniu z innymi lekami w terapii wielu rodzajów nowotworów. Substancje te mogą być również stosowane jako naturalne terapeutyki stanów zapalnych skóry oraz błon śluzowych, a także w przypadku infekcji poszczególnymi pasożytami. Ze względu na zdolność stymulacji złuszczenia naskórka, usuwania przebarwień, regulacji pracy gruczołów łojowych oraz redukcji widocznych oznak starzenia się skóry, jasmonidy stanowią niezwykle ciekawe zagadnienie dla dermatologii oraz przemysłu kosmetycznego. Inna grupa fitohormonów to cytokininy, którym przypisuje się zdolność opóźniania procesów starzenia się skóry, dzięki czemu mogą być stosowane w pielęgnacji skóry dojrzałej. Podsumowując, fitohormony charakteryzują się wielokierunkowym działaniem na organizm człowieka i stanowią kosmetyczne i farmaceutyczne substancje aktywne przyszłości, które umożliwią substytucję lub obniżenie stężenia stosowanych dotychczas związków leczniczych oraz pielęgnacyjnych.

LITERATURA

1. Kopcewicz J i in. 2007. Fizjologia roślin. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
2. Szweykowska A. 1999. Fizjologia roślin. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im Adama Mickiewicza, Poznań.
3. Davies PJ. 2010. The plant hormones: their nature occurrence and functions. In: Davies PJ (ed.) Plant hormones Springer: Biosynthesis, Signal Transduction, Action! Springer, Netherlands.
4. Kraszewska O i in. 2007. Fitoestrogeny I. Występowanie, metabolizm i znaczenie biologiczne u samic. Post. Biol. Kom. 34(1): 189-205.
5. Martini M.C. 2008. Kosmetologia i farmakologia skóry. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa.

6. Creelman RA, Mullet JE. 1995. Jasmonic acid distribution and action in plants: Regulation during development and response to biotic and abiotic stress. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 92: 4114–19.
7. Vick BA, Zimmerman DC. 1984. Biosynthesis of Jasmonic Acid by Several Plant Species. *Plant Physiol.* 75(2):458–461.
8. Białecka B., Kępczyński J. 1998. Rola kwasu jasmonowego i jego estru metylowego we wzroście i rozwoju roślin. *Wiadomości Botaniczne.* 42 (3/4): 61-78.
9. Wasternack C. 2007. Jasmonates: an update on biosynthesis signal transduction and action in plant stress response growth and development. *Ann. Bot.* 100(4): 681-697.
10. Ślesak H., Ślesak I. 2011. Odpowiedź roślin na zranienie. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych.* 60, 3-4:445-457
11. Schmidt J. i in. 1990. Gas Chromatographic/ Mass Spectrometric and Tandem Mass Spectrometric Investigations of Synthetic Amino Acid Conjugates of Jasmonic Acid and Endogenously Occuring Related Compounds from *Vicia faba L.* *Biomed. Environ. Mass Spectrom.* 19: 327-338.
12. Epple P i in. 1995. An *Arabidopsis thaliana* thionin gene is inducible via a signal transduction pathway different from that for pathogenesis-related proteins. *Plant Physiol.* 109: 813–820.
13. Ellard-Ivey M, Douglas CJ. 1996. Role of jasmonates in the elicitor-and woundinducible expression of defense genes in parsley and transgenic tobacco. *Plant Physiol.* 112: 183–192.
14. Lehmann J i in. 1995. Accumulation of jasmonate, abscisic acid, specific transcripts and proteins in osmotically stressed barley leaf segments. *Planta* 197: 156–162.
15. Xu YI i in.. 1994. Plant defense genes are synergistically induced by ethylene and methyl jasmonate. *The Plant Cell* 6: 1077–1085.
16. Maksymiek W, Krupa Z. 2002. Jasmonic acid and heavy metals in *Arabidopsis* plants – A similar physiological response to both stressors? *J. Plant. Physiol.* 159: 509–515.
17. Chen J i in. 2014. Effect of methyl jasmonate on cadmium uptake and antioxidative capacity in *Kandelia obovata* seedlings under cadmium stress. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 104: 349–356.
18. Poonam S i in. 2013. Effect of jasmonic acid on photosynthetic pigments and stress markers in *Cajanus cajan (L.)* Mill sp. seedlings under copper stress. *Am. J Plant Sci.* 4: 817–823.
19. Gonzalez-Aguilar GA i in. 2000. Methyl jasmonate reduces chilling

- injury and maintains postharvest quality of mango fruit. *J. Agri. Food Chem.* 48, 515–519.
20. Abel S i in. 1996. DNA elements responsive to auxin. *Bioessays* 18: 647–654.
 21. Pena-Cortes H i in. 1995. Signals involved in wound-induced proteinase inhibitor II gene expression in tomato and potato plants. *P.N.A.S.* 92: 4106–4113.
 22. Erb M i in. 2012. Role of phytohormones in insect-specific plant reactions. *Trends Plant. Sci.* 17(5): 250-259.
 23. Staswick PE, Tiryaki I. 2004. The oxylipin signal jasmonic acid is activated by an enzyme that conjugates it to isoleucine in *Arabidopsis*. *The Plant Cell* 16(8): 2117-2127.
 24. Tamogami S i in. 1997. Phytoalexin production elicited by exogenously applied jasmonic acid in rice leaves (*Oryza sativa L.*) is under the control of cytokinins and ascorbic acid. *FEBS Lett.* 412(1): 61-64.
 25. Kramell R i in. 1997. Amino acid conjugates of jasmonic acid induce jasmonate-responsive gene expression in barley (*Hordeum vulgare L.*) leaves. *FEBS Lett.* 414(2): 197-202.
 26. Tamogami S, Rakwal R, Agrawal GK. 2008. Interplant communication: airborne methyl jasmonate is essentially converted into JA and JA-Ile activating jasmonate signaling pathway and VOCs emission. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 376(4): 723-727.
 27. Piotrowska A, Bajguz A. 2011. Conjugates of abscisic acid, brassinosteroids, ethylene, gibberellins, and jasmonates. *Phytochemistry* 72(17), 2097-2112.
 28. Świątek A i in. 2004. Metabolic fate of jasmonates in tobacco bright yellow-2 cells. *Plant Physiol.* 135(1): 161-172.
 29. Fagot D., L'Oreal. 2011. Use of jasmonic acid derivative as a soothing agent. WO2011010075 A1.
 30. Boulle C i in. 2013. Compositions comprising jasmonic acid derivatives and use of these derivatives. US8603502 B2.
 31. Dalko M 2006. Use of a (dihydro)jasmonic acid derivative for dry skin treatment. EP1442737 B1.
 32. Michelet JF i in. 2012. The anti-ageing potential of a new jasmonic acid derivative (LR2412): *in vitro* evaluation using reconstructed epidermis episkin™ Exp. dermatol. 21(5): 398-400.
 33. Tran C i in. 2014. *In vitro* and *in vivo* studies with tetrahydrojasmonic acid (LR2412) reveal its potential to correct signs of skin ageing. *J. Eur. Acad. Dermatol. Venereol.* 28(4): 415-423.

34. Bouloc A i in. 2015. A double-blind randomized study comparing the association of Retinol and LR2412 with tretinoin 0.025% in photoaged skin. *J. Cosmet. Dermatol.* 14(1), 40-46.
35. Alexiades M. 2016. Jasmonates and Tetrahydrojasmonic Acid: A Novel Class of Anti-Aging Molecules. *J. Drugs Dermatol.: JDD* 15 (2), 206-207.
36. Alexiades M. 2016. Clinical Assessment of a Novel Jasmonate Cosmeceutical, LR2412-Cx, for the Treatment of Skin Aging. *J. Drugs Dermatol.: JDD* 15(2), 209-215.
37. Vainstein A i in. 2001. Floral fragrance. New inroads into an old commodity *Plant physiol.* 127(4) 1383-1389.
38. Meyer-Warnod B. 1984. Natural essential oils: extraction processes and application to some major oils. *Perfumer & flavorist* 9(2) 93-104.
39. Acree T.A., Nishida R., Fukima H. 1985. Odor thresholds of the stereoisomers of methyl jasmonate. *J. Agric. Food Chem.*, 33:425-427.
40. Rath C i in. 2008. Antibacterial potential assessment of Jasmine essential oil against *E. coli*. *Indian J. Med. Res. Pharm. Sci.* 70(2): 238.
41. Scognamiglio J i in. 2012. Fragrance material review on methyl dihydrojasmonate. *Food Chem. Toxicol.* 50: S562-S571.
42. Pawełczyk A, Zaprutko L. 2006. Microwave assisted synthesis of fragrant jasmone heterocyclic analogues. *J. Med. Chem.* 41(5): 586-591
43. Flescher E. 2007. Jasmonates in cancer therapy. *Cancer lett.* 245(1): 1-10.
44. Rotem R i in. 2005. Jasmonates: novel anticancer agents acting directly and selectively on human cancer cell mitochondria. *Cancer Res.* 65(5): 1984-1993
45. Cohen S, Flescher E. 2009. Methyl jasmonate: a plant stress hormone as an anti-cancer drug. *Phytochemistry* 70(13): 1600-1609.
46. Yeruva L i in. 2008a. Methyl jasmonate decreases membrane fluidity and induces apoptosis through tumor necrosis factor receptor 1 in breast cancer cells. *Anticancer Drug.* 19, 766-776.
47. Fehr Pereira Lopes JE. 2013. Compositions of jasmonate compounds and methods of use. US20130089615. 65 na 41
48. Guosong J i in. 2011. N-terminal Smac peptide sensitizes human prostate carcinoma cells to methyl jasmonate-induced apoptosis. *Cancer Lett.* 302: 37-46.
49. Elia U, Flescher E. 2008. PI3K/Akt pathway activation attenuates the cytotoxic effect of methyl jasmonate toward sarcoma cells. *Neoplasia*, 10(11): 1303-1313.

50. Reischer D i in. 2007. Effects of natural and novel synthetic jasmonates in experimental metastatic melanoma. *Br. J. Pharmacol.* 150(6): 738-749.
51. Fingrut O i in. 2005. Jasmonates induce nonapoptotic death in high-resistance mutant p53-expressing B-lymphoma cells. *Br. J. Pharmacol.*,146(6): 800-808.
52. Tong QS i in. 2008. Methyl jasmonate downregulates expression of proliferating cell nuclear antigen and induces apoptosis in human neuroblastoma cell lines. *Anti-Cancer Drug.* 19(6): 573-581.
53. Heyfets A, Flescher E. 2007. Cooperative cytotoxicity of methyl jasmonate with anti-cancer drugs and 2-deoxy-D-glucose. *Cancer lett.* 250(2): 300-310.
54. Milrot E i in. 2012. Methyl jasmonate reduces the survival of cervical cancer cells and downregulates HPV E6 and E7, and survivin. *Cancer lett.* 319(1): 31-38.
55. Kniazhanski T. i in. 2008. Methyl jasmonate induces cell death with mixed characteristics of apoptosis and necrosis in cervical cancer cells. *Cancer lett.* 271(1): 34-46.
56. Dang HT i in. 2008. New jasmonate analogues as potential anti-inflammatory agents. *Bioorg. Med. Chem.* 16(24): 10228-10235.
57. Dang HT i in. 2012. In vitro stability and in vivo anti-inflammatory efficacy of synthetic jasmonates. *Bioorg. Med. Chem.* 20(13): 4109-4116.
58. Gold D i in. 2003. The Antiparasitic Actions of Plant Jasmonates. *J Parasitol.* 89(6): 1242-1244.
59. Snow RW i in. 2005. The global distribution of clinical episodes of *Plasmodium falciparum* malaria. *Nature* 434 (7030): 214-217.
60. Stelma F i in. 1995. Efficacy and side effects of praziquantel in an epidemic focus of *Schistosoma mansoni*. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* 53(2): 167-170.
61. Vilela R i in. 2010. Methyl jasmonate induces cell death and loss of hydrogenosomal membrane potential in *Trichomonas vaginalis*. *Parasitol. Int.* 59(3): 387-393.
62. Fingrut O, Flescher E. 2002. Plant stress hormones suppress the proliferation and induce apoptosis in human cancer cells. *Leukemia* 16(4): 608-616.
63. Umukoro S *et al.* 2011. Antidepressant activity of methyl jasmonate a plant stress hormone in mice. *Pharmacol. Biochem. Behav.* 98(1): 8-11.
64. Schlede E *et al.* 1992. A national validation study of the acute-toxic-

- class method—an alternative to the LD50 test. *Arch. toxicol.* 66(7): 455-470.
65. Jablonski JR, Skoog F. 1954. Cell Enlargement and Cell Division in Excised Tobacco Pith Tissue. *Physiol. Plant.*, 7(1), 16-24.
 66. Schäfer M i in. 2015. The role of cis-zeatin-type cytokinins in plant growth regulation and mediating responses to environmental interactions. *J. Exp. Bot.* 66(16): 4873-4884.
 67. Czerpak R, Piotrowska A. 2003. Cytokininy, ich struktura, metabolizm i aktywność metaboliczna. *Kosmos.* 52: 203-215.
 68. Czerpak R, Jabłońska A. 2005. Zastosowanie cytokinin i izoflawonoidów w kosmetyce i terapii (I). *Medycyna estetyczna i przeciwstarzeniowa.* 2(11).
 69. Sarpotdar P, Basu S, Bhatt VD, Chang Y, Dow GJ. 2014. Kinetin/zeatin topical formulation. US20140271826 A1.

Rozdział 14

WIELOPOZIOMOWY WPŁYW SZKODLIWYCH CZYNNIKÓW NA EKOSYSTEM WODNY

Beata Messyasz, Ewa Treska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii
Środowiska, Zakład Hydrobiologii, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań

WSTĘP

Ekosystemy wodne są strukturami złożonymi, o nieraz bardzo skomplikowanych zależnościach między poszczególnymi elementami, co sprawia że są one wrażliwe nawet na niewielkie zmiany otaczającego je środowiska. W warunkach naturalnych rzeki i jeziora funkcjonują dobrze ze względu na możliwości samooczyszczania i czasowe wahania warunków siedliskowych nie stwarzają znacznego zagrożenia dla ekosystemów. Jednak zmiany antropogeniczne pośrednio i bezpośrednio przyczyniają się do zaburzeń w prawidłowym funkcjonowaniu ekosystemów wodnych.

Mówiąc o zanieczyszczeniu środowiska wodnego, najczęściej zwraca się uwagę na zmiany zachodzące w żywności wód. Wzrost trofii określany mianem eutrofizacji jest procesem wzbogacania wód w pierwiastki biogenne (głównie N i P) lub materię organiczną, jako rezultat wysokiej biologicznej produktywności i jej wzrostu wewnątrz ekosystemu (Lampert i Sommer 2001, Wetzel 2001). W warunkach naturalnych, bez dopływu pierwiastków ze źródeł antropogenicznych, proces ten trwa powoli. Działalność człowieka zakłóca jednak funkcjonowanie ekosystemów wodnych przyspieszając znacznie procesy eutrofizacji.

Dopływ pierwiastków biogennych ze źródeł antropogenicznych to między innymi: obciążenie ściekami (fosfor), spływ powierzchniowy z nawożonych pól,

a także pośrednio wzrost erozji w zlewni (Kajak 2001). Ścieki doprowadzają do ekosystemu wodnego przede wszystkim fosfor (głównie z detergentów), natomiast spływ powierzchniowy jest źródłem azotu. Fosfor, jako mniej mobilny w glebie, w przypadku spływu z nawożonych pól nie jest doprowadzany w dużych ilościach do zbiorników wodnych. Azot do zbiorników dostaje się nie tylko przez spływ z użytkowanych pól, ale również podczas opadów – poprzez tlenki azotu z antropogenicznych emisji dostępnych w powietrzu. Stawy rybne również wspomagają dopływ biogenów do naturalnych zbiorników, głównie z fekaliów ryb ale także z pozostałych resztek paszy rozpuszczonej w wodzie.

Najbardziej zauważalnym następstwem przyspieszenia procesu eutrofizacji wpisanym w jej definicję jest zanikanie jezior. Jest to niekorzystne ze względu na ograniczone zasoby dostępnej wody pitnej, ale przede wszystkim wpływa na zmiany w ekosystemach, powodując w skrajnych przypadkach zanik lub drastyczne przekształcenia siedlisk. Innym równie ważnym aspektem jest masowy rozwój sinic. Organizmy te tworzą przy powierzchni wody zakwity, co jest szczególnie niebezpieczne w przypadku gatunków potencjalnie toksycznych. Zakwity sinic będą szerzej omówione w dalszej części pracy.

W trakcie procesu eutrofizacji zmieniają się warunki siedliskowe – nie tylko żyzność, trofia wody ale również warunki świetlne (przejrzystość wody), a w powiązaniu z nimi interakcje w zbiorowiskach organizmów i zmiany w proporcjach występujących gatunków (Kuczyńska-Kippen i in. 2003). Dla makrofitów rosnących w strefie litoralu jezior pogorszenie się warunków świetlnych najczęściej równe jest z ich ustępowaniem z tych siedlisk, przez brak światła ale też wzrost populacji zielenic nitkowatych, które pobierając biogeny bezpośrednio z wody w przypadku ich dużej kumulacji rozrastają się w toni wodnej i wygrywają konkurencje o światło (Pikosz i Messyasz 2015). Glony nitkowane oplatają makrofity pozbawiając ich światła i zmniejszając w ten sposób zasięg ich występowania.

Natomiast w osadach dennych i hypolimnionie największym problemem związanym z eutrofizacją jest kwestia tlenu. Zasoby tlenu wyczerpują się szybko, co tworzy przy dnie warunki beztlenowe, niekorzystne dla fauny głębinowej. Większość organizmów ma utrudnione bytowanie w takich warunkach, jednak występują tu bakterie beztlenowe przeprowadzające różne procesy, jak np.: amonifikacja azotanów, desulfuryzacja, denitryfikacja, a także powstawanie metanu (Dojlido 1995). Procesy te pośrednio prowadzą do uwolnienia z osadów dennych do wody fosforu – co z kolei przyspiesza jeszcze bardziej proces eutrofizacji.

Zjawisko często obserwowane przy postępującej eutrofizacji w skali „makro” to śnięcie ryb – w nimie związane z wyczerpaniem zasobów tlenowych

pod powierzchnią lodu, latem zaś spowodowane wzrostem pH w związku z dużym natężeniem fotosyntezy i brakami tlenu w warstwie przydennej. Problem trofii jezior jest problemem dwustronnym. Z jednej strony istnieje potrzeba posiadania czystej wody zdanej do picia i użytkowania w przemyśle i do celów rekreacyjnych, podczas gdy z drugiej strony jeziora skąpożyzne, a więc o przejrzystej, „czystej” wodzie z niewielkim bogactwem gatunkowym organizmów, nie nadają się do wykorzystania przez gospodarkę rybacką. Próby sztucznego podwyższenia stanu troficznego, prowadzone głównie w celu intensyfikacji gospodarki rybackiej, kończą się przyspieszoną eutrofizacją i w skrajnych przypadkach niezdatnością zbiornika do celów konsumpcyjnych czy rekreacyjnych, jak i przemysłowych. W związku z tym celem pracy jest wykazanie łączności teorii dotyczącej roli różnych zbiorowisk organizmów wodnych z praktyką, czyli ocena warunków charakteryzujących stan ekosystemu wodnego w wyniku oddziaływania szkodliwych czynników na ekosystem, wodny.

CZYNNIKI PRZYSPIESZAJĄCE PROCES EUTROFIZACJI

Przekształcenia hydromorfologiczne

Znana koncepcja „ciągłości rzeki” oparta jest na schemacie przestrzennych zmian w obrębie elementów fizyko-chemicznych oraz struktury i liczebności zbiorowisk organizmów, zachodzących wzdłuż biegu rzeki od jej źródeł aż do ujścia. Duży nacisk w tej koncepcji położony jest na zasilanie pierwiastkami biogennymi i materią organiczną pochodzącymi z górnych odcinków rzeki. Dopiero w ostatnich latach zwrócono szczególną uwagę na rolę typu i sposobu użytkowania zlewni w funkcjonowaniu ekosystemu rzecznoego jako systemu sieciowego, gdzie stan ekologiczny większych rzek zależy od jakości wody zasilających je małych rzek. W ten sposób rola małych rzek nizinnych w systemie rzecznoym wiąże się ze sposobem zagospodarowania i użytkowania całej zlewni rzeki. Ma to szczególne znaczenie z perspektywy wymagań Ramowej Dyrektywy Wodnej, której celem jest poprawa stanu ekologicznego wód.

Przekształcenia hydromorfologiczne są czynnikiem antropogenicznym mającym ogromny wpływ na strukturę ekosystemów wodnych i pozwalającym na modyfikację niektórych składowych ekosystemu i obserwację jego funkcjonowania w danych warunkach. Najczęstszą strukturą związaną z przekształceniami zbiorników wodnych i rzek są tamy i stopnie wodne. Tworzenie takich struktur powoduje powstawanie sztucznych zbiorników, co jest przydatne szczególnie w sytuacjach suszy, ale także przy zagrożeniu powodziowym (Choiński 2007). Poprzez kontrolę przepływu wody przez tamy i stopnie wodne można do pewnego stopnia kontrolować przepływ wody

w czasie wysokich stanów, ale też kumulować wodę w trakcie suszy i w razie potrzeby przekierowywać ją w konkretne lokalizacje. Jednak dla środowiska wodnego spiętrzanie wody w takim stopniu nie jest korzystne. W skali „makro” tworzy to przeszkody dla ryb a coraz popularniejsze windy dla ryb, lub inne rozwiązania, sprawdzają się w niewielkim stopniu. Głównym zagrożeniem dla ekosystemu wodnego jest także drastyczne zwiększenie procesu eutrofizacji w takich zbiornikach. Dopływ biogenów do zbiornika zaporowego na rzece jest ogromny, chociażby ze względu na dopływ wód ze zlewni całej rzeki, wliczając jej dorzecza (Allan 1998, Gąbka 2014). Biogeny dopływające do takiego zbiornika najczęściej w nim pozostają, osadzając się na dnie i w toni wodnej. Odpływ jest proporcjonalnie niewielki, stąd żyzność zbiornika rośnie.

Przekształcenia hydromorfologiczne towarzyszą nam od bardzo dawna. Człowiek próbował sobie podporządkować wody płynące już w czasach starożytnego Egiptu (pierwsze znane rowy melioracyjne 3200, pierwsza tama 2795 p.n.e. – Petts 1989). Większość z tych starożytnych przekształceń uległa zniszczeniu na przestrzeni wieków, jednak np. rzymskie akwedukty podziwiać można do dnia dzisiejszego. Trudno określić, jaki wpływ na ekosystemy wodne miały te dawne przekształcenia, z pewnością jednak ze względu na ich skalę były to zmiany stosunkowo niewielkie w porównaniu do współczesnych. Intensyfikacja budowli mniejszych i większych tam datowana jest na połowę XX wieku. Od lat 80. XX wieku obserwujemy spadek ilości budowanych zapór, jednak zmiany w środowisku które im towarzyszą pogłębiają się i są w dalszym ciągu badane.

Zapory różnią się między sobą znacznie, w zależności od celu ich powstania, różne też są ich oddziaływania na ekosystemy wodne. Tamy przepływowe, które wypuszczają wodę w ilości podobnej do wody wpływającej do zbiornika, wywierają stosunkowo niewielki wpływ na środowisko. Z kolei zapory elektrowni szczytowych ze względu na duże zmiany przepływu, zależne od zapotrzebowania energetycznego, uważane są za najszkodliwsze dla biocenoz wodnych (Allan 1998).

Zaczynając od omawiania kwestii bardziej ogólnych, tamy wpływają na ciekę negatywnie ze względu na ich sztuczny podział, co wywiera wpływ na strukturę i działanie elementów ekosystemu wodnego. Przegrody doprowadzają do znacznych różnic między środowiskiem rzeki dopływającej i wypływającej, zmiany te są widoczne przede wszystkim we właściwościach fizyko-chemicznych wody (ilość przepływającej wody, prędkość prądu, przezroczystość wody i jej temperatury). Woda wypływająca ze zbiornika może mieć różne właściwości w zależności od tego jak długo była retencjonowana w zbiorniku (Dobrowolski i Lewandowski 1998, Wetzel 2001). Zmiany fizyko-chemiczne wpływają

na organizmy żywe, stąd też często znaczne różnice w składzie gatunkowym w rzekach powyżej i poniżej zapór.

Przekształcenia hydromorfologiczne wpływają na ekosystemy wodne na poziomie fizyko-chemicznym, mikroorganizmów, makrofitów, a także na ichtiofaunę – zapory hamują wędrówki młodych ryb w dół rzeki ale też tworzą przeszkodę dla ryb migrujących w górę. Przegradzanie rzek może wręcz doprowadzić do eliminacji danego gatunku ze środowiska (np. zanik jesiotra i łososia w rzekach Polski). Szczególnie szkodliwe dla ekosystemu są serie zapór, które całkowicie zaburzają ciągłość cieków od źródeł do ujścia (Dobrowolski i Lewandowski 1998).

Zmiany w charakterze przepływu i ilości wód płynących w ciekach wpływają w znacznym stopniu na transport zawiesiny a także ilość osadów dennych (Allan 1998). W zbiornikach osadów dennych jest więcej, następuje tam ich sedimentacja i akumulacja. Powoduje to zmniejszanie się objętości zbiornika, co tworzy konieczność regularnego oczyszczania takiego zbiornika (kosztowne, w przypadku znacznego dopływu osadów nie da się całkiem zapobiec). Konsekwencją zmian w morfometrii cieków jest intensyfikacja procesów erozji brzegów, co doprowadza do wzrostu ilości niesionych z prądem osadów. Regulacja rzek i tworzenie kanałów jest korzystne z punktu widzenia żeglugi, jednak dla ekosystemu oznacza to likwidację wielu siedlisk i wzrost erozji brzegowej. W przypadku kanałów odciętych od stałego zasilania wodami rzecznyymi zwiększa się też drastycznie tempo eutrofizacji (Glińska-Lewczuk i Burandt 2011)

W przypadku głębszych zbiorników zaporowych, kiedy w lecie występuje stratyfikacja, warunki termiczne w ciekach wypływających z tych zbiorników zmieniają się w zależności od tego z jakiej warstwy zbiornika odprowadzana jest woda. W letniej stratyfikacji epilimnion (wody powierzchniowe) nagrzewa się, natomiast wody głębinowe (hypolimnion) pozostają zimniejsze. W przypadku odprowadzania wód z warstw głębinowych, temperatura cieków przy wyjściu z zapory będzie więc niższa, niż w warunkach naturalnych. Z kolei w zimie sytuacja będzie odwrotna i woda odprowadzana z warstw głębinowych będzie miała temperaturę wyższą od warunków naturalnych (Allan 1998). Te wahania temperatur wpływają na organizmy zamieszkujące wody przed i za zaporą, prowadząc do eliminacji organizmów bardziej wrażliwych i ekspansji organizmów przygotowanych do danych warunków termicznych.

Zbiorniki zaporowe mają znacznie większy stosunek powierzchni zlewni do powierzchni zbiornika niż jeziora, krótszy czas retencji wody, a zmiany poziomu wody występują zdecydowanie częściej niż naturalnie, w zależności od zapotrzebowania (Dobrowolski i Lewandowski 1998, Kajak 1995). Do

zbiorników zaporowych dociera znaczna ilość zawiesiny mineralnej, przez co w osadach dennych substancje organiczne mają mniejszy udział. Poziom troficzny tych zbiorników jest wysoki, zwłaszcza w przypadku gdy ciek dopływający niesie ze sobą wysoką ilość biogenów, zależy również od obciążenia ściekami, warunków meteo – i hydrologicznych i sposobu zagospodarowania terenu zlewni. Zmiany te często prowadzą do eutrofizacji zbiorników, co z kolei powoduje zmiany w stosunkach między organizmami i w przypadku długotrwałych stanów wysokiej trofii i temperatur zakwity sinic. Przykładem tu może być zbiornik zaporowy „Kraśnik” na rzece Wyżnicy – badania na tym zbiorniku wykazały, że dopływ znacznych ilości fosforu ze zlewni spowodował zakwity sinic pod koniec lata, natomiast w dłuższym czasie ładunki fosforu przyczyniły się do zmniejszenia bioróżnorodności wśród roślinności zanurzonej, z jednoczesnym wzrostem biomasy roślin charakterystycznych dla siedlisk o wysokiej zawartości biogenów (Tarkowska-Kukuryk 2013).

Bardzo interesujące jest także zagadnienie zmian jakie wywołują budowle hydrologiczne w ilościach wód płynących. Woda jest nam niezbędna do życia, a jej zasoby są ograniczone i czas odnawiania się jest często długi, dlatego wszelkie jej straty są niekorzystane dla całej biosfery. Tamy zaburzają naturalny rytm przepływu i jego sezonowość. Przerzucanie wód do innych zbiorników czy straty w wyniku parowania, które w zbiornikach zaporowych mogą być znaczne, powodują że ilość wody w rzekach zmniejsza się jeszcze bardziej/szybciej. Przykłady ze Stanów Zjednoczonych są tu chyba najlepszym zobrazowaniem tego problemu. Rzeka Kolorado w stanie naturalnym niosła o ok. 7-18 razy więcej wody niż obecnie (2400-5600 m³/s wtedy, 130-764 m³/s teraz). W dolnym biegu jednego z dorzeczy Kolorado, rzeki Gila, doszło wręcz do całkowitego wysuszenia koryta rzeki (Stanford i Ward 1986). Kolejną istotną zmianą dotyczącą przekształceń hydromorfologicznych jest zanikanie terenów zalewowych ze względu na mniejsze masy wód i zmiany w przepływie. Tereny zalewowe są ważne dla ekosystemu rzeki, ponieważ w czasie wylewów dostarczają jej biogenów, a dla organizmów w nich żyjących tworzą czasowe siedliska które sprzyjają rozwojowi populacji. Za grupę najbardziej zależną od wylewów uznaje się ryby (Junk i in. 1989).

Temperatura

Kolejnym istotnym czynnikiem wpływającym na ekosystemy wodne jest temperatura. Lokalnie zmiany temperatury mogą być spowodowane, jak wspomniano wcześniej, budową zbiorników zaporowych, ale również użyciem wód do systemów chłodzenia w przemyśle. Zmiany temperatury, zarówno jej zwiększenia jak i zmniejszenia, mają znaczny wpływ na organizmy żyjące

w ekosystemach wodnych. Populacje organizmów o szerokiej tolerancji termicznej (organizmy eurytermiczne) są stosunkowo stałe przy nawet znacznych zmianach temperatur, w przeciwieństwie do organizmów o wąskiej tolerancji – stenotermicznych. W jeziorach o podwyższonej temperaturze następuje stopniowy zanik organizmów wrażliwych, przy równoczesnym wzroście udziału organizmów ciepłolubnych, często również gatunków obcych. Powoduje to zmiany w całej biocenozie danego zbiornika (Padisák i Reynolds 1998).

Przykładem z najbliższych okolic są tutaj jeziora Konińskie – zespół sześciu jezior używany jako system chłodniczy w elektrociepłowni „Pątnów”; jeziora: Gosławskie, Pątnowskie, Licheńskie, Wąsowskie, Mikorzyńskie i Ślesieńskie. Wody w tym systemie w lecie osiągają temperatury nawet do 30°C, średnia roczna temperatura jezior Konińskich jest o ok. 2,0 – 7,0°C wyższa niż w warunkach naturalnych. W związku z podwyższoną temperaturą, silnie rozwinęły się w tych jeziorach populacje gatunków obcych, między innymi *Vallisneria spiralis*. Ze względu na wyjątkowość tego ekosystemu i barierę termiczną gatunek ten nie jest jeszcze uznawany za zagrażający innym zbiornikom, jednakże w cieplejszych latach stwierdzano jego obecność również w jeziorze Ślesieńskim, które jest włączane do systemu chłodzenia jedynie czasowo i nie jest uznawane za jezioro o podgrzanych wodach (Kraska 1988, Gąbka 2002).

Problemem o znaczeniu globalnym jest ocieplenie klimatu i zmiany zachodzące w związku z tym w zbiornikach wodnych. Skutki są podobne jak w przypadku lokalnych zmian, jednak o ile lokalne zmiany temperatur wpływają na pojedyncze zbiorniki i w skali globalnej nie odgrywają wielkiego znaczenia, o tyle kwestia globalnego ocieplenia klimatu (czy też raczej: globalnych zmian klimatu) wpływa na wszystkie ekosystemy wodne Ziemi. Głównym skutkiem globalnego ocieplenia w naszej strefie klimatycznej jest wzrost średnich temperatur rocznych, odczuwalny szczególnie podczas letnich upałów. Temperatura wody wpływa bezpośrednio na czynności życiowe organizmów i ich aktywność w danych warunkach (Lampert i Sommer 2001). W obrębie organizmów wodnych występują organizmy zmiennocieplne, dostosowujące się do temperatury otoczenia. Zwiększenie się temperatury środowiska w którym żyją powoduje zwiększenie się temperatury ich ciała, a co za tym idzie przyspieszenie procesów metabolicznych. To z kolei powoduje, że zwiększa się ich zapotrzebowanie energetyczne, a więc muszą zwiększyć tempo pobierania pokarmu. Dla przykładu, ciepłolubne ryby z gatunku *Lepomis gibosus* (bass słoneczny) przy temperaturze 10°C spożywają w ciągu doby pokarm o masie zbliżonej do 1,2% masy ich ciała. Gdy temperatura wody wynosi 30°C ilość pobieranego pokarmu wynosi ok. 9% masy ciała i osiąga wartość maksymalną.

Przy wyższych temperaturach ilości spożywanego pokarmu drastycznie maleją. W temperaturze 36°C prędkość przemian biochemicznych w organizmie jest tak wysoka, że ilość spożywanego pokarmu (ok. 4% m.c./d) nie jest w stanie pokryć wydatków energetycznych na podstawowe procesy metaboliczne i ryba zaczyna tracić masę z prędkością ok. 1% na dobę (Zalewski 1988). Procesy te oczywiście mogą przebiegać w różny sposób u różnych gatunków.

Wzrost temperatury wody przyczynia się do przyspieszenia tempa obiegu materii i przepływu energii w ekosystemie a tym samym przyspiesza naturalne procesy sukcesji. Jest to szczególnie niekorzystne w przypadku zbiorników zaporowych, ponieważ powoduje szybsze ich wypływanie i potrzebę stosowania zróżnicowanych technik rekultywacji, nie zawsze skutecznych (Wagner i Zalewski 1995).

Temperatura wody ma również duży wpływ na zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie (Dojlido 1995). Przy wzroście temperatury stężenie tlenu w wodzie maleje, powodując ograniczenie siedlisk dla organizmów o wysokich wymaganiach tlenowych. Proces ten może prowadzić do zanikania bioróżnorodności i wypierania gatunków wrażliwych przy jednoczesnym rozwoju gatunków eurytypowych. To prowadzi do naruszenia równowagi ekosystemu i zwiększenia jego podatności na stres środowiskowy a także zmian jakościowych w populacjach i całym ekosystemie. Przy zmianach temperatury zachodzą również zmiany w aktywności rozrodczej organizmów współwystępujących i zburzenie ich synchronizacji, co jest szkodliwe szczególnie w przypadku organizmów wykorzystujących te same nisze ekologiczne.

ZANIKANIE JEZIOR I RZEK

Zanikanie jezior i rzek jest istotnym problemem zarówno ze względów ekonomicznych jak i ekologicznych. Wiąże się ono z wypływaniem i zarastaniem. O rozmieszczeniu roślinności w ciekach decydują czynniki morfologiczne, takie jak kształt i głębokość koryta, sposób zasilania cieków, czynniki fizykochemiczne: prędkość ruchu wody, wahanie stanów wody, dostępność światła słonecznego, temperatura wody (Lampert i Sommer 2001, Wetzel 2001).

Zarastanie jest procesem naturalnym, występuje zarówno w jeziorach, jak i w rzekach. W wodach płynących w warunkach naturalnych głównym czynnikiem wpływającym na skład roślinności tych zbiorowisk jest prędkość przepływu wody (Allan 1998, Kawecka i Eloranta 1994). Przy większych prędkościach przepływu występuje jedynie roślinność podwodna, tzw. gatunki reobiontyczne. Wraz ze zmniejszaniem się prędkości przepływu mamy do czynienia z roślinnością reofilną (podwodna i szuwarowa przy brzegach, występuje przy przepływie 0,2-0,7m/s), aż do roślinności reoksenicznej (szuwarowa i o liściach

plywających) w wodach o bardzo małej prędkości przepływu. W procesie zarastania cieków największą rolę pełni roślinność zanurzona, pokrywająca z reguły 2/3 szerokości koryta. Roślinność wynurzona z kolei jest bardzo mało ekspansywna, występuje najczęściej jedynie wzdłuż brzegów, rozrastając się od brzegów w stronę nurtu rzeki. Roślinność o liściach pływających pojawia się w całym korycie rzeki (Bajkiewicz-Grabowska i Mikulski 2011).

W jeziorach ze względu na brak nurtu roślinność wodna ma bardzo dogodne warunki bytowe. Rozwija się ona przede wszystkim w strefie przybrzeżnej, w osłoniętych zatokach i miejscach nienarażonych na działanie czynników mechanicznych (jak np. kry, silne falowanie). Roślinność przechodząc z brzegów w głąb jeziora zmienia swoją strukturę – początkowo występuje pas roślin błotnych, następnie szuwały i oczerety, rośliny o liściach pływających, a w końcu rośliny zanurzone (Pieczyńska 2008). Występowanie roślinności jest uzależnione w dużej mierze od stanu troficznego zbiornika oraz warunków świetlnych i tlenowych w toni wodnej. Teoretycznie, im większa przezroczystość wody tym głębiej są w stanie występować makrofity, należy jednak pamiętać, że przy bardzo dużej przezroczystości w wodzie może występować mniejsze stężenie biogenów, działając limitująco na rozwój organizmów (Reynolds 1984).

Problem wzmożonego zarastania zbiorników jest związany z eutrofizacją jezior, ale także w dużym stopniu z wprowadzaniem gatunków obcych do środowisk naturalnych. Gatunki obce najczęściej nie mają naturalnych wrogów i są dobrze przystosowane do szybkiego wzrostu w dogodnych warunkach i niejednokrotnie stają się dzięki tym właściwościom inwazyjne. Przykładem na postępujące zarastanie dna poprzez rozwój gatunku obcego może być jezioro Gosławskie, w którym *Vallisneria spiralis* tworzy duże obszarowo płyty (Gąbka 2002).

Czynnikiem wspierającym zarastanie jezior, a także ogólnie rzecz biorąc ich zanik, jest przyrost osadów dennych. Proces ten występuje naturalnie, jednak działalność człowieka prowadzi do jego znacznego przyspieszenia. Prace hydrotechniczne, różne czynniki lokalne jak np. intensywność rolnictwa, ale także odlesienie to główne czynniki antropogeniczne wpływające na odkładanie się osadów w wodach. Dochodzą do tego również czynniki naturalne – lokalne i globalne zmiany klimatu, budowa żeremi bobrowych, również naturalne zmiany w strukturze zlewni. Przyrost osadów dennych odbywa się poprzez sedymentację dopływających osadów okruchowych, przy spływie powierzchniowym, a także przez wytrącanie się związków chemicznych i narastanie masy organicznej (w różnym stopniu rozkładu) w zbiorniku.

CZYNNIKI BIOTYCZNE

Zakwity sinic

Czynniki biotyczne mające najbardziej szkodliwy wpływ na ekosystemy wodne to zakwity fitoplanktonu i wprowadzanie gatunków obcych do siedlisk naturalnych. Rozwój zarówno organizmów występujących naturalnie jak i wprowadzanych gatunków obcych jest w dużej mierze uzależniony od czynników antropogenicznych wspomnianych powyżej w tekście. Oba te czynniki wpływają na ekosystemy na różnych poziomach.

Masowy rozwój sinic, nazywany zakwitem, wspierany przez szereg czynników abiotycznych, jest niezwykle szkodliwy zarówno dla ekosystemu wodnego, jego otoczenia, jak i dla ludzi. Zakwity fitoplanktonu występują przy odpowiedniej ilości dostępnych biogenów oraz temperaturze, dotyczą nie tylko sinic (*Cyanobacteria*), ale również bruzdnic (*Dinophyceae*), zielenic (*Chlorophyceae*) i okrzemek (*Bacillariophyceae*) (Reynolds 1984, Burchardt i Pawlik-Skowrońska 2005, Stefaniak i in. 2005, Messyasz 2006, Błaszczyk i in. 2010). Zakwitem nazywamy intensywny rozwój fitoplanktonu, którego efektem jest silne zmętnienie i zabarwienie wody.

Pierwszym ważnym dla ekosystemu wodnego aspektem zakwitów wody jest spadek bioróżnorodności, spowodowany dominacją jednego lub kilku gatunków. Zakwity cechują się małą stabilnością i są niejednorodne pod względem biologicznym, fizjologicznym i systematycznym. Najbardziej szkodliwe dla środowiska wód śródlądowych są zakwity sinic, wśród nich zaś dla człowieka najniebezpieczniejsze są zakwity w zbiornikach wody pitnej i sztucznych zbiornikach śródlądowych. Eutrofizacja, tak jak i inne zaburzenia równowagi w ekosystemie wodnym, działają jako czynniki wspierające zakwity sinic. Masowy rozwój tych organizmów powoduje nieprzyjemny smak i zapach wody, co wywołane jest obniżaniem stężenia tlenu i pojawieniem się w warstwach przydennych siarkowodoru. Problem zakwitów sinic to jednak nie tylko zmniejszanie bioróżnorodności i pogorszenie stanu jakości wody. Niektóre z gatunków sinic, między innymi z rodzajów *Microcystis*, *Anabaena*, *Planktothrix*, *Aphanizomenon* czy *Nodularia* produkują szkodliwe dla otoczenia toksyny.

Sinice są organizmami dobrze przystosowanymi – część z nich potrafi wiązać wolny azot z powietrza za pomocą komórek zwanych heterocystami, nie potrzebują zbyt wiele światła do rozwoju (niektóre gatunki przy nadmiernym natężeniu światła unikają warstw wody tuż przy powierzchni), wiele z nich posiada również pęcherzyki powietrza, zwane aerotopami (pozwalają na przemieszczanie się w kolumnie wody) (Komarek i Anagnastidis 1999, 2005).

W obrębie zakwitów wody możemy wyróżnić dwa rodzaje: zakwity na

powierzchni (Burchardt i Pawlik-Skowrońska 2005, Błaszczuk i in. 2010) oraz zakwity w głębszych warstwach, zazwyczaj metalimnionie (Messyasz i in. 2003, 2007, 2012). Typowym przykładem gatunków tworzących zakwity przy powierzchni wody są gatunki z rodzaju *Microcystis*. Tworzą one grube skupiska, głównie w jeziorach eutroficznym i hypertroficznym. Kolonie *Microcystis* mogą mieć różnorakie kształty i występują praktycznie na całym świecie (gatunki kosmopolityczne). W Polsce gatunki z tego rodzaju występują głównie od sierpnia do października, stanowiąc główną składową fitoplanktonu (Kobos i in. 2013).

Masowe zakwity sinic wpływają negatywnie na ekosystemy wodne i obniżają jakość wód użytkowych. Sinice produkują metabolity, które działają toksycznie na organizmy żywe, w tym człowieka. Do poznanych dotychczas szkodliwych metabolitów możemy zaliczyć: neurotoksyny, hepatotoksyny, cytotoxyny i dermatoksyny. Spośród nich najczęściej występującymi są mikrocytyny (hepatotoksyny), produkowane głównie przez gatunki z rodzaju *Microcystis*, *Dolichospermum* i *Planktothrix*, ale również sinice z rodzajów *Anabaenopsis*, *Nostoc*, *Radiocystis*, *Phormidium*, *Pseudanabaena*, *Fischerella*, *Synechocystis* (Błaszczuk i in. 2010). W naturalnych warunkach toksyny sinicowe najczęściej występują w komórkach tych organizmów, jednak w trakcie zamierania zakwitu i śmierci komórek (lizy) zostają one uwolnione do otoczenia. Najwyższe stężenia mikrocytyn zaobserwowane w materiałach zebranych podczas zakwitów wynosiły 25 mg/dm³ wody i 19,5 mg/g suchej masy fitoplanktonu. Stężenie mikrocytyn w wodzie najczęściej przekraczało 10 µg/dm³ (Sivonen i Jones 1999). Szkodliwa działalność mikrocytyn, a także podobnych do nich nodularyn, polega na zaburzaniu niektórych funkcji wątroby. Toksyny te mają również działanie nekrotyczne na komórki wątroby i mogą być inhibitorami zmian nowotworowych. Objawami zatrucia hepatotoksynami u ludzi są zaburzenia układu trawiennego, przede wszystkim pracy żołądka, jelit i wątroby, ogólne osłabienie a nawet anoreksja (Osiecka 1995).

Do najczęstszych neurotoksyn produkowanych przez sinice należą anatoksyny i saksitoksyny. Neurotoksyny oddziałują na układ nerwowy kręgowców, zaburzając jego pracę i poprawne funkcjonowanie. Natomiast najbardziej powszechnymi metabolitami wytwarzanymi przez sinice są lipopolisacharydy, klasyfikowane jako endotoksyny. Występują one w zewnętrznej ścianie komórkowej bakterii gram-ujemnych we wszystkich rodzajach sinic (Mazur-Marzec i in. 2008). Ich kontakt u zwierząt i ludzi może powodować szok septyczny, najczęściej wywołuje objawy podobne do grypy.

W badaniu stężeń substancji toksycznych pochodzenia sinicowego w jeziorach należy pamiętać, że nie wszystkie szczepy tych organizmów są

toksyczne. Zróznicowanie toksyczności zakwitów na przestrzeni lat może być bardzo duże i utrudnia ocenę stanu sanitarnego wód.

Zakwity fitoplanktonu są szkodliwe dla środowiska pod wieloma względami. Główną zmianą jest zanik bioróżnorodności, związany z nadmiernym rozmnażaniem się jednych gatunków na rzecz drugih. Organizmy masowo się rozwijające tworzą przy powierzchni wielopowierzchniowe skupiska, które intensyfikują konkurencję między innymi organizmami o światło oraz biogeny. W skrajnych sytuacjach prowadzi to również do zahamowania produkcji tlenu w niższych warstwach kolumny wody i wytworzenia się przy dnie warstwy beztlenowej, co z kolei powoduje stres oksydacyjny i wymieranie organizmów tlenowych w tych siedliskach (Reynolds 1984). Toksyny sinicowe wpływają na metabolizm organizmów żyjących w wodzie, zakłócają ich prawidłowe funkcjonowanie i mogą powodować śnięcia ryb w zbiornikach wodnych.

Zakwity fitoplanktonu są szczególnie dużym problemem w zbiornikach sztucznych, np. zaporowych. Nadmierny rozrost glonów jest w nich dodatkowo spotęgowany przez wysoki stopień eutrofizacji i podwyższoną temperaturę. Nie tylko zaburza on funkcjonowanie ekosystemu ale też znacznie pogarsza jakość wody, zakłóca proces jej samooczyszczania, a także może powodować jej niezdatność do celów do jakich została przeznaczona (konsumpcyjne, rekreacyjne). Toksyny sinicowe w dużej mierze pozostają w ekosystemie. Ich pozostałości możemy znaleźć między innymi w osadach dennych, ale także w organizmach żywych. Co prawda sinice podczas zakwitów tworzą duże kolonie co ogranicza ich wyjadanie przez zooplankton, jednak mniejsze aglomeraty mogą być wyjadane np. przez skorupiaki planktonowe. Toksyczne sinice nie są pierwszym wyborem do konsumpcji, ale kiedy wyczerpią się inne źródła pokarmu niektóre z gatunków *Daphnia* sp. mogą żerować na sinicach z gatunku *Microcystis aeruginosa* (Mohamed 2001). Toksyny do organizmów dostają się również jako substancje rozpuszczone z wody. Hepatotoksyny mogą się kumulować zarówno w ciele mięczaków jak i stawonogów. Ich toksyczne działanie na te organizmy polega na zmianie procesów fizjologicznych i behawioru. Do organizmów ryb toksyny przedostają się najprawdopodobniej wraz z pożywieniem. Znajdują się one głównie w wątrobie, ale znaczne ich stężenia mogą również występować w przewodzie pokarmowym a w przypadku niektórych gatunków także w mięśniach (Błaszczuk i in. 2010).

Badania Szczukockiego ze współautorami (2015) na zbiornikach małej retencji w okolicach Kalisza pokazały, że zakwity sinic w tych zbiornikach występują często i zależą tak od czynników fizycznych (temperatury i warunków świetlnych), chemicznych (pH, stężenie N i P), jak i biologicznych (występowanie innych organizmów). Masowy rozwój sinic wpływał na zachwianie równowagi

tlenowej w ekosystemie i wydzielanie dużych ilości toksyn szkodliwych zarówno dla ekosystemu wodnego jak i środowiska człowieka.

Gatunki obcego pochodzenia

Gatunki obcego pochodzenia wprowadzane mogą być do środowiska celowo lub przez przypadek. W przypadku ryb słodkowodnych w Polsce znaczna część introdukcji gatunków obcych była celowa. Do gatunków wprowadzanych do wód celowo należą m.in.: karp (*Cyprinus carpio*, wprowadzony prawdopodobnie w XII-XIII wieku), pstrąg tęczy (*Oncorhynchus mykiss*, XIX/XX wiek) czy pstrąg źródlany (*Salvelinus fontinalis*, XIX/XX wiek). Gatunki te dość dobrze się w naszych wodach zaaklimatyzowały i mają obecnie duże znaczenie dla gospodarki rybnej. Główne powody dla których wprowadza się obce gatunki ryb to:

- zwiększenie stanu gatunkowego w wodach,
- wędkarstwo, gospodarka rybna,
- akwakultura,
- biomanipulacja (kontrola organizmów niepożądanych),
- akwarystyka.

Akwarystyka stwarza tutaj dodatkowe niebezpieczeństwo dla naturalnych ekosystemów: wiele osób nie zdając sobie sprawy ze skutków swojego działania wypuszcza do naturalnych zbiorników rybki akwariowe, kiedy te rosną zbyt duże lub przestają być obiektem hobbystycznym. Jednym z najbardziej charakterystycznych gatunków obcych jest karaś chiński (*Carassius auratus*, zwany potocznie „złotą rybką”) sprowadzany do stawów w celach ozdobnych, który przy sprzyjających warunkach potrafi osiągać duże rozmiary i uwolniony do środowiska naturalnego może się intensywnie rozwijać.

Przykładem gatunku, który został przypadkowo introdukowany jest czebaczek amurski (*Pseudorasbora parva*). Ryba ta została do Europy zawleczona wraz z materiałem zarybieniowym karpioyatych z terenów Azji. W Polsce po raz pierwszy odnotowany w 1990 roku. Czebaczek amurski rozprzestrzenił się bardzo szybko, do końca lat 90. notowany był w Wielkopolsce, na Mazowszu i na Dolnym Śląsku, obecnie występuje na terenie całej Polski, głównie w nizinnych i środkowych rejonach, zasiedla stawy hodowlane, jeziora, rzeki oraz mniejsze zbiorniki i rowy melioracyjne.

Innym bardzo szybko rozprzestrzeniającym się gatunkiem obcym jest trawianka (*Perccottus glenii*). Ta niewielka rybka dostała się na tereny Europy Środkowo-Wschodniej z Rosji, dokąd sprowadzany był w celach akwarystycznych i przypadkowo wraz z materiałem zarybieniowym. Uznawana za gatunek inwazyjny w Europie Środkowej i Wschodniej a także dużej części

Azji (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>). W Polsce obecność trawianki po raz pierwszy stwierdzono w 1993 roku. W 1996 zaobserwowano ten gatunek w Wiśle, w ciągu kolejnych lat obserwowano coraz większy zasięg gatunku i rozwój populacji w rzekach i stawach rybnych. Wielkość populacji ze względu na tempo rozwoju i ekspansji gatunku jest trudna do oszacowania, uważa się, że liczebność gatunku wciąż wzrasta (Grabowska i in. 2008).

Obce gatunki ryb wpływają przede wszystkim na rodzimą ichtiofaunę i zbiorowiska makrofitów. Przykłady szkodliwego wpływu możemy zaobserwować w populacjach pstrągów. Wprowadzenie pstrąga źródlanego do zbiorników doprowadziło do zmniejszenia się populacji pstrąga potokowego. Oba te gatunki odbywają tarło w tym samym czasie, niejednokrotnie wchodząc w interakcje rozrodcze. Ich potomstwo jest bezpłodne, co prowadzi do przerwania linii genetycznych i zanikania gatunków. Introdukowane gatunki ryb roślinożernych wprowadzane do jezior powodują zanik roślinności i cennych siedlisk. Szczególnie wyrazistym przykładem jest amur biały, który przyczynia się w największym stopniu do zaniku makrofitów w jeziorach do których jest wprowadzany. Nadmierne wyżeranie roślin powoduje, że narybek innych gatunków nie ma gdzie się schronić przed drapieżnikami, przez co populacje ryb występujących w danym zbiorniku maleją. W Wielkopolsce na kilka lat po wprowadzeniu amura do jezior zaobserwowano spadek połowów niektórych gatunków ryb a także zanik występowania ptaków wodnych.

Bardzo groźne dla ekosystemów jest również zawleczenie z gatunkami celowo wprowadzanymi do środowiska pasożytów, np. tasiemców i skorupiaków, wobec których rodzime gatunki nie wykształciły mechanizmów ochronnych.

Inną grupą gatunków obcych będących potencjalnie inwazyjnymi są makrofity. Przykładem z Wielkopolski może tu być nurzaniec śrubowy (*Vallisneria spiralis*) i nadwódka wielonasienna (*Hygrophila polysperma*) występujące w jeziorach Konińskich.

Zespół jezior Konińskich ze względu na silnie zmienione warunki związane z włączeniem go w system chłodniczy elektrociepłowni charakteryzuje się dużym bogactwem gatunków obcych, z czego gatunki inwazyjne stanowią prawie 50% wszystkich gatunków występujących w tym ekosystemie. Negatywne oddziaływanie tych gatunków to przede wszystkim konkurencja względem gatunków rodzimych, przenoszenie chorób i pasożytów a także w przypadku ok. 10% gatunków inwazyjnych oddziaływanie na budowle hydrotechniczne, co powoduje znaczne straty ekonomiczne. Przypadek jezior Konińskich jest o tyle ciekawy, że wiele z gatunków obcych występujących w tym systemie zalicza się do zwierząt. Występuje tu również bardzo wiele gatunków o nieznanym pochodzeniu, zaliczanych do taksonów kryptogenicznych (Najberek i Solarz 2011).

Gatunki obce sinic łączą w sobie dwa zagrożenia: inwazyjność oraz tworzenie zakwitów i wydzielanie toksyn. Jako przykład z Wielkopolski można tu podać gatunek sinicy *Cylindrospermopsis raciborskii*. Jest to gatunek charakterystyczny dla regionów subtropikalnych i tropikalnych, występujący w postaci nitkowatej w wodach śródlądowych. W Polsce obserwowany od 1973 roku (Burchardt 1977), początkowo jedynie w jeziorach sztucznie podgrzanych, wraz z ocieplaniem się klimatu i postępującą eutrofizacją zbiorników rozprzestrzeniający się również na inne zbiorniki. Występuje głównie w temperaturze 25-35°C, jednakże w klimacie umiarkowanym *C. raciborskii* notowany był również w niższych temperaturach, 15-18°C. Ze względu na duże możliwości przystosowywania się do różnych warunków gatunek ten z łatwością rozprzestrzenia się na nowe tereny i stwarza ryzyko dla bioróżnorodności. Dotychczasowe badania na terenie Wielkopolski wykazały, że *C. raciborskii* rozwija się głównie w jeziorach eutroficznych, płytszych, o wyższej przezroczystości, wyższych stężeniach NH_4^+ i azotu całkowitego niż w jeziorach w których nie zaobserwowano tego gatunku. W żadnym z badanych jezior nie stanowił on jednak gatunku dominującego, osiągając maksymalnie 18,3% biomasy sinic (Kokociński i Soininen 2012). Drugim bardzo ważnym i szkodliwym dla środowiska aspektem pojawienia się tego gatunku jest produkcja silnych neurotoksyn i hepatotoksyn.

PODSUMOWANIE

W warunkach pogarszającej się jakości wód jeziornych, a jednocześnie konieczności oceny jej stopnia zmian ważne stają się wskaźniki uwzględniające zarówno aspekty biologiczne, jak i fizyko-chemiczne. Jednym z warunków prawidłowej oceny siedliska ekosystemu wodnego jest umiejętność wykorzystania wskaźników biotycznych, które oparte są na składzie i udziale ilościowym poszczególnych gatunków w zbiorowisku (Kawecka i Eloranta 1994). Użycie glonów jako wskaźników może być zatem względnie precyzyjną i najprostszą metodą do sklasyfikowania jakości środowisk wodnych. Całkowita liczba gatunków jest miarą bogactwa gatunkowego, zróżnicowania wyrażającego biologiczną różnorodność, która zmniejsza się wraz z postępującą degradacją środowiska (Hilbricht-Ilkowska 1998). W badaniach ekologicznych wykorzystuje się (i) fakt występowania określonego gatunku (wskaźnik jakościowy) oraz (ii) fakt występowania gatunku w określonej liczebności (wskaźnik ilościowy) (Burchardt 1994). Szeroka gama czynników oddziałujących na ekosystem wodny w dużym stopniu wpływa na przezroczystość wody, od której zależy rozwój organizmów autotroficznych: makrofitów i glonów. Przezroczystość wody jest zależna przede wszystkim od ilości dopływających biogenów oraz unoszącej

się w wyniku turbulencji wód zawiesiny osadów, ale także od ilości organizmów występujących w toni wodnej. W jeziorach eutroficznych niska przezroczystość wody jest spowodowana występowaniem intensywnych zakwitów organizmów planktonowych.

Analiza wpływu szkodliwych czynników na ekosystem wodny wskazuje, że stopień przebudowy biocenozy naturalnej w wyniku antropopresji zachodzi bardzo intensywnie. Powstrzymanie negatywnych procesów eutrofizacji wymaga prowadzenia badań interdyscyplinarnych, w celu poznania mechanizmów funkcjonowania określonych obiektów wodnych na terenie Wielkopolski i wypracowania najbardziej skutecznych metod ich rekultywacji.

PODZIĘKOWANIA

Badania były częściowo finansowane ze środków Działalności Statutowej Zakładu Hydrobiologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

LITERATURA

1. Allan J. D. 1998. Ekologia wód płynących. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
2. Bajkiewicz – Grabowska E., Mikulski Z. 2011, Hydrologia ogólna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
3. Burchardt L., Pawlik – Skowrońska B. 2005. Zakwity sinic – konkurencja międzygatunkowa i środowiskowe zagrożenie. *Wiadomości Botaniczne*. 49 (1/2): 39–49.
4. Burchardt L. 1997. Changes in phytoplankton composition of Lake Pątnowskie, receiver of heated water and waste water from sugar factory (1972/73). *Seria Biologia*. 8: 1–119.
5. Burchardt L. 1994. Bioindykacja w ocenie ekosystemu jeziornego. W: Burchardt L. (red.). *Teoria i praktyka badań ekologicznych. Idee Ekologiczne*. Tom 4. Ser. Szkice 3: 71–76.
6. Błaszczyk A., Toruńska A., Kobos J., Browarczyk-Matusiak G., Mazur-Marzec H. 2010. Ekologia toksycznych sinic, zakwity sinic (*Cyanobacterii*). *KOSMOS*, Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika. 59: 286–287.
7. Choński A. 2007. *Limnologia fizyczna Polski*. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań.
8. Dobrowolski K.A., Lewandowski K. 1998. Ochrona środowisk błotnych w Polsce. stan i perspektywy. *Oficyna Wydawnicza Instytutu Ekologii PAN, Dziekanów Leśny*: 3–187.

9. Dojlido J.R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Warszawa.
10. Gąbka M. 2014. Koncepcja lasu modelowego w zarządzaniu i ochronie różnorodności biologicznej rzek Wełny i Flinty (Wielkopolska). Bogucki Wydawnictwo Naukowe, Poznań: 2–168.
11. Gąbka M. 2002. *Vallisneria spiralis* (Hydrocharitaceae) – nowy gatunek we florze Polski. *Fragm. Flor. Geobot. Polonica*. 9: 67–73.
12. Glińska-Lewczuk K., Burandt P. 2011. Effect of river straightening on the hydrochemical properties of floodplain lakes: Observations from the Łyna and Drwęca Rivers, N Poland. *Ecol. Eng.* 37 (5): 786.
13. Grabowska J., Witkowski A., Kotusz J. 2008. Inwazyjne gatunki ryb w polskich wodach – zagrożenie dla rodzimej ichtiofauny. Konferencja Polskiego Związku Wędkarskiego „Użytkownik rybacki – nowa rzeczywistość”, Spała.
14. Hilbricht-Ilkowska A. 1998. Różnorodność biologiczna siedlisk słodkowodnych. Problemy, potrzeby, działania.. W: Kraska M. (red.). *Idee Ekologiczne*. Tom 4. Ser. Szkice 1: 13–54.
15. Junk W. J., Bayley P. B., Sparks R. E. 1989. The flood pulse concept in river-floodplain systems. *Can. Spec. Publ. Fish. Aquat. Sci.* 106: 110–127.
16. Kajak Z.. 1995. Eutrofizacja nizinnych zbiorników zaporowych. W: Zalewski M. (red.), *Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych*. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Łódź: 33–41.
17. Kajak Z. 2001. *Hydrobiologia – limnologia*. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa.
18. Kokociński M., Soininen J. 2012. Environmental factors related to the occurrence of *Cylindrospermopsis raciborskii* (Nostocales, Cyanophyta) at the northeastern limit of its geographical range. *European Journal of Phycology*: 47 (1): 12–21.
19. Kawecka B., Eloranta P. 1994. *Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN: 85–158.
20. Kobos J., Błaszczyk A., Hohlfeld N., Toruńska-Sitarz A., Krakowiak A., Hebel A., Sutryk K., Grabowska M., Toporowska M., Kokociński M., Messyasz B., Rybak A., Napiórkowska-Krzebietke A., Nawrocka L., Pełechata A., Budzyńska A., Zagajewski P., Mazur-Marzec H. 2013. Cyanobacteria and cyanotoxins in Polish freshwater bodies. *Oceanological and Hydrobiological Studies*. 42 (4): 358–378.

21. Komárek J., Anagnostidis K. 1999. Cyanoprokaryota. 1. Teil: Chroococcales. Süßwasserflora von Mitteleuropa. VEB Gustav Fischer, Verlag. Heidelberg, Berlin. 19 (1): 2–548.
22. Komárek J., Anagnostidis K. 2005. Cyanoprokaryota. 2. Teil: Oscillatoriales. Süßwasserflora von Mitteleuropa. VEB Gustav Fischer, Verlag. Heidelberg, Berlin. 19 (2): 2–759.
23. Kraska M. 1988. Reakcje ekosystemu jeziornego na wody podgrzane ze szczególnych uwzględnieniem hydromakrofitów. Wyd. Naukowe UAM.
24. Kuczyńska-Kippen N., Messyasz B., Nagengast B. 2003. The influence of increasing uncontrolled recreation on the structure of plankton and macrophyte communities in the tunnel-valley lakes located in agricultural catchment area. Roczniki Akademii Rolniczej w Poznaniu CCCLIV, Botanika 6: 107–119.
25. Lampert W., Sommer U. 2001. Ekologia wód śródlądowych. Wydawnictwo Naukowe PWN.
26. Mazur-Marzec H., Spoo L., Kobos J., Pliński M., Meriloto J. 2008. Cyanobacterial hepatotoxins, microcystins and nodularins, in fresh and brackish waters of Pomeranian Province, northern Poland. Oceanological and Hydrobiological Studies. 37 (4): 3–21.
27. Messyasz B. 2006. Chlorophyta – plants connected with diverse water reservoirs. Biodiversity: Research and Conservation. 3–4: 157–161.
28. Messyasz B., Czerwik-Marcinkowska J., Lücke A., Uher B. 2012. Spatial structure of phytoplankton in Lake Holzmaar (Germany). Biodiversity: Research and Conservation. 28: 55–62.
29. Messyasz B., Maidana N.I., Mayr Ch., Luecke A. 2007. Summer phytoplankton and hydrochemical factors of the crater lake Laguna Azul (Santa Cruz, Argentina). Oceanological and Hydrobiological Studies. 36 (1): 95–105.
30. Messyasz B., Luecke A., Schleser G.H. 2003. Dominance of cyanobacteria *Planktothrix rubescens* (D. C. ex Gom.) Anagn. et Kom. in Lake Holzmaar, Germany – an indication of the trophic state? W: Algae and Biological State of Water. Acta Botanica Warmiae et Masuriae. 3: 9–17.
31. Mohamed Z. A. 2001. Accumulation of cyanobacterial hepatotoxins by *Daphnia* in some Egyptian irrigation canals. Ecotoxicol. Environ. Saf. 50: 4–8.
32. Najberek K., Solarz W. 2011. Jeziora Konińskie jako ognisko inwazji gatunków obcych w Polsce. Gatunki obce w faunie Polski. II: 614–623.

33. Osiecka R. 1995. Mutageniczne i cytotoksyczne działanie toksyn sinicowych. W: Zalewski M. (red.), Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Łódź: 111–124.
34. Padiśák J., Reynolds C.S. 1998. Selection of phytoplankton associations in Lake Balaton, Hungary, in response to eutrophication and restoration measures, with special reference to the cyanoprokaryotes. *Hydrobiologia*. 384: 41–53.
35. Petts G.E. 1989. Perspectives for ecological management of regulated rivers. W: Gore J.A., Petts G.E. (red.), Alternatives in Regulated River Management, CRC Press, Boca Raton, FL: 3–24.
36. Pieczyńska E. 2008. Eutrophication of the shallow lakes – importance of macrophytes. *Wiadomości ekologiczne*. 54 (1): 3–28.
37. Pikosz M., Messyasz B. 2015. Composition and seasonal changes in filamentous algae in floating mats. *Oceanological and Hydrobiological Studies*. 44 (2): 273–281.
38. Reynolds C. S. 1984. The ecology of freshwater phytoplankton. Cambridge University Press, Cambridge. 369 pp.
39. Sivonen K., Jones G. 1999. Cyanobacterial toxins. W: Chorus I., Bartram J. (red.), Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management. WHO Publ., E. & F. N. Spon, London-New York: 41–111.
40. Stanford J.A., Ward J.V. 1986. The Colorado river system. W: Davies B.R., Walker K.F. (red.), The Ecology of River Systems. Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands: 353–374.
41. Stefaniak K., Kokociński M., Messyasz B. 2005. Dynamics of *Planktothrix agardhii* (Gom.) Anagn. et Kom. blooms in polimictic Lake Laskownickie and Grylewskie (Wielkopolska region) Poland. *Oceanological and Hydrobiological Studies*. 34 (3): 125–136.
42. Szczukocki D., Dałkowski R., Krawczyk B., Zieliński M., Juszczyk R., Kubisiak-Banaszkiewicz L., Olejniczak B., Andrijewski G. 2015. Cyanobacterial blooms in Kaliski Region Water Reservoirs and water quality parameters. *Archives of Environmental Protection*. 41 (1): 15–23.
43. Tarkowska-Kukuryk M. 2013. Effect of phosphorous loadings on macrophytes structure and trophic state of dam reservoir on a small lowland river (eastern Poland). *Archives of Environmental Protection*. 39 (3): 33–46.
44. Wagner I., Zalewski M. 1995. Potencjalny wpływ globalnego ocieplenia

- klimatu na procesy biologiczne zachodzące w zbiornikach zaporowych. W: Zalewski M. (red.), Procesy biologiczne w ochronie i rekultywacji nizinnych zbiorników zaporowych. Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, Łódź: 177–188.
45. Wetzel R.G. 2001. Limnology: Lake and River Ecosystem. Academic Press San Diego, ss. 1006.

Rozdział 15

ZMIANY SEZONOWE ZAWARTOŚCI KRYSZTAŁÓW CaCO₃ ORAZ PERYFITONOWYCH OKRZEMEK NA POWIERZCHNI PLECH *CLADOPHORA GLOMERATA*

Beata Messyasz¹, Marta Pikosz¹, Joanna Piechota¹, Anna Radziszewska¹, Ewa Treska¹, Agata Kołodziejska²

¹ Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii Środowiska, Zakład Hydrobiologii, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii Eksperymentalnej, Zakład Ekofizjologii Roślin, ul. Umultowska 89, 61-614 Poznań

WSTĘP

Najczęściej spotykanym makroskopowym glonem w ekosystemach wodnych Polski jest zielenica *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. (Chlorophyta). Ze względu na liczne rozgałęzienia nici, potocznie zwana jest gałęzatką. Charakteryzuje się dużą zmiennością morfometryczną plechy, w rzekach może osiągać duże rozmiary nawet do 2 m długości, natomiast w jeziorach, stawach nici są krótsze 20-25 cm i liczniej rozgałęzione (Chudyba 1965, Pikosz i Messyasz 2015). Szybki przyrost biomasy powoduje tworzenie zwartych mat, które mogą być siedliskiem bytowania dla organizmów poroślowych. Gałęzátka większą część swojego cyklu życiowego spędza blisko powierzchni wody, gdzie przeprowadza fotosyntezę i intensywnie się namnaża. Powierzchnia gałęzátki wpływa na kształtowanie się specyficznych zbiorowisk peryfitonu i tworzenia się inkrustacji (Schroeder i in. 2015). Zewnątrzkomórkowy proces wytrącania węglanu wapnia powszechnie nazywa się kalcyfikacją i zachodzi w wyniku

fotosyntezy związanej z asymilacją CO_2 lub HCO_3^- – przez rośliny wodne (Borowitzka 1984).

Rozwój *Cladophora glomerata* w ekosystemach wodnych przypada na okres od kwietnia do października, z optimum w okresie letnim (Pikosz i Messyasz 2016). Wraz z rozwojem zielenicy następuje wytrącanie kryształów węgla wapnia na powierzchni plechy oraz kolonizacja przez drobne organizmy poroślowe, głównie okrzemki. Obecność CaCO_3 na powierzchni plech zielenic, np. *Ulva* bywa wyczuwalna w dotyku, im więcej kryształów tym plecha jest bardziej szorstka, kryształy mogą stanowić około 50% suchej masy makroglonów i mogą pokrywać nawet 90% powierzchni dojrzałych plech (Messyasz i in. 2010). Efekt szorstkiej powierzchni może być wzmocniony przez udział grupy peryfitonowych okrzemek obecnych pomiędzy kryształami (Messyasz i in. 2009, Messyasz i in. 2012). Reavie i Smol (1997) badając okrzemki bentosowe w rzece stwierdzili, że zbiorowiska epifitów porastające makrofity znacząco różnią się między sobą, a niektóre taksony okrzemek wykazują preferencję dla określonego substratu. Przyjęto, że zróżnicowanie gatunkowe epifitów występuje ze względu na architekturę przestrzenną substratu jakim jest różne wykształcenie plechy makrozielenic (*Cladophora* – rozgałęziona; *Ulva* – tubokształtna). Czynnikiem różnicującym strukturę zbiorowisk epifitów może być także rodzaj badanego ekosystemu wodnego – jezioro, rzeka, staw. Ponadto sam charakter zbiorowisk zielenic nitkowatych może być różny ze względu na strukturę płatu (zwartą, luźną) i zajmowaną powierzchnię. Z tego też względu charakterystyka sezonowych i przestrzennych zmian zbiorowisk epifitycznych na makrozielenicach uwzględnia także obserwacje plech z brzegu i ze środkowej części płatów makroglonów. Rodzaj makrozielenicy i struktura tworzonych przez nią płatów w różnych ekosystemach wodnych wpływa na zróżnicowanie struktury ilościowej zbiorowisk okrzemek epifitycznych i wytrąconych soli wapnia.

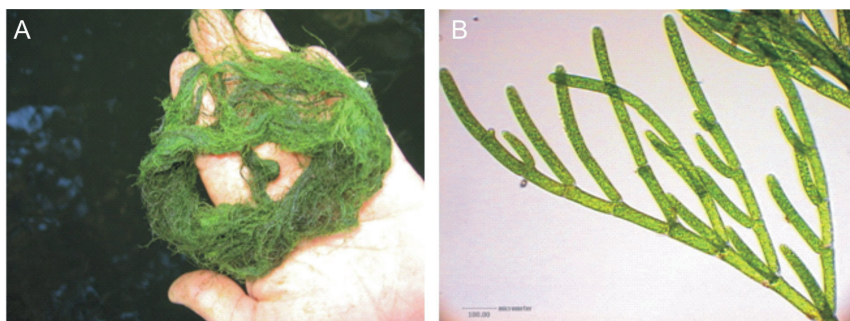
Wiązanie jonów wapnia z wody przez makroglony i rośliny wyższe oddziałuje na chemizm wód. Intensywne odkładanie CaCO_3 prowadzi do dekalcyfikacji wody (Pełechaty 2004). Celem pracy była ocena poziomu zwapnienia plech gałązkatki pobranej z rzeki i w jeziorze w różnych porach roku. Ponadto oceniono udział okrzemek peryfitonowych w suchej masie makrozielenicy.

OBIEKTY BADAŃ

Obiektem badań były (i) nici gałązkatki, które stanowiły miejsce wytrącania się (ii) kryształów węgla wapnia oraz były miejscem kolonizacji przez (iii) peryfitonowe okrzemki.

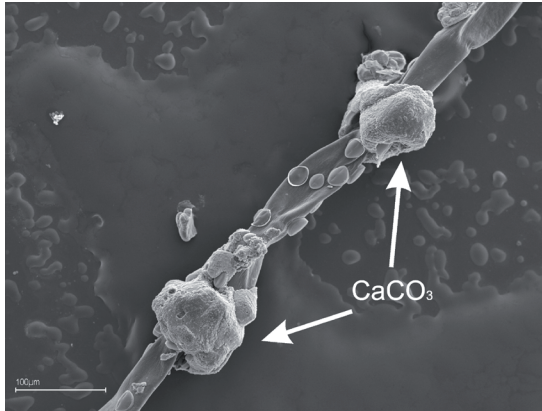
Gałązkatka (ryc. 1) ze względu na obecność chlorofilu b zaliczana jest do zielenic, występuje zarówno w morzach, jak i wodach słodkich. Gałązkatka

tworzy silnie rozgałęzioną plechę o barwie ciemnozielonej, osiągającą niekiedy kilkanaście centymetrów długości (Messyasz i in. 2015). Plecha przyczepiona jest do podłoża, i może łatwo się od niego oderwać wypływając na powierzchnię wody. Plecha tej zielenicy jest zbudowana z komórek wielojądrowych, które posiadają materiał zapasowy – skrobię znajdującą się w pirenoidach. Ściana komórkowa złożona jest z dwóch warstw zewnętrznej i wewnętrznej (Fritsch 1935, Starmach 1972). Gałęzatką jest głównie używana jako glon ozdobny hodowany w akwariach oraz ma zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym.



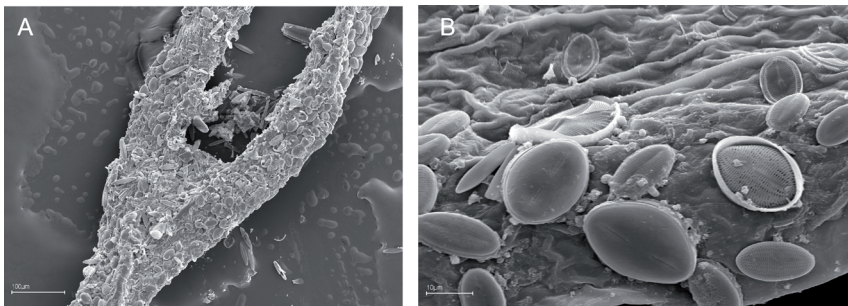
Ryc. 1. Nici *Cladophora glomerata* (A) oraz liczne rozgałęzienia plechy (B).

Inkrusty węgla wapnia (ryc. 2). Węglan wapnia o wzorze chemicznym CaCO_3 jest białą, bezwoną solą kwasu węglowego i wapnia. Dobrze rozpuszcza się pod wpływem kwasu solnego. CaCO_3 może występować w trzech odmianach polimorficznych: aragonit, kalcyt i wateryt, z czego kalcyt jest najczęściej spotykany (Mukkamala i in. 2006, Rodriguez-Blanco i in. 2011). W przyrodzie powszechnie występuje zjawisko tworzenia i gromadzenia substancji mineralnych przez organizmy żywe. Proces wytrącania węgla wapnia (osadzania się soli wapniowych) na glonach powszechnie nazywa się kalcyfikacją / inkrustacją / zwapnieniem. Taki proces prowadzi do biologicznego odwapnienia wody (Pieczyńska 2008). Analiza chropowatych fragmentów plech *Cladophora* wykonana za pomocą mikroskopii skaningowej (SEM) wskazała, iż na ich powierzchni również obecne są liczne zespoły kryształów CaCO_3 .



Ryc. 2. Zespoły kryształów CaCO_3 na powierzchni nici *Cladophora glomerata* (SEM, 2012).

Peryfitonowe okrzemki (ryc. 3). Zbiorowisko peryfitonu w różnych fazach swojego rozwoju różni się nie tylko strukturą gatunkową, ale także przyrastającą biomasą. W obrębie okrzemek poroślowych wyróżnia się okrzemki wolno przemieszczające się po substracie (ruchliwe) i przytwierdzone do niego na stałe. Wstępne badania plech *Ulva* wskazują, że *Amphora ovalis*, *Cocconeis placentula* i *Ulnaria ulna* należą do okrzemek, które jako pierwsze kolonizują nowy, dostępny substrat. Później struktura gatunkowa zbiorowiska epifitów staje się bardziej zróżnicowana a zwiększona liczebność okrzemek związana jest z rosnącą powierzchnią substratu i możliwością jej zasiedlenia.



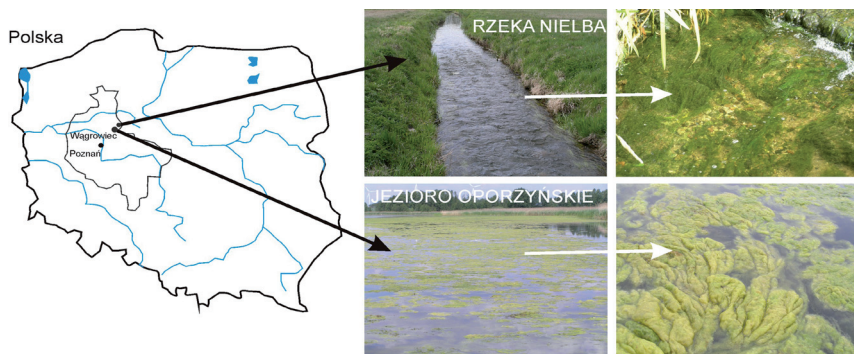
Ryc. 3. Rozgałęziona nić *Cladophora glomerata* z okrzemkami epifitycznymi (A) i pionierskie komórki *Cocconeis placentula* zasiedlające plechę (B).

TEREN BADAŃ

Próby zielenic z rodzaju *Cladophora* wykorzystane podczas przeprowadzenia badań pobrano z dwóch stanowisk w województwie Wielkopolskim, powiat wągrowiecki (Rys. 4) w okresie wegetacyjnym w 2015 roku. Gałęzatką występowała masowo w miesiącach od maja do października w rzece Nielbie (N 52°48', E 17°12') oraz w Jeziorze Oporzyńskim (N 52°55', E 17°9').

Rzeka Nielba znajduje się w środkowo-wschodniej części województwa wielkopolskiego, w powiecie wągrowieckim (ryc. 4). Według klasyfikacji rzek, ze względu na długość i wielkość dorzecza, Nielba należy do niewielkiego ciek wodny i posiada około 27 km długości, a powierzchnia zlewni wynosi 158,6 km². Na 7 km biegu rzeki wpływa do niej największy jej lewobrzeżny dopływ Redgoszcz. Przepływa przez miejscowość Rgielsko i miasto Wągrowiec, pozostały obszar to tereny rolnicze, a uchodzi do rzeki Wełny na terenie Wągrowca. Na obszarze zlewni występują cztery jeziora: Łeknińskie, Bracholińskie, Rgierskie (przez które przepływa) oraz Stępuchowskie.

Jezioro Oporzyńskie znajduje się w pobliżu miejscowości Oporzyn około 20 km na północ od Wągrowca (ryc. 4). Jezioro znajduje się w zagłębieniu, które jest otoczone wzgórzami o bardzo stromych zboczach, co pozwala na szybki spływ powierzchniowy z okolicznych pól uprawnych. Ma powierzchnię 15 ha a średnia głębokość wynosi 1,2 m; w okresie letnim nie zakłada się stratyfikacja wód. Brzeg jeziora pokryty jest szerokim (do 10 m) oraz gęstym pasem szuwarów z dominacją *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex Stued. i *Typha latifolia* L. Powierzchnia zlewni jeziora ma charakter rolniczy, a udział lasów nie przekracza 5%.



Ryc. 4. Mapa Polski z zaznaczonymi miejscami poboru prób oraz zdjęcia badanych ekosystemów wodnych z gałęzatką.

METODY BADAŃ

Pobór prób

Próby wody i plech gałęzatkii, niezbędne do przeprowadzenia badań pobierano w obu ekosystemach wodnych od 8 maja do 31 października 2015 roku, w odstępach tygodniowych. W celu wykazania różnic sezonowych w udziale kryształów węglanu wapnia i okrzemek w suchej masie makrozielenicy wyróżniono trzy sezony: wiosna (próby z V i VI), lato (próby z VII i VIII) oraz jesień (próby z IX i X), będących odpowiednikiem różnych okresów wegetacyjnych zielenic nitkowatych. Pomiaru temperatury wody, pH, TDS i przewodnictwa elektrolitycznego oraz natlenienia wody wykonano w terenie za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego *YSI Professional Plus* (Hermanowicz i in. 1999). Analizę składu chemicznego prób wykonano przy użyciu spektrofotometru typu Handbook Hach Company DR 1210. Oznaczono następujące parametry NaCl, Fe, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻ (HachLange 2006, 2010).

Identyfikację taksonomiczną zielenic nitkowatych przeprowadzono na podstawie pomiarów morfometrycznych plech, korzystając z aktualnych opracowań dotyczących systematyki glonów makroskopowych (Starmach 1972, Szoszkiewicz i in. 2010).

Metody badań laboratoryjnych

Na wadze laboratoryjnej odważono po 1 g suchej masy zielenic. Metoda określenia udziału kryształów i okrzemek w plechach zielenic nitkowatych z rodzaju *Cladophora* polegała na dodaniu 10 ml 50% nadtlenu wodoru (H₂O₂) do próbek, w których znajdowała się sucha masa glona. Probówki umieszczono w cylindrach miarowych do połowy wypełnionych wodą. Proces rozkładu materii organicznej pod wpływem H₂O₂ przebiegał w temperaturze 98°C przez 8 godzin. Pozostałą suchą materię nieorganiczną (pancerzyki okrzemek i kryształy węglanu wapnia) ważono, a następnie w celu ich separacji rozpuszczono węglan wapnia w 10 ml rozcieńczonego kwasu solnego (HCl). Próby ponownie ważono i określono, na podstawie różnicy mas, zawartość poszczególnych frakcji w suchej masie.

Strukturę gatunkową okrzemek analizowano z wykorzystaniem preparatów stałych, przygotowanych zgodnie z procedurą podawaną przez Batarbee (1988). Preparaty analizowano pod mikroskopem świetlnym przy powiększeniu x100 z użyciem olejku imersyjnego. Oznaczenie taksonomiczne okrzemek do gatunku prowadzono z wykorzystaniem aktualnych kluczy diatomologicznych (Guiry i Guiry 2015). Dokumentację fotograficzną wykonano przy użyciu kamery cyfrowej podłączonej do mikroskopu Axioskop 2 MOT firmy Zeiss. Natomiast szczegółowa analiza mikroskopowa przy zastosowaniu mikroskopu

skaningowego (SEM) potwierdziła obecność znacznej ilości kryształów i okrzemek na powierzchni nici gałęzatkii.

WYNIKI

Warunki siedliskowe

Parametry fizyko-chemiczne opracowano w oparciu o wyniki analiz uzyskanych w trakcie równolegle prowadzonych badań na rzece Nielbie i jeziorze Oporzyńskim. Na analizowanych stanowiskach temperatura wody wahała się od $16,4^\circ\text{C}$ wiosną do $22,5^\circ\text{C}$, latem, przy czym najwyższa temperatura wody została odnotowana w jeziorze Oporzyńskim (tab. 1). Zarówno w rzece jak i w jeziorze w okresie letnim obserwowano wyraźny spadek poziomu lustra wody co skutkowało wzrostem wartości koloru i mętności wody oraz wartości przewodnictwa elektrolitycznego.

Wartości pH były zbliżone i wahały się w granicach 7,5 do 8,4. Przy czym najniższe pH odnotowano w stanowisku zlokalizowanym w rzece Nielbie a najwyższe w jeziorze Oporzyńskim (tab. 1).

Analizując zmiany w natlenieniu wód najwyższą wartość obserwowano w jeziorze Oporzyńskim, która wynosiła 135% wiosną a najniższe w rzece Nielbie, które wynosiło 49%, przy czym pozostałe wartości kształtowały się w granicach od 56% do 120% (tab. 1). Natomiast wartości siarczanów na obu stanowiskach we wszystkich sezonach były zbliżone i wynosiły od 53 do 84 mg L^{-1} .

Wartości stężenia fosforanów były bardzo zbliżone, kształtowały się od 0,37 do $0,72 \text{ mg L}^{-1}$ w jeziorze Oporzyńskim i od 0,39 do $0,43 \text{ mg L}^{-1}$ w rzece Nielbie. W obu typach ekosystemów wodnych stwierdzono stopniowy wzrost stężenia fosforanów w ujęciu sezonowym od wiosny do jesieni (tab. 1). Podobne duże wartości uzyskano także dla NH_4 , które wahały się od 0,18 do $0,83 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabela 1. Średnie wartości parametrów fizykochemicznych wody w badanych ekosystemach w roku 2015.

Parametr	Jezioro Oporzyńskie			Rzeka Nielba		
	wiosna	lato	jesień	wiosna	lato	jesień
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	16,4	22,5	15,8	16,9	21,2	16,9
pH	8,4	8,3	7,9	7,5	7,6	7,6
Głębokość wody (cm)	120	90	96	71	25	65
Kolor (PtCo)	42	44	23	39	50	51
Mętność (FAU)	3,5	5,5	6,5	2,6	1,9	2,7
TDS (mg L^{-1})	298	225	262	114	311	298
EC ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	654	517	528	669	625	654

Parametr	Jezioro Oporzyńskie			Rzeka Nielba		
	wiosna	lato	jesień	wiosna	lato	jesień
NH ₄ (mg L ⁻¹)	0,57	0,34	0,28	0,18	0,83	0,29
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	53	72	72	84	68	70
DO (%)	135	120	75	82	49	56
N-NO ₃ (mg L ⁻¹)	0,31	0,42	0,67	0,38	0,30	0,82
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	0,37	0,51	0,72	0,39	0,40	0,43
Chl a (µg L ⁻¹)	7,9	8,0	5,9	6,7	13,6	8,5

EC – przewodnictwo, TDS – całkowita ilość substancji rozpuszczonych, DO – nasycenie tlenem

Zróźnicowanie morfometryczne plech gałęzatk

Analizując wyniki pomiarów długości i szerokości plech *Cladophora glomerata* pobranych z rzeki i jeziora stwierdzono wyraźne różnice w obrębie długości i szerokości komórek oraz w średnicy pirenoidów (tab. 2). Populacja gałęzatk w rzece charakteryzowała się trzykrotnie większymi rozmiarami komórek i dwukrotnie większą średnicą pirenoidów. Nici przez cały okres sezonu wegetacyjnego przytwierdzone były do dna lub kamieni. Natomiast w przypadku populacji pochodzącej z jeziora nici gałęzatk unosiły się na powierzchni lustra wody i często tworzyły gęste, zwarte maty o grubości dochodzącej do 90 cm. Niezależnie od miejsca pochodzenia obie populacje gałęzatk wykazywały tendencję do zwiększania rozmiarów swoich komórek w okresie od wiosny do początku jesieni.

Tabela 2. Charakterystyka morfometryczna nici *Cladophora glomerata* pochodzących z rzeki i jeziora.

Gatunek	Stanowisko	Długość komórek µm (min-max)	Szerokość komórek µm (min-max)	Średnica pirenoidów (µm)	Forma występowania	Kolor
<i>Cladophora glomerata</i>	rzeka Nielba	223-634	47-131	3-12	nici przytwierdzone do dna	ciemnozielony
<i>Cladophora glomerata</i>	Jezioro Oporzyńskie	132-225	26-50	5-7	wolno unoszące się na powierzchni jeziora, gęsta mata	jasnozielony

Poziom zwapnienia plech

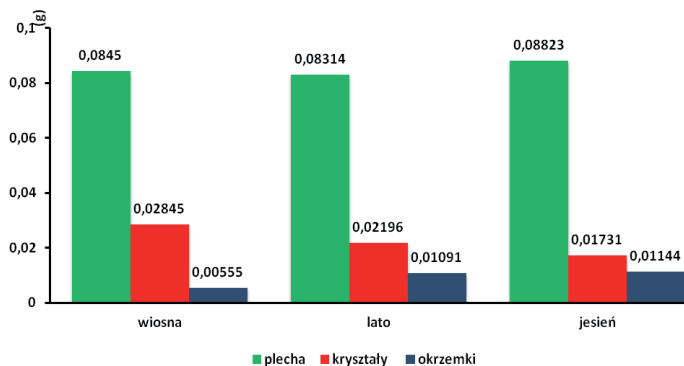
Plechy badanych słodkowodnych glonów z rodzaju *Cladophora* charakteryzują się stosunkowo dużą zawartością wody w stosunku do całkowitej świeżej masy, która stanowi ponad 80%, a w niektórych przypadkach dochodzi nawet do 90%. Pozostała część to sucha masa, w skład której wchodzi masa zielenicy (materia organiczna), peryfitonowych okrzemek oraz wytrąconych kryształów. Kryształy wytrącone na powierzchni plech występują w postaci zespołów (ryc. 2). Jeden kryształ wyrasta z drugiego, nachodzą na siebie warstwa po warstwie, przy czym nie posiadają one wyraźnej struktury. Węglan wapnia stanowił maksymalnie około 24% suchej masy gałązki w rzece Nielbie i 30% suchej masy gałązki w jeziorze Oporzyńskim (tab. 3 i 4).

Tabela 3. Udział procentowy kryształów, okrzemek i materii organicznej w suchej masie gałązki z rzeki Nielby w sezonie wegetacyjnym 2015 r.

udział % poszczególnych frakcji w suchej masie	wiosna	lato	jesień
plecha <i>Cladophora glomerata</i>	71,24	70,77	75,97
kryształy CaCO_3	23,87	19,38	14,49
okrzemki	4,89	9,85	9,55

Z uzyskanych danych wynika, że szorstkość plech zależy głównie od zawartość węglanu wapnia w suchej masie glona, a udział okrzemek zmienia się w zależności od sezonu i analizowanego ekosystemu (ryc. 5 i 6). W rzece Nielbie materia organiczna (masa zielenicy) wykazywała niewielki wzrost w całym sezonie wegetacyjnym, osiągając wartości na poziomie 71-76% w suchej masie. Równocześnie wykazano spadek poziomu zwapnienia plech gałązki rzecznej w ujęciu sezonowym od wiosny do jesieni, przy równoczesnym trendzie wzrostu udziału peryfitonu w suchej masie z 5 do 10% (tab. 3, ryc. 5).

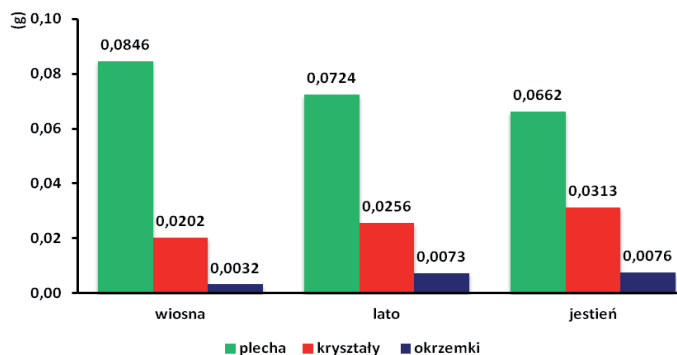
Zupełnie inaczej przedstawiał się udział procentowy poszczególnych frakcji w suchej masie gałązki pobieranej z jeziora Oporzyńskiego. Materia organiczna plechy *Cladophora glomerata* systematycznie była coraz niższa w ujęciu sezonowym w stosunku do wiosny i zmniejszyła się o 10% latem i dalsze 5% jesienią (tab. 4, ryc. 6). Równolegle, bardzo wyraźnie zwiększał się poziom zwapnienia plech gałązki z 19% wiosną do prawie 30% jesienią. Systematycznie przyrastała również masa okrzemek z 3% wiosną do 7% jesienią.



Ryc. 5. Średnie masy frakcji organicznych i nieorganicznych tworzących całkowitą masę plech *Cladophora glomerata* w rzece Niełbie.

Tabela 4. Udział procentowy kryształów, okrzemek i materii organicznej w suchej masie gałązki z jeziora Oporzyńskiego w sezonie wegetacyjnym 2015 r.

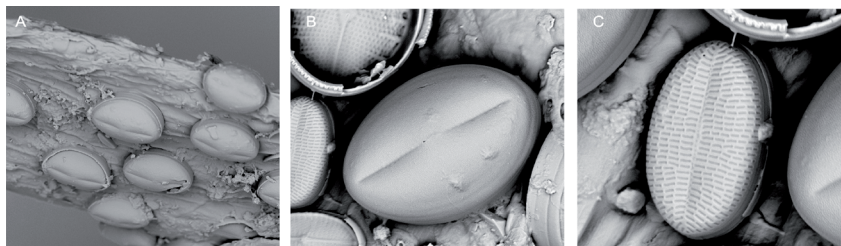
udział % poszczególnych frakcji w suchej masie	wiosna	lato	jesień
plecha <i>Cladophora glomerata</i>	78,41	68,91	63,01
kryształy CaCO ₃	18,65	24,12	29,76
okrzemki	2,94	6,97	7,23



Ryc. 6. Średnie masy frakcji organicznych i nieorganicznych tworzących całkowitą masę plech *Cladophora glomerata* w jeziorze Oporzyńskim.

Udział peryfitonu

Na powierzchni plechy poza wytraconymi kryształami występują zbiorowiska okrzemek peryfitonowych (ryc. 7). Okrzemki peryfitonowe, zbudowane są głównie z krzemionki, która stanowi do 1/10 całkowitej suchej masy plechy *Cladophora*. Najwyższe średnie wartości (9,85%) dla okrzemek zanotowano latem w rzece Nielbie, natomiast maksymalny ich udział w jeziorze Oporzyńskim dochodzi do 7,23% s.m. w okresie jesieni. W trakcie analiz ilościowych zwrócono uwagę na okrzemkę *Cocconeis placentula* Ehr., która okazała się być gatunkiem występującym licznie we wszystkich próbach – jej frekwencja wyniosła 100%. Zauważono jednak, że różnie przedstawia się liczebność tego gatunku w rzece i jeziorze. W obrębie dominujących okrzemek peryfitonowych, które rozwijały się na gałęzatkę pochodzącej z rzeki były *Cocconeis placentula* Ehr. (dominacja dochodząca do 75%), *Cymatopleura elliptica* (Breb.) W. Smith, *Gomphonema olivaceum* (Horn.) Breb. i *Ulnaria ulna* (Nitzsch.) P. Compere w Jahn. Analiza plech gałęzatkę z jeziora Oporzyńskiego wykazała w obrębie dominantów: *Epithemia sorex* Kützing, *Cocconeis placentula* Ehr. (dominacja dochodząca do 15%), *Achnanthydium minutissimum* (Kützing) Czarnecki i *Amphora ovalis* Kützing.



Ryc. 7. Okrzemki epifityczne na powierzchni nici *Cladophora glomerata* (A); *Cocconeis placentula* porastająca plechę całą powierzchnią okrywającą (B); *Cocconeis placentula* var. *euglypta* z wyraźną ornamentacją panczyka z pięcioma aerolami tworzącymi prążki (C) (SEM, fot. Ł. Peszek).

W okresie prowadzonych badań we wszystkich próbach dominowały alkalifilne gatunki okrzemek (54,35%). Stwierdzono 17 gatunków około neutralnych (18,48%), 9 gatunków to alkalibionty (9,78%), 3 gatunków acidofilnych (3, 26%). Wśród oznaczonych okrzemek stwierdzono 1 gatunek acidobiontyczny (*Eunotia exigua*) (tab. 5). W zbiorowiskach przeważały okrzemki preferujące wysokie stężenie tlenu w wodzie. Najwięcej bo 24 gatunki

(26,08%) posiadały preferencję do wody z 75% natlenienia, 22 gatunki (23,91%) do wód o 50% natlenieniu, natomiast 18 gatunków (19,57%) preferowało wodę o 100% natlenieniu. Jeden gatunek wystąpił w wodach o 10% natlenienia, była to *Cyclotella meneghiniana*. Natomiast 7 gatunków okrzemek charakteryzowało wodę o 30% natlenieniu (*Gomphonema parvulum*, *Navicula minima*, *Navicula rhunhocephala*, *Nitzschia acicularis*, *Nitzschia palea*, *Stephanodiscus hantzchi*, *Surirella ovalis*). W przypadku statusu troficznego wyraźnie dominowały taksony eutroficzne (35) oraz w takiej samej ilości gatunki mezo-eutroficzne (23) i oligo-eutroficzne. W próbach wystąpiły po 2 gatunki oligo-mezotroficzne (*Eunotia praeurupta*, *Tabellaria fenestrata*) i hypertroficzne (*Nitzschia palea*, *Stephanodiscus hantzschii*). Tylko 4 gatunki to okrzemki preferujące siedlisko oligotroficzne (*Cyclotella bodanica*, *Eunotia tenella*, *Stauriforma exiguiiformis*).

Tabela 5. Charakterystyka ekologiczna okrzemek peryfitonowych osiągających >5% w próbach z *Cladophora glomerata* z rzeki Nielby i Jeziora Oporzyńskiego (pH, O-koncentracja tlenu, S – saprobowość, T-trofia; według Van Dama i in. 1994).

Takson	pH	O	S	T
<i>Achnanthes clevei</i> Grunow	4	2	2	4
<i>Achnanthidium exiguum</i> (Grunow) Czarnecki	4	1	2	7
<i>Achnanthes lanceolata</i> (Brébisson) Grunow	4	3	3	5
<i>Achnanthidium minutissimum</i> Kützing	3	1	2	7
<i>Achnantes minutissima</i> var. <i>jackii</i> (Robenhorst) Lange-Bertalot	3	-	1	-
<i>Actinocyclus normanii</i> (Gregory ex Greville) Hustedt	4	3	3	5
<i>Amphora ovalis</i> Kützing	4	2	2	5
<i>Amphora pediculus</i> Kützing	4	2	2	5
<i>Amphora veneta</i> Kützing	5	3	4	5
<i>Aulacoseira granulata</i> (Ehrenberg) Ralfs	4	3	2	5
<i>Caloneis amphisbaena</i> (Bory)Cleve	4	3	3	5
<i>Cocconeis placentula</i> Ehrenberg	4	3	2	5
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>euglypta</i> (Ehrenberg) Grunow	4	3	2	5
<i>Cocconeis placentula</i> var. <i>lineata</i> (Ehrenberg)	4	3	2	5
<i>Cyclotella bodanica</i> Grunow	3	1	1	1

<i>Cyclotella meneghiniana</i> Kützing	4	5	4	5
<i>Cyclotella ocellata</i> Pantocsek	4	1	1	4
<i>Cyclotella operculata</i> Kütz., Tenn.	-	-	-	-
<i>Cyclotella radiosa</i> (Grun.) Lemm.	4	2	2	5
<i>Cymatopleura elliptica</i> (Brebisson) W. Smith	4	2	2	5
<i>Cymatopleura solea</i> (Brebisson) W. Smith	4	3	2	5
<i>Cymbella affinis</i> (Kützing)	4	1	2	5
<i>Cymbella helvetica</i> Kütz.	4	1	1	3
<i>Cymbella lanceolata</i> (Ehr.) Kirch.	4	1	2	7
<i>Diatoma vulgaris</i> Bory	5	2	2	4
<i>Diatoma tenuis</i> Aghardh	4	3	3	5
<i>Encyonema minutum</i> (Hilse ex Raben.) D. G. Mann	3	-	-	-
<i>Encyonopsis microcephala</i> (Grunow) Krammer	4	1	1	4
<i>Epithemia argus</i> Kützing	4	-	1	3
<i>Epithemia sorex</i> Kützing	5	2	2	5
<i>Epithemia sorex</i> var. <i>gracilis</i> Hustedt	-	-	-	-
<i>Eunotia bilunaris</i> var. <i>bilunaris</i> (Ehrenberg) Mills	-	-	-	-
<i>Eunotia exigua</i> (Brebisson) Robenhorst in Hustedt	1	2	3	7
<i>Eunotia lunaris</i> Ehrenberg (Grunow)	-	-	-	-
<i>Eunotia praerupta</i> Ehrenberg	2	1	1	2
<i>Eunotia tenella</i> (Grun.) Hustedt	2	1	1	1
<i>Fragilariforma bicapitata</i> (A. Mayer) D.M. Williams i Round	3	1	2	7
<i>Fragilaria capucina</i> Desmazières	3	-	2	3
<i>Fragilaria voucheriae</i> (Kütz.) Petersen	4	3	3	5
<i>Fragilaria crotonensis</i> Kitton	4	2	2	3
<i>Stauroforma exiguiformis</i> (Lange-Bertalot) Flower, Jones i Round	3	1	1	1
<i>Staurosirella pinnata</i> (Ehr.) D.M. Williams i Round	4	1	2	7
<i>Ulnaria ulna</i> (Nitzch.) P. Compere w Jahn	4	3	4	7

<i>Ulnaria delicatissima</i> var. <i>angustissima</i> (Grunow) M. Aboal i P.C. Silva	4	2	2	7
<i>Gomphonema acuminatum</i> Ehrenberg	4	2	2	5
<i>Gomphonema coronatum</i> Ehrenberg	-	-	-	-
<i>Gomphonema bohemicum</i> (Reichelt & Fricke)	3	-	-	1
<i>Gomphonema olivaceum</i> (Horn.) Breb.	5	2	2	5
<i>Gomphonema parvulum</i> Kützing	3	4	4	5
<i>Gomphonema truncatum</i> Ehr.	4	2	2	4
<i>Hippodonta capitata</i> (Ehr.) Lange-Bertalot, Metzeltin & Witkowski	4	3	3	4
<i>Meridion circulare</i> (Greville) Aghardh	4	2	2	7
<i>Navicula cincta</i> (Ehrenberg) Ralfs	4	3	3	5
<i>Navicula dicephala</i> (Ehr.) W. Smith	-	-	-	-
<i>Navicula digitoradiata</i> (Gregory) Ralfs	4	-	-	-
<i>Navicula gregaria</i> Donkin	3	3	3	7
<i>Navicula lanceolata</i> (Agh.) Ehrenberg	4	3	3	5
<i>Navicula menisculus</i> Schumann	4	3	3	5
<i>Navicula minima</i> Grunow	4	4	4	5
<i>Navicula placentula</i> Ehrenberg	3	1	1	-
<i>Navicula radiosa</i> Kützing	3	2	2	4
<i>Navicula rhynchocephala</i> Kützing	4	4	2	7
<i>Navicula scutelloides</i> W. Smith	5	-	1	5
<i>Navicula tripunctata</i> (O.F. Muller) Bory	4	2	2	5
<i>Neidium minutissimum</i> Krasske	-	-	-	-
<i>Neidium iridis</i> (Ehrenberg) Cleve	3	1	2	3
<i>Nitzschia acicularis</i> (Kützing) W. Smith	4	4	3	5
<i>Nitzschia dissipata</i> (Kützing) Grunow	4	2	2	4
<i>Nitzschia incospicua</i> Grunow	4	3	3	5
<i>Nitzschia linearis</i> (Aghardt) W. Smith	4	2	2	4
<i>Nitzschia palea</i> (Kützing) W. Smith	3	4	5	6

Nitzschia recta Hantzsch in Rabenhorst	4	2	2	7
<i>Nitzschia sigmoidea</i> (Nitzsch) W. Smith	4	3	2	5
<i>Pinnularia viridis</i> (Nitzsch) Ehrenberg	3	3	2	7
<i>Rhoicosphenia abbreviate</i> (Aghardh) Lange-Bertalot	4	2	2	5
<i>Rhopalodia gibba</i> (Ehrenberg) O. Muller	5	3	2	5
<i>Stauroneis anceps</i> Ehrenberg	3	2	2	4
<i>Staurosira construens</i> (Ehr.) Grunow	4	1	2	4
<i>Stephanodiscus hantzschii</i> Grunow	5	4	4	6
<i>Surirella minuta</i> Brébisson	4	3	3	5
<i>Surirella ovalis</i> Brébisson	4	4	3	5
<i>Tabellaria fenestrata</i> (Lyngbye) Kützing	3	1	2	2
<i>Tabellaria flocculosa</i> Kützing	2	1	2	3

Legenda:

R (pH): 1 – acidobionty, 2 – acidofile, 3 – okołoneutralne, 4 – alkalifile, 5 – alkalibionty, 6 – indyferentne;

O (koncentracja tlenu): 1-100% natlenienia, 2 – 75% natlenienia, 3 – 50% natlenienia;

S (saprobowość): 1 – oligosaproby, 2-B-mezosaproby, 3 – L-mezosaproby, 4-mezo/polisaproby;

T (status troficzny): 1 – oligotroficzne, 2 – oligo-mezotroficzne, 3 – mezotroficzne, 4-mezo-eutroficzne, 5 – eutroficzne, 6 – hypertroficzne, 7 – oligo-eutroficzne;

- brak charakterystyki ekologicznej

DYSKUSJA

Warunki siedliskowe, w których plechy gałęzatk (podłoże) występują są bardzo ważne dla ich rozwoju, jak i rozwoju glonów epifitycznych (poroślowych) (Mäkinen i Aulio 1986). Uzyskane w trakcie badań wartości parametrów fizyko-chemicznych charakteryzują wody z plechami *Cladophora* jako zasobne w pierwiastki biogenne (mineralne formy azotu i fosforu). Zarówno na stanowisku rzeczonym jak i jeziornym obserwowano podobne, duże wartości stężenia fosforanów i azotu amonowego. Na obu stanowiskach badawczych odnotowano także duże wartości przewodnictwa elektrolitycznego (tab. 1). Obecność pierwiastków biogenych (azot i fosfor), jest niezbędna do

normalnego rozwoju wszystkich organizmów autotroficznych. W zależności od rodzaju zlewni, jej zagospodarowania, ukształtowania oraz wielu innych elementów, zmienia się znacząco stężenie tych biogenów w cieku lub zbiorniku wodnym (Allan 1998, Kawecka i Eloranta 1994, Kajak 1998). Różne gatunki glonów wykazują zróżnicowane preferencje w stosunku do zawartości azotu i fosforu w wodzie. Tym samym trofia zbiornika kształtuje skład taksonomiczny i ilościowy makroglonów i występującego na ich powierzchni peryfitonu w rzekach i jeziorach (Van Dam i in. 1994, Winter i Duthie 2000). Na skład flory okrzemek wywiera wpływ również odczyn wody. Wody o odczynie zasadowym z reguły charakteryzują się dużym bogactwem gatunkowym, podczas gdy wody kwaśne, dystroficzne mają ubogą florę okrzemkową (Denys 2007, Reynolds 1984). Wartości pH wody z plechami *Cladophora* wahały się w granicach od 7,5 (rzeka Nielba) do 8,4 (Jezioro Oporzyńskie).

Duże znaczenie w rozwoju kryształów węglanu wapnia i zbiorowisk peryfitonu ma wielkość powierzchni substratu. W badaniach dysponowano plechami *Cladophora* zarówno z płytkiej rzeki Nielby jak i płytkiego jeziora Oporzyńskiego. Średnia długość nici *Cladophora* na stanowisku jeziornym wahała się w granicach od 5,98 cm do 120,43 cm a średnia szerokość wynosiła od 0,17 mm. Natomiast w przypadku rzeki Nielby średnia długość plech wynosiła 139,83 cm przy szerokości 0,23 mm. Jezioro Oporzyńskie charakteryzowało się wyraźnie krótszymi formami nici *Cladophora* niż te odnotowane w rzece Nielbie. Doniesienia literaturowe potwierdzają uzyskane w niniejszych badaniach wyniki, że plechy jeziorne znacznie różnią się pod względem morfologicznym od plech rzecznych, które osiągają długości do 200 cm i są słabo rozgałęzione (Pikosz i Messyasz 2015).

Zjawisko inkrustacji CaCO_3 ma szeroki zakres występowania w świecie makroskopowych glonów. Obejmuje przedstawicieli zarówno krasnorostów z rodziny Corallinaceae, brunatnic z rodzaju *Padina* oraz zielenic między innymi z rodzajów *Caulerpales*, *Dasycladales* oraz *Charales* (Littler 1976). Ważną cechą diagnostyczną podczas identyfikacji taksonów zielenic może być szorstkość plechy, która świadczyć może o ilości inkrustów, epifitów oraz o wieku plechy (Starmach 1972, Pliński 1988). Wytrącanie węglanu wapnia na powierzchni plech makroskopowych glonów zależy od tempa przeprowadzenia procesu fotosyntezy oraz od zawartości jonów Ca^{2+} w wodzie (Pentecost 1984). W związku z szybkim przyrostem biomasy zielenic nitkowatych z rodzaju *Cladophora* (Messyasz i in. 2015) węglan wapnia może stanowić nawet 30% suchej masy.

Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że niezależnie od ekosystemu wodnego występuje zjawisko zewnątrzkomórkowego wytrącania węglanu wapnia na nitkowatych plechach *Cladophora glomerata*. Wcześniejsze

badania prowadzone na plechach makro-zielenicy *Ulva* wykazały, że osobniki młode w pierwszych fazach rozwoju posiadają jedynie małe i pojedyncze inkrusty dzięki czemu plecha może rozwijać się bez ograniczeń (Messyasz i in. 2010). W przypadku *Cladophora glomerata* uzyskano dwa różne trendy związane z wytrącaniem się kryształów węglanu wapnia na jej powierzchni w zależności od ekosystemu wodnego, w którym się rozwijała. Populacja rzeczna charakteryzowała się systematycznym spadkiem masy kryształów w poszczególnych sezonach podczas gdy w tym samym okresie w populacji jeziornej obserwowano systematyczny wzrost masy kryształów węglanu wapnia. Ponieważ warunki fizyko-chemiczne siedlisk w rzece i jeziorze były zbliżone przyjęto, że do głównych czynników odpowiedzialnych za proces wytrącania się na powierzchni plech inkrustacji węglanu wapnia należą parametry morfometryczne (długość, szerokość nici, przytwierdzenie do podłoża, unoszenie się na powierzchni wody). Plechy z niewielką ilością kryształów mają nieograniczony kontakt z wodą i światłem i wykorzystują całą dochodzącą do ich powierzchni energię świetlną do przeprowadzenia procesu fotosyntezy. Dzięki temu plechy osiągają większe rozmiary i stopniowo rosną. Dane literaturowe wskazują, że stopień zwapnienia plech wzrasta wraz z wiekiem glonów (Siong i Asaeda 2009) ale kalcyfikacja może powodować równocześnie spadek intensywności wzrostu rzeczywistej biomasy plechy (Pełechaty 2004). Wyniki dotyczące spadku materii organicznej plechy *Cladophora* wraz ze wzrostem udziału masy kryształów węglanu wapnia w jeziorze Oporzyńskim są zatem zgodne z trendem notowanym dla innych glonów makroskopowych w literaturze. Proces inkrustacji na powierzchni plech gałązki pobranej z rzeki był najbardziej intensywny wiosną (>20% CaCO_3 w suchej masie), a później, wraz z starzeniem się plech udział kryształów spada do około 15%. W przypadku plech rzecznej populacji *Cladophora* rzeczywisty wzrost populacji był niewielki a udział kryształów w suchej masie wyraźnie spadał. Wytrącanie się CaCO_3 ma miejsce w rejonach plech gdzie pobierany jest węgiel z wodorowęglanów, które łączą się z wolnymi jonami Ca^{2+} . Ponieważ w okresie letnim rzeka Nielba posiadała średnią głębokość około 25 cm i wykazywała wyraźnie charakter stagnujący, spadek masy kryształów węglanu wapnia należy wiązać z wyczerpującą się dostępnością wolnych jonów Ca^{2+} w wodzie (dekalcyfikacja wody) oraz spowolnieniem tempa procesu fotosyntezy. Krzemionkowe pancerzyki i kryształy kalcytu są odpowiedzialne za szorstkość plech, ale mogą też wpływać na tempo rozkładu plech. Zielenice pobierając jony wapnia z wody, tworząc inkrusty CaCO_3 powodują, że wapń staje się niedostępny biologicznie przez dłuższy okres czasu, a zwapniałe części plech mogą być zachowane w osadach. Badania wykazały, że najstarsze skamieniałości makroskopowych

zielenic z rodzaju *Chara* pochodzą z późnego syluru i są źródłem informacji o paleoekologii ze środkowego paleozoiku (Apolinarska i in. 2011).

Masowy rozwój zielenic nitkowatych może przyczyniać się do znacznego ograniczenia dostępności światła w zbiorniku wodnym, a w konsekwencji prowadzić do zahamowania wzrostu liczebności i biomasy glonów planktonowych. Takie zjawisko wystąpiło w trakcie badań prowadzonych w rzece Nielbie i jeziorze Oporzyńskim w roku 2015 gdy podczas intensywnego rozwoju *Cladophora glomerata* notowano we wszystkich sezonach niskie wartości chlorofilu-a w wodzie (tab. 1). Natomiast nici *Cladophora* unosząc się w warstwie powierzchniowej wody gwarantują zbiorowisku okrzemek epifitycznych większą dostępność światła i tym samym gałęzátka staje się bardziej atrakcyjna jako substrat niż np. zanurzone w wodzie hydromakrofity. Z wszystkich grup glonów najlepiej przystosowane do skrajnego niedoboru napromieniowania są okrzemki (Lee 1999) i stąd nawet zacienienie wynikające z dużej ilości plech gałęzátki nie wpływa ograniczająco na ich rozwój.

W literaturze podawane są informacje o małej atrakcyjności makroglonów jako substratu dla rozwoju okrzemek a zbiorowisko epifitów wykazuje raczej tendencję do rozwoju monokultury jednego lub kilku taksonów okrzemek, np. *Cocconeis placentula* (Pouličková i in. 2008). Nieliczne badania struktury peryfitonu na powierzchni makroglonów, prowadzono dotychczas głównie na plechach ramienic (Messyasz i Kuczyńska-Kippen 2006, Messyasz i in. 2009) oraz gałęzatek (McSheffrey i McCafferty 1991). Natomiast zielenice z rodzaju *Cladophora* osiągają makroskopowe rozmiary i stanowią żywe podłoże dla rozwoju zbiorowisk peryfitonowych. Struktura powierzchni podłoża (architektura, szorstkość, twardość) jest ważnym czynnikiem przy zasiedlaniu przez określone gatunki okrzemek jak i ich rozmieszczenie w zbiorowisku epifitów (Kawecka i Eloranta 1994, Allan 1998). Nici *Cladophora* są z reguły szorstkie co związane jest z obecnością na całej jej powierzchni dużej ilości kryształów węglanowych. Ta cecha jest korzystna dla porostania plech tych zielenic jako substratu przez zbiorowiska epifitów, głównie okrzemek.

Jedną z przyczyn efektywnej kolonizacji okrzemek na nitkowatych plechach *Cladophora* w rzece Nielbie jest jej chropowata powierzchnia, która sprzyja przytwierdzeniu się organizmów porostowych. Zauważono, że już na młodych (wiosennych) plechach występowało dużo okrzemek, które zasiedlały ją bardzo szybko, a w kolejnych miesiącach plechy posiadały coraz bardziej rozbudowane zbiorowiska okrzemek. Powierzchnia nitek *Cladophora* w rzece bardzo szybko i efektywnie była zasiedlana przez okrzemkę *Cocconeis placentula*, która utrzymywała swoją dominację w zbiorowisku we wszystkich analizowanych sezonach. Okrzemka ta często posiada duże rozmiary i przymocowuje się do

podłoża całą powierzchnią okrywy, przez co trudno ją oderwać od substratu. Ponadto okresowo toleruje podsuszanie substratu (Poulickova i in. 2008), na którym się rozwija, a w trakcie prowadzonych badań głębokość rzeki Nielby średnio wynosiła 25 cm. Towarzyszyły jej takie gatunki jak: *Navicula cryptocephala*, *Navicula tripunctata*, *Gomphonema olivaceum* i *Gomphonema parvulum*. Podłoże tworzone przez gałęzatkę z jeziora Oporzyńskiego charakteryzowało się mniejszą liczebnością okrzemek niż tworzone przez gałęzatkę z rzeki. W jeziorze również stwierdzono obecność *Cocconeis placentula* w obrębie dominantów, ale udział tej okrzemki nie przekraczał 15% w zbiorowisku. Nie wykluczone, że *Cladophora* osiągnąca mniejsze rozmiary plech w jeziorze łatwiej mogła być zasiedlona przez okrzemki przymocowujące się do podłoża wyrostkami słuzowymi (przedstawiciele z rodzaju *Gomphonema*) czy tylko końcem bazalnym komórki (*Ulnaria*, *Epithemia*).

WNIOSKI

1. Krzemionkowe pancerzyki i kryształy kalcytu są odpowiedzialne za szorstkość nitek *Cladophora glomerata* we wszystkich okresach ich wzrostu.
2. Charakterystyczne dla rzeki Nielby były: dłuższe plechy gałęzatkę, więcej kryształów kalcytu, grubsza ściana komórkowa, więcej okrzemek, dominacja *Cocconeis placentula*.
3. Charakterystyczne dla jeziora Oporzyńskiego były: krótsze plechy gałęzatkę, mniej kryształów kalcytu, cieńsza ściana komórkowa, mniej okrzemek, dominacja *Epithemia sorex*, *Achnanthydium minutissimum*, *Ulnaria ulna*.
4. Nitki *Cladophora glomerata* są dobrym substratem do rozwoju gatunków epifitycznych. Na plechach rzecznych jako pierwsze pojawiają się komórki *Cocconeis placentula*, a plechy jeziorne chętniej zasiedlane są przez przedstawiciele okrzemek z rodzaju *Ulnaria* oraz *Achnanthydium minutissimum*.

Podziękowania

Badania były finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (grant Nr NZ8_258092 – *Fizykochemiczne i biologiczne przyczyny ekologicznej dominacji zielenic nitkowatych w wodach śródlądowych*) i częściowo finansowane ze środków Działalności Statutowej Zakładu Hydrobiologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Marta Pikosz jest stypendystą Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu na rok akademicki 2015/2016.

LITERATURA

1. Allan J. D. 1998. Ekologia wód płynących. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
2. Apolinarska K., Pelechaty M., Pukacz A. 2011. CaCO₃ sedimentation by modern charophytes (Characeae): can calcified remains and carbonate δ¹³C and δ¹⁸O record the ecological state of lakes? – a review. *Studia limnologica et Telmalogica*, 5(2): 55-66.
3. Battarbee R.W. 1986. Diatom analysis [in:] Handbook of Holocene Paleoecology and Paleohydrology, Berglund B.E. (ed.), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 527-570.
4. Borowitzka M. A. 1984. Calcification in aquatic plants. *Plant, Cell and Environment* 7: 457-466.
5. Chudyba, H., (1965). *Cladophora glomerata* and accompanying algae in the Skawa River. *Acta Hydrobiol.* 7, Suppl. 1, 93–126.
6. Denys L., 1991/92. A check-list of the diatoms in the Holocene deposits of the Western Belgian Coastal Plain with a survey of their apparent ecological requirements. I. Introduction, ecological code and complete list. Belgische Ecologische Dienst. Ministerie van Economische Zaken, Berchem – Belgium, No. 246: 41 pp.
7. Dojlido J.R. 1995. Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Warszawa.
8. Fritsch F. E. 1935. The structure and reproduction of the algae. Vol. I. The University Press, Cambridge, England.
9. Guiry G.M., Guiry M.D. 2015. *Cladophora* Kützing, 1843: 262 (ang.). W: AlgaeBase [on-line]. National University of Ireland, Galway, 2015.
10. HachLange 2006. DR 2800 Spektrofotometr. Metodyki.
11. HachLange 2010: Karta charakterystyki 21060-44 PhosVer3 Phosphate Reagent.
12. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kozirowski B., Zerbe J. 1999. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
13. Kajak Z. 1998. Hydrobiologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. PWN, Warszawa.
14. Kawecka B., Eloranta P. 1994. Zarys ekologii glonów wód słodkich i środowisk lądowych. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, s. 85-158.
15. Lee R. E. 1999. Phycology. Cambridge University Press, 614 pp.
16. Littler M.M. 1976. Calcification and its role among the macroalgae.

- Micronesica 12 (1): 27-41.
17. Mäkinen A., Aulio K. 1986. *Cladophora glomerata* (Chlorophyta) as an indicator of coastal eutrophication. Publications of the Water Research Institute, National Board of Waters, Finland, No. 68.
 18. McSheffrey D., McCafferty W. P. 1991. Ecological association of the Mayfly Ephemera needhami (Ephemeroptera: Ephemerellidae) and the green alga Cladophora (Chlorophyta: Cladophoraceae). Journal of Freshwater Ecology 6(4): 383-394.
 19. Messyasz B., Kuczyńska-Kippen N. 2006. Periphytic algal communities: a comparison of *Typha angustifolia* L. and *Chara tomentosa* L. beds in three shallow lakes (West Poland). Polish Journal of Ecology, 54(1): 15-27.
 20. Messyasz B., Rybak A., Jułga M. 2009. Settlement of *Ulva prolifera* (O. F. Müller) J. Agardh thalli by epiphytic diatoms. In: Algal biodiversity in ecosystems of protected areas. 28th International Phycological Conference, Szczecin-Cieszyno Drawskie, 21-24th May 2009: 87-88.
 21. Messyasz B., Rybak A., Łęska B., Pikosz M. 2010. Charakterystyka inkrustacji pokrywających plechy słodkowodnej formy zielenicy *Ulva* (Ulveae, Chlorophyta). W: Środowisko i Przemysł (red.) G. Schroeder, Wydanie I., 43-68.
 22. Messyasz B., Rybak A., Pikosz M., Lępkowska K. 2012. Epiphytic diatom community and calcium carbonate crystals characteristics on the surface of freshwater *Ulva* thalli. Teki Kom. Ochr. Kszt. Środ. Przyr. – OL PAN, 9: 96–106.
 23. Messyasz B., Pikosz M., Schroeder G., Łęska B., Fabrowska J. 2015. Identification and ecology of macroalgae species existing in Poland. In: Kim Se-Kwon & Chojnacka K. (eds) Marine algae Extracts: Processes, Products, and Applications. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany: 17-39.
 24. Mukkamala S.B., Anson C.E., Powell A.K. 2006. Modelling calcium carbonate biomineralisation processes. Journal of Inorganic Biochemistry. 100: 1128–1138.
 25. Pełechaty M. 2004. Siedliskotwórcza rola ramienic a ich wartość bioindykacyjna W: Zasługi prof. dr hab. Izabeli Dąbskiej w kształtowaniu dzisiejszego wizerunku ochrony przyrody – Sesja Naukowa w 20 rocznicę śmierci prof. dr hab. Izabeli Dąbskiej (1927 – 1984), Poznań: 147-159.
 26. Pentecost A. 1984. The growth of *Chara globularis* and its relationship to calcium carbonate deposition in Malham Tarn – Field Studies, 6:

- 53-58.
27. Pieczyńska E. 2008. Eutrophication of the shallow lakes – importance of macrophytes. *Wiadomości ekologiczne* 54(1): 3-28.
 28. Pikoś M., Messyasz B. 2015. Composition and seasonal changes in filamentous algae in floating mats. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 44 (2): 273-281.
 29. Pikoś M., Messyasz B. 2016. characteristics of *Cladophora* and coexisting filamentous algae in relation to environmental factors in freshwater ecosystems in Poland. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 45 (2): 201-214.
 30. Pliński M. 1988. *Głony Zatoki Gdańskiej – klucz do oznaczania gatunków, część VI Zielenice*, PWN.
 31. Pouličková A., Hašler P., Lysaková M., Spears B., 2008. The ecology of freshwater epipelagic algae: an update. *Phycologia*. Volume 47 (5): 437-450.
 32. Reavie E.D., Smol J.P. 1997. Diatom – based model to Inter past littoral habitat characteristics In the St. Lawrence River. *J. Great Lakes Res.* 23: 339-348.
 33. Reynolds C. S. 1984. *The ecology of freshwater phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge. 369 pp.
 34. Rodriguez-Blanco J. D., Shaw S. and Benning L. G. .2011. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite. *Nanoscale* 3, 265–271.
 35. Schroeder G., Łęska B., Fabrowska J., Messyasz B., Pikoś M. 2015. Analysis of green algae extracts. In: Kim Se-Kwon & Chojnacka K. (eds) *Marine algae Extracts: Processes, Products, and Applications*. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany: 81-89.
 36. Siong K., Asaeda T. 2009. Effect of magnesium on charophytes calcification: implications for phosphorus speciation stored in biomass and sediment in Myall Lake (Australia). *Hydrobiologia* 632: 247-259.
 37. Starmach K. 1972. *Zielenice nitkowate*. Flora słodkowodna Polski. PWN, Warszawa – Kraków.
 38. Szoszkiewicz K, Jusik Sz., Zgoła T. 2010. *Klucz do oznaczania makrofitów dla potrzeb oceny stanu ekologicznego wód powierzchniowych*. Warszawa: Inspekcja Ochrony Środowiska, s. 288-289.
 39. Van Dam H., Mertens A., Sinkeldam J., 1994. A coded checklist and ecological indicator values of freshwater diatoms from the Netherlands. *Netherlands Journal of Aquatic Ecology* 28(1): 178 pp.

40. Winter J.G., Duthie H. C., 2000. Stream epilithic, epipelic and epiphytic diatoms: habitat fidelity and use in biomonitoring. *Aquatic Ecology* 34: 345-353.

Rozdział 16

STRĄCANIE WĘGLANU WAPNIA Z ROZCIENIANYCH PŁYNÓW ODPADOWYCH METODY SOLVAY’A W TEMPERATURZE 323K

**Urszula Kielkowska, Przemysław Kuchnicki, Krzysztof Mazurek,
Sebastian Drużyński, Aleksandra Szalla**
Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Jurija Gagarina 7,
87-100 Toruń

1. WPROWADZENIE

Węglan wapnia jest minerałem bardzo rozpowszechnionym w przyrodzie. Największe ilości tego minerału utworzyły się w morzach jako osady biologiczne, stąd też ogromne masy skał wapiennych powstały z morskich osadów organicznych. Osady te pod wpływem wody ulegają przemianom chemicznym i fizycznym. Węgłany powstają również w wyniku reakcji hydrotermalnych, jako osady chemiczne oraz poprzez procesy karbonizacji, czyli wietrzenia skał przy udziale tlenku węgla(IV). Stanowią około 4% masy powłoki ziemskiej. Obok krzemionki należą do najbardziej rozpowszechnionych minerałów [1-3].

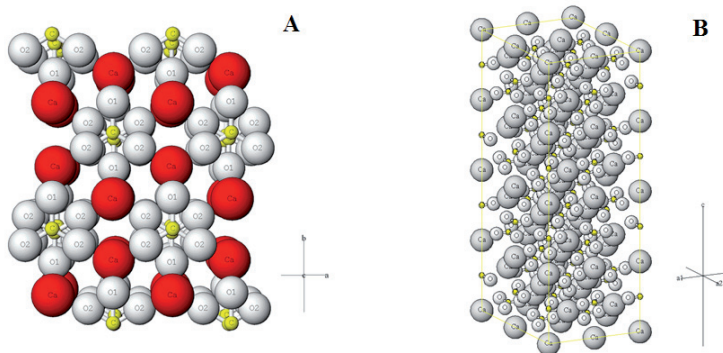
Węglan wapnia dobrej jakości przerobowej występuje w całej Europie, a najlepsze złoża znajdują się w Anglii, Belgii, Francji, w Niemczech, Austrii i na terenie byłego ZSRR. Polska charakteryzuje się bogactwem skał wapiennych. Powstanie ich związane jest z różnymi okresami geologicznymi. Najstarsze skały wapienne znajdują się w górach Kaczawskich, Górach Świętokrzyskich i obszarze śląsko-krakowskim [3].

Węglan wapnia występuje w trzech odmianach krystalicznych: kalcytu, aragonitu lub waterytu. Najbardziej stabilną i rozpowszechnioną w przyrodzie formą jest kalcyt. Sieć krystaliczna aragonitu i waterytu ulega modyfikacji,

są to formy metastabilne. Przemiana tych form w kalcyt została wyjaśniona przez dwuetapowy proces rekrytalizacji: rozpuszczenie niestabilnych odmian polimorficznych i wzrost stabilnej odmiany w zawiesinie produktu [4-10]. Znane są także uwodnione formy węgla wapnia: heksahydrat $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monohydrat $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i amorficzny węgiel wapnia, który jest defektywną formą monohydratu. Są to odmiany metastabilne, występują jako naturalne lub syntetyczne w niskich temperaturach [11].

Kalcyt krystalizuje w układzie trygonalnym (romboedrycznym). W skład komórki elementarnej wchodzi dwie cząsteczki CaCO_3 . Kationy wapnia znajdują się w narożach romboedru, natomiast jon CO_3^{2-} jest oddzielnym elementem wchodzącym w skład sieci krystalicznej. Ma strukturę płaską: atom węgla znajduje się w środku płaszczyzny, natomiast trzy atomy tlenu w narożach trójkąta równobocznego [7, 8, 10]. Model struktury kalcytu (A) przedstawiono na rysunku 1 [12, 13]. W przyrodzie istnieje wiele form kalcytu różniących się morfologią, barwą, twardością, gęstością i innymi właściwościami [7, 11].

Aragonit krystalizuje w układzie rombowym. Wykazuje znacznie bardziej zwartą strukturę, symetrię oraz morfologię. Jony CO_3^{2-} leżą w dwóch płaszczyznach skierowanych w przeciwnych kierunkach, dlatego kryształ nie posiada symetrii trygonalnej. Jest mniej powszechnym minerałem niż kalcyt. Aragonit wykazuje stabilność termodynamiczną w podwyższonej temperaturze lub pod zwiększonym ciśnieniem. W normalnych warunkach przekształca się powoli w kalcyt. Badania wykazały, że przemiana ta jest spontaniczna po ogrzaniu do temperatury 673K. W obecności wody proces ten przebiega już w temperaturach znacznie niższych rzędu 323-373K [7, 8, 10]. Na rysunku 1 przedstawiono model struktury aragonitu (B) [12, 14].



Rysunek 1. Modele struktury kalcytu (A) i aragonitu (B) [12].

Watoryt jest bardzo rzadko spotykaną w środowisku naturalnym odmianą krystaliczną węglań wapnia. Charakteryzuje się heksagonalną symetrią, kryształy wykazują morfologię sferyczną. Jest najmniej stabilną termodynamicznie odmianą polimorficzną węglań wapnia. Bardzo łatwo ulega inwersji do formy kalcytu lub aragonitu [9].

Pomimo że CaCO_3 jest minerałem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie jego produkcja stoi niezmiennie na wysokim poziomie, co związane jest z szerokim zastosowaniem tego produktu. Zapotrzebowanie na strącany węglań wapnia wynosi około 15 mln ton [15]. W literaturze można znaleźć wiele prac dotyczących zarówno mechanizmu jego wytrącania, właściwości oraz możliwości kontrolowanego otrzymywania odpowiedniej formy CaCO_3 [16-20].

Węglań wapnia znajduje liczne zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu: do produkcji papieru, gum, tworzyw sztucznych, farb, farmaceutyków czy kosmetyków. Istotnym wydaje się wykorzystanie CaCO_3 do produkcji kosmetyków, leków oraz suplementów diety, głównie ze względu na brak toksyczności. Występuje on w tych branżach jako wypełniacz, względnie jako reagent, przy produkcji wielu lekarstw, tabletek, soli wapnia oraz innych preparatów.

Nowe funkcjonalne materiały są przedmiotem zainteresowań wielu ośrodków naukowo-badawczych i przemysłowych na całym świecie. Szczególny nacisk kładzie się na sterowane otrzymywanie produktów o określonych właściwościach fizykochemicznych, strukturze, morfologii oraz wielkości cząstek. Właściwości materiałów ich gęstość, rozpuszczalność czy hydrofobowość są zależne od struktury krystalicznej.

Znane są dwie główne metody wytrącania węglań wapnia:

1. wytrącanie z roztworu w wyniku reakcji wodnych roztworów zawierających jony Ca^{2+} z jonami węglanowymi,
2. absorpcja tlenu węgla(IV) w zawiesinie wodorotlenku wapnia.

Znanych jest wiele teorii dotyczących mechanizmu tworzenia się krystalicznego węglań wapnia. Zgodnie z regułą Ostwalda, jako pierwsza wytrąca się forma najmniej stabilna termodynamicznie, która przekształca się w formę bardziej trwałą. W procesie strącania nowej fazy krystalicznej istotne są warunki, w jakich prowadzony jest proces. Jakość uzyskiwanego produktu (jego ciężar nasypowy i utrząsowy, właściwości hydrofilowo – hydrofobowe, czystość czy też odmiana polimorficzna) zależą od początkowego przesylenia roztworu, temperatury, pH, sposobu i szybkości mieszania oraz obecności domieszkowych jonów lub innych dodatków [17, 19, 22]. Czynniki te mają znaczący wpływ na szybkość oraz mechanizm precipitacji. Literatura oraz badania własne wykazały, że duży

wpływ na właściwości fizykochemiczne CaCO_3 mają specyficzne dodatki: makrocząsteczki, kationy, aniony oraz związki organiczne wykorzystywane w trakcie prowadzenia procesu precypitacji [23-25].

Przeprowadzone wcześniej prace [26-29] pozwoliły na ukierunkowanie badań określających warunki precypitacji węglanu wapnia z płynu podestylacyjnego DS oraz płynu pofiltracyjnego metody Solvay'a.

W pracy zaprezentowano wyniki dotyczące otrzymania węglanu wapnia w wyniku reakcji jonów wapnia pochodzących z płynu DS z jonami węglanowymi pochodzącymi z roztworu ługu pofiltracyjnego. Proces strącania prowadzono w temperaturze 323K dla stężonych oraz rozcieńczonych roztworów, określono także wpływ koncentracji fazy stałej w zawiesinie reakcyjnej na proces krystalizacji CaCO_3 . Zbadano wpływ rozcieńczania wodą destylowaną w różnym stosunku stechiometrycznym (płynu DS oraz ługu pofiltracyjnego), szczepionki i czasu dozowania reagentów na proces precypitacji a tym samym na właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Do otrzymywania strącanego węglanu wapnia wykorzystano produkty odpadowe z procesu otrzymywania sody metodą Solvaya: płyn podestylacyjny DS, będący źródłem jonów wapnia oraz ług pofiltracyjny, jako źródło jonów węglanowych. Oba surowce pochodziły z Janikowskich Zakładów Sodowych Janikosoda S.A., Grupa CIECH S.A.

Badania prowadzono w następujących etapach:

- przygotowanie roztworów podstawowych niezbędnych do dalszych analiz,
- analiza chemiczna płynu DS oraz ługu pofiltracyjnego, oznaczanie stężenia jonów występujących w tych roztworach,
- kalibracja aparatury do otrzymywania strącanego węglanu wapnia,
- otrzymywanie kredy w wyniku reakcji jonów wapnia pochodzących z płynu podestylacyjnego DS z jonami węglanowymi pochodzącymi z ługu pofiltracyjnego,
- zbadanie wpływu czasu dozowania reagentów na proces precypitacji CaCO_3 , a tym samym na właściwości fizykochemiczne otrzymanej kredy strącanej,
- oznaczenie podstawowych właściwości fizykochemicznych otrzymanego produktu: gęstość nasypowa, gęstość utrząsowa, chłonność wody, chłonność oleju parafinowego, chłonność ftalanu dibutyli
- oznaczenie rodzaju otrzymanych kryształów CaCO_3 ,

- określenie morfologii i mikrostruktury cząstek, wykonanie zdjęć z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej, widma spektroskopii IR, analiza rentgenograficzna otrzymanego produktu.

2.1. CHARAKTERYSTYKA SUROWCÓW

Płyn podestylacyjny DS jest produktem odpadowym w metodzie Solvay'a, który powstaje w węźle regeneracji amoniaku. Ług po procesie filtracji, zawierający chlorek amonu, poddawany jest regeneracji zawiesiną mleka wapiennego zgodnie z równaniem reakcji:



Głównymi składnikami tego płynu są chlorek wapnia i chlorek sodu, zanieczyszczenia stanowią jony siarczanowe i części stałe. Płyn DS zawiera dużą ilość składników stałych, bardzo niekorzystnych dla środowiska. Aby temu przeciwdziałać, zawiesina podestylacyjna kierowana jest do studzienek osadnikowych, gdzie następuje oddzielenie części stałych. Po procesie klarowania ług kierowany jest do zbiorników wodnych, natomiast zawiesina z procesu klarowania na tzw. białe morza. Płyn podestylacyjny, wykorzystywany do otrzymywania strącanego węgla wapnia musi być poddany procesowi klarowania i filtracji.

Drugim substratem w procesie otrzymywania CaCO_3 był ług pofiltracyjny, roztwór który powstaje po procesie filtracji wodorowęglanu sodu. Przybliżony skład tego roztworu jest następujący: NH_4Cl , NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , przy czym chlorek amonu i węglany amonu powstają w procesie otrzymywania sody, natomiast chlorek sodu stanowi nieprzereagowany surowiec.

2.2. METODY ANALITYCZNE

Stężenie jonów wapnia i sodu w płynie DS oznaczano techniką płomieniową atomowej spektroskopii absorpcyjnej przy użyciu Spektrometru Absorpcji Atomowej firmy GBC Avanta Sigma.

Stężenie jonów chlorkowych oznaczano metodą Mohra [30, 31]. Miareczkowanie potencjometryczne prowadzono przy użyciu titratora 716 DMS TITRINO, z wykorzystaniem kombinowanej elektrody srebrowej.

Stężenie jonów żelaza(III) w substratach oznaczano metodą spektrofotometryczną przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru UV/VIS (U-2000 HITACHI). W oznaczeniu wykorzystywano zdolność jonów Fe^{3+} do

tworzenia kompleksu z kwasem sulfosalicylowym [30].

Do oznaczania jonów siarczanowych(VI) zastosowano metodą wagową. Oznaczenie polegało na strącaniu siarczanów(VI) w roztworze kwaśnym w postaci siarczanu(VI) baru [32].

Stężenie jonów węglanowych w ługu pofiltracyjnym oznaczano metodą miareczkowania potencjometrycznego przy użyciu 0.1 M HCl [30]. Miareczkowanie potencjometryczne prowadzono przy użyciu automatycznego titratora 716 DMS TITRINO, z elektrodą szklaną produkcji Methrom Switzerland.

Stężenie amoniaku oznaczano metodą destylacyjną w zestawie do destylacji Vapodest 30 firmy Gerhardt.

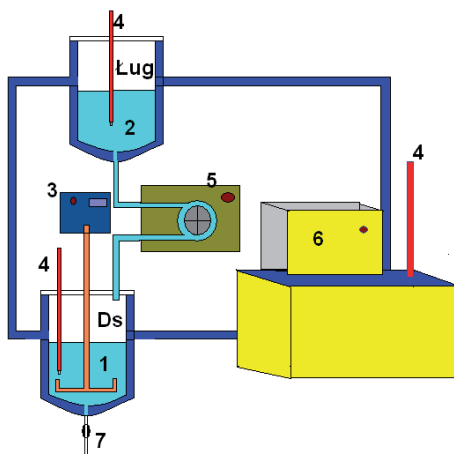
Średni skład surowców przemysłowych wykorzystywanych w procesie otrzymywania węgla wapnia przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Średni skład płynu poddestylacyjnego oraz ługu pofiltracyjnego.

Jon oznaczany	Jednostka	Płyn DS	Ług pofiltracyjny
Na ⁺	mol/dm ³	1,0926	
Ca ²⁺	mol/dm ³	1,0873	
Cl ⁻	mol/dm ³	2,9420	4,3310
Fe ²⁺ /Fe ³⁺	mg/dm ³	1,414 · 10 ⁻⁴	0,0165
SO ₄ ²⁻	mol/dm ³	0,0238	0,0114
CO ₃ ²⁻	mol/dm ³		0,5182
NH ₄ ⁺	mol/dm ³		4,3130

2.3. METODYKA POMIARÓW

Strącanie węgla wapnia prowadzono w temperaturze 323K, w zestawie aparaturowym, którego schemat został przedstawiony na rysunku 3. Zestaw składał się ze szklanego zbiornika zasilającego (górnego) oraz szklanego reaktora głównego (dolnego) z zaworem spustowym. Ług pofiltracyjny dozowano do płynu DS w ściśle określonym czasie. Temperaturę kontrolowano za pomocą termometrów rtęciowych. Szybkość dozowania reagentów regulowano przy pomocy wykalibrowanej pompy perystaltycznej. W trakcie procesu reagenty mieszano ze stałą szybkością – 250 obr/min.



Rysunek 2. Schemat zestawu aparaturowego do otrzymywania kredy strącanej z jednym zbiornikiem zasilającym: 1 – reaktor główny, 2 – zbiornik zasilający, 3 – mieszadło, 4 – termometry, 5 – pompa perystaltyczna, 6 – termostat, 7 – zawór spustowy.

Określone objętości substratów wprowadzano do reaktorów. Płyn DS wprowadzano do reaktora dolnego (1), a ług pofiltracyjny do górnego (2). Termostatowano je do uzyskania określonej temperatury, a następnie dozowano ług pofiltracyjny w określonym czasie do płynu DS. Zawiesinę poreakcyjną, utrzymywano w reaktorze przez 30 min, utrzymując stałe obroty mieszadła, a następnie przenoszono ją do odstoju i stabilizowano. Osad węglanu wapnia, pozostały po oddzieleniu części klarownej, odsączano na szklanym tyglu z dnem porowatym i przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych [27, 29]. Otrzymany osad suszono w temperaturze 378K i poddawano analizie fizykochemicznej.

Parametry strącania:

- temperatura 323K
- czas dozowania ługu: 4, 10, 20, 40 i 60 min
- czas utrzymania zawiesiny w reaktorze: 30 min
- szybkość mieszania: 250 obrotów/min

Objętości substratów użytych podczas strącania zależały od wariantu strącania. Przeprowadzono następujące serie pomiarowe, dla których zbadano przebieg procesu strącania węglanu wapnia oraz określono właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu:

I seria	1400 cm ³ ługu pofiltracyjnego + 920 cm ³ DS
II seria	1400 cm ³ ługu pofiltracyjnego + [920 cm ³ DS + 460 cm ³ H ₂ O] – zastosowano rozcieńczenie płynu DS wodą destylowaną w stosunku 2:1
III seria	1400 cm ³ ługu pofiltracyjnego + [920 cm ³ DS + 230 cm ³ H ₂ O] – zastosowano rozcieńczenie płynu DS wodą destylowaną w stosunku 4:1
IV seria	[700 cm ³ ługu pofiltracyjnego + 700 cm ³ H ₂ O] + 460 cm ³ DS – zastosowano rozcieńczenie ługu pofiltracyjnego wodą destylowaną w stosunku 1:1
V seria	[940 cm ³ ługu + 460 cm ³ H ₂ O] + 580 cm ³ DS – zastosowano rozcieńczenie ługu pofiltracyjnego wodą destylowaną w stosunku 2:1
VI seria	[1050 cm ³ ługu + 350 cm ³ H ₂ O] + 645 cm ³ DS – zastosowano rozcieńczenie ługu pofiltracyjnego wodą destylowaną w stosunku 3:1
VII seria	[250 cm ³ szczepionki] + 1400 cm ³ ługu pofiltracyjnego + 920 cm ³ DS – szczepionkę otrzymywano wyniku dodania 1400 cm ³ ługu pofiltracyjnego do 920 cm ³ DS. Po strąceniu roztwór dekantowano do objętości 250 cm ³ , a następnie zawracano do reaktora.

2.4. ANALIZA FIZYKOCHEMICZNA WĘGLANU WAPNIA

Węglan wapnia strącany w każdej serii pomiarowej poddawano ocenie oznaczając takie parametry fizykochemiczne jak: gęstość nasypowa oraz gęstość utrząsowa, chłonność wody (H_w), chłonność oleju parafinowego (H_o) oraz chłonność ftalanu dibutyłu (H_f).

Gęstość nasypową i utrząsową oznaczono metodą zgodną z Farmakopeą Polską. Przed oznaczeniem próbki węglanu wapnia, wysuszone w temperaturze 378K, przesiewano przez sito o średnicy oczek 0,063mm.

Wykonano również analizę gęstości utrząsowej (ubijanej) przy pomocy aparatu firmy ERWEKA typ SVM 101/SVM 102 (zgodnie z normą DIN ISO EN 757). Pomiary prowadzono przy dwóch różnych szybkościach obracania i wysokości skoku. Pomiar szybki zgodnie z metodą USP 1 – ilość stuków na min wynosi 300 +/-15, wysokość 15,00 mm. Pomiar wolny z metodą USP 2 – ilość stuków na min wynosi 250 +/-15, wysokość 3,00 mm.

W celu określenia struktury krystalicznej węglanu wapnia przeprowadzono badania z wykorzystaniem następujących metod instrumentalnych: skaningowej mikroskopii elektronowej, analizy rentgenograficznej oraz spektroskopii w podczerwieni. Do badań morfologii i struktury krystalicznej otrzymanych próbek węglanu wapnia wykorzystano Skaningowy Mikroskop Elektronowy LEO 1430VP. Określono formę geometryczną oraz kształt kryształów. Badania jakościowe wykonano metodą rentgenograficzną, przy użyciu aparatu rentgenowskiego X-Pert PRO System firmy Philips. Na ich podstawie określono formę krystalograficzną otrzymanego węglanu wapnia. Widma IR wykonano za pomocą spektrofotometru FT-IR Spectrum 2000 firmy Perkin–Elmer w zakresie fal 4000 – 400 cm^{-1} . Próbkę węglanu wapnia analizowano w postaci pastylki składającej się z 3mg CaCO_3 oraz 300 mg KBr.

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

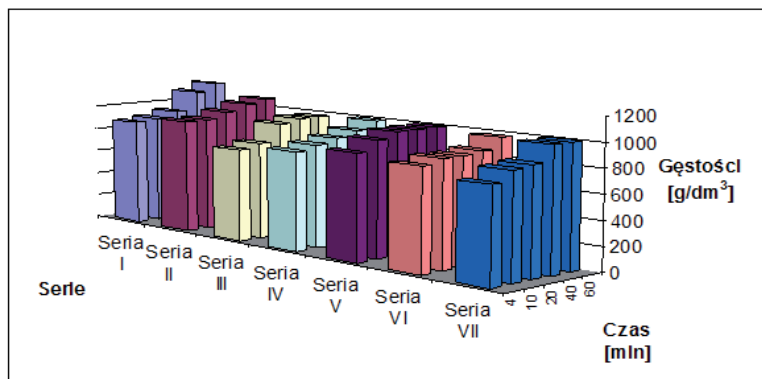
3.1. OZNACZANIE GĘSTOŚCI NASYPOWEJ I UTRZĄSOWEJ

Wyniki oznaczania gęstości nasypowej i utrząsowej węglanu wapnia otrzymanego z płynów przemysłowych w temperaturze 323K zestawiono w tabeli 2.

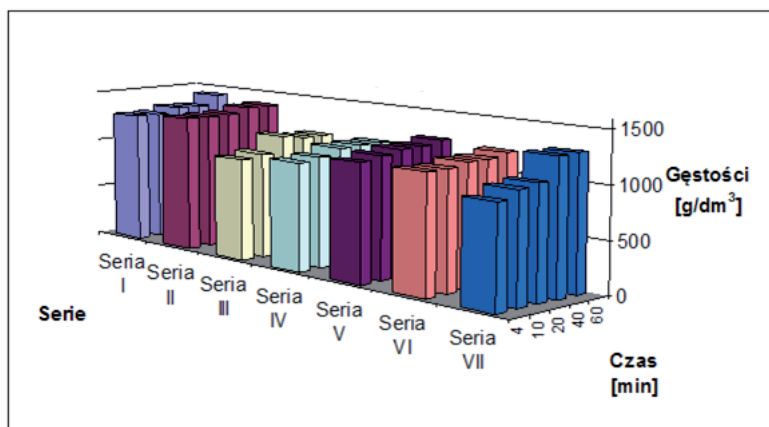
Tabela 2. Wyniki oznaczeń gęstości nasypowej oraz utrząsowej.

Seria	Czas min	Gęstość nasykowa	Gęstość utrząsowa		
			(Farmakopea)	metoda 1	metoda 2
			[g/dm ³]		
I	4	889	1290	1291	1250
	10	909	1290	1291	1250
	20	952	1333	1333	1333
	40	1111	1333	1334	1333
	60	1176	1429	1428	1429
	II	4	952	1333	1250
10		952	1333	1290	1333
20		1000	1333	1379	1333
40		1053	1379	1429	1334
60		1081	1379	1481	1428

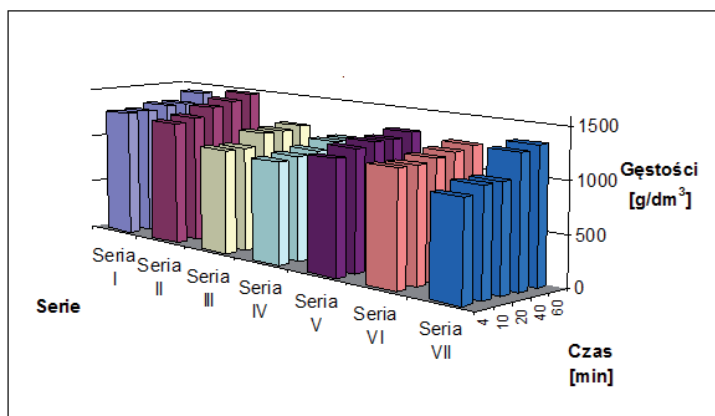
Seria	Czas min	Gęstość nasykowa	Gęstość utrząsowa		
			(Farmakopea)	metoda 1	metoda 2
			[g/dm ³]		
III	4	769	1000	1053	1081
	10	800	1026	1053	1111
	20	953	1176	1177	1212
	40	976	1143	1176	1212
	60	976	1143	1212	1250
IV	4	816	1053	1025	1052
	10	851	1081	1053	1111
	20	889	1143	1081	1143
	40	930	1143	1143	1143
	60	1000	1143	1143	1176
V	4	869	1143	1143	1250
	10	952	1176	1212	1290
	20	1000	1212	1250	1333
	40	1000	1212	1250	1429
	60	1000	1250	1290	1538
VI	4	833	1143	1143	1143
	10	870	1143	1143	1176
	20	870	1176	1176	1176
	40	889	1176	1212	1250
	60	976	1212	1250	1290
VII	4	769	976	976	975
	10	851	1053	1053	1052
	20	870	1081	1053	1111
	40	1000	1290	1290	1333
	60	1000	1290	1333	1379



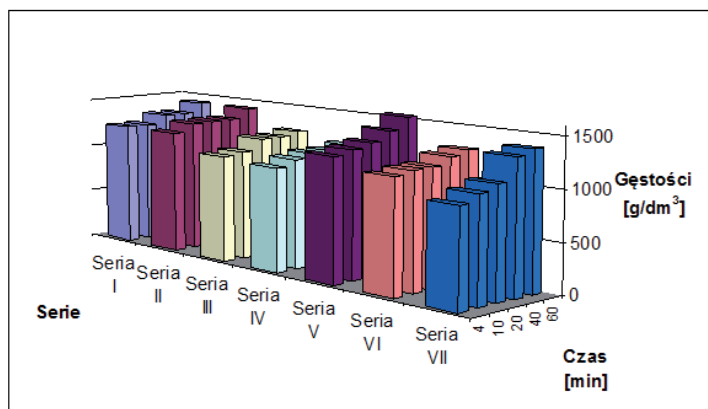
Rysunek 2. Wpływ czasu dozowania na gęstość nasypową węgla wapnia strącanego w $T = 323K$.



Rysunek 3. Wpływ czasu dozowania na gęstość utrząsową węgla wapnia strącanego w $T = 323K$ (zgodnie z Farmakopeą).



Rysunek 4. Wpływ czasu dozowania na gęstość utrząsową węgla wapnia strącanego w $T = 323K$ (metoda 1).



Rysunek 5. Wpływ czasu dozowania na gęstość utrząsową węgla wapnia strącanego w $T = 323K$ (metoda 2).

Wyniki przedstawione w tabeli i na rysunkach 2-5 ilustrują, jak i czas dozowania ługu pofiltracyjnego wpływa na wartości gęstości nasypowej i utrząsowej. Wraz ze wzrostem czasu dozowania rosną wartości gęstości, otrzymywana kreda jest coraz drobniejsza i zajmuje mniejsze objętości w cylindrze pomiarowym. Najwyższą wartość gęstości nasypowej zarejestrowano dla serii I – czas dozowania reagentów 60 min. Wynosi ona

1176 [g/dm³]. Gęstość utrząsowa ma najwyższą wartość, 1538 [g/dm³], i jest to wynik dla serii V (metoda 2) – czas dozowania reagentów 60 min. Z wyników zamieszczonych w tabeli 2 można wnioskować, że wybrana metoda pomiaru ma wpływ na ostateczne wyniki gęstości utrząsowej. Różnice nie są jednak znaczące. Gęstości wyznaczone za pomocą aparatu Erweka są wyższe od tych wyznaczonych w sposób tradycyjny – zgodny z Farmakopeą polską.

Zaprezentowane wyniki pokazują, że zarówno dla stężonych, jak i rozcieńczonych roztworów ługu pofiltracyjnego oraz płynu DS wartości gęstości nasypowej i utrząsowej nieznacznie wrastają wraz ze wzrostem czasu dozowania ługu pofiltracyjnego. Gęstości nasypowe mają najwyższe wartości dla czasu dozowania 60 min, a najniższe dla czasu 4 min.

Obecność szczepionki w mieszaninie reakcyjnej nie wpływa w znaczący sposób na zmiany gęstości nasypowej i utrząsowej. Dla szczepionki największą wartość gęstości nasypowej i utrząsowej otrzymano dla prób strącanych w czasie 60 min: Dn wynosi 1052,37 g/dm³, a Du 1378,97 g/dm³.

Czas dozowania reagentów oraz rozcieńczenie wywierają wpływ na zmianę parametrów fizykochemicznych strącanego węglanu wapnia. Wartości gęstości nasypowej węglanu wapnia mieszczą się w zakresie 1176,76 – 769,42 kg/m³, z kolei gęstości utrząsowej w zakresie 1538,08 – 975,32 kg/m³ są to wartości wyznaczone aparatem Erweka – metoda 2.

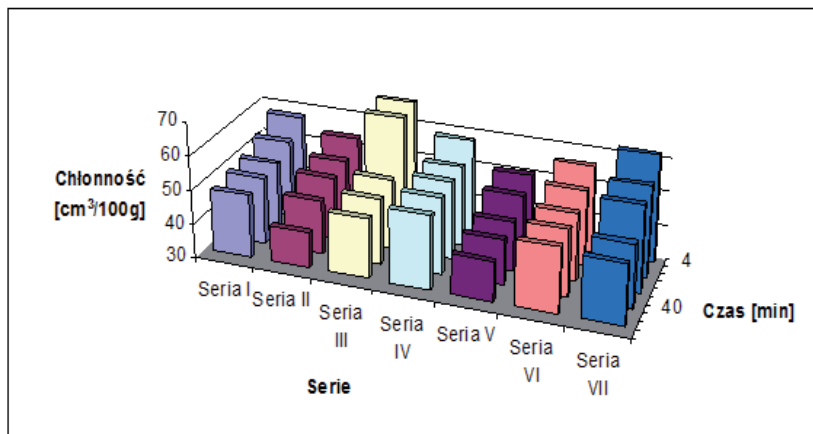
3.2. OZNACZANIE CHŁONNOŚCI WODY, OLEJU PARAFINOWEGO I FTALANU DIBUTYLU

Wyniki oznaczania chłonności wody, oleju parafinowego i ftalanu dibutyli przez węglan wapnia otrzymany z płynów przemysłowych w temperaturze 323K zestawiono w tabeli 3.

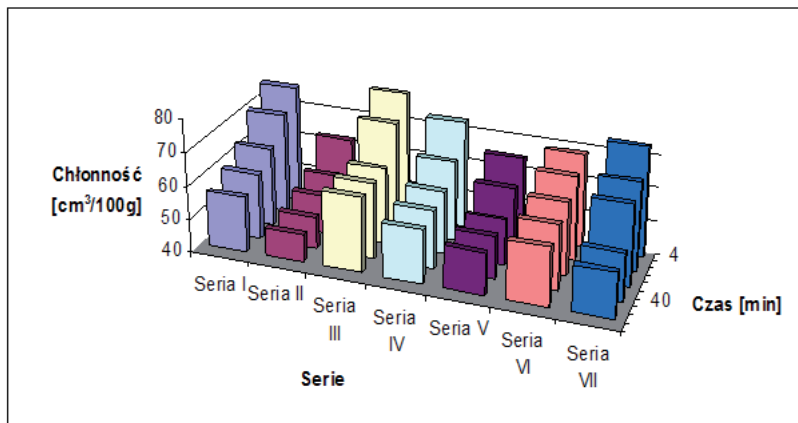
Tabela 3. Wyniki oznaczeń chłonności wody, oleju parafinowego i ftalanu dibutyli.

Seria	Czas min	Chłonność		
		wody	oleju parafinowego	ftalanu dibutyli
		[dm ³ /100g]		
I	4	56,991	75,500	77,496
	10	53,011	70,493	71,504
	20	50,003	63,503	70,511
	40	49,502	59,503	59,506
	60	48,495	56,494	55,500

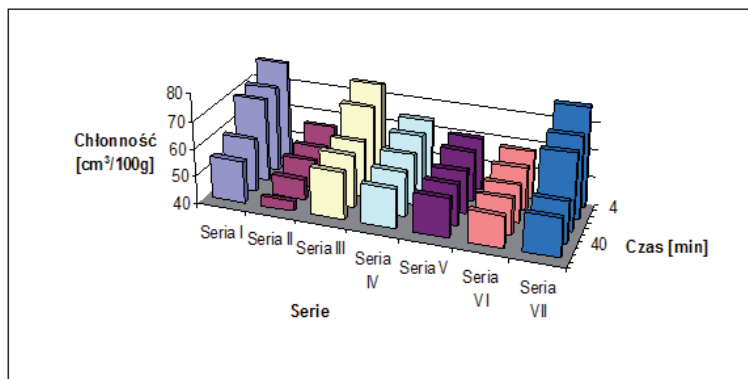
Seria	Czas min	Chłonność		
		wody	oleju parafinowego [dm ³ /100g]	ftalanu dibutyłu
II	4	53,000	61,503	55,503
	10	49,750	54,003	51,495
	20	48,505	51,500	50,495
	40	45,505	49,507	47,502
	60	40,498	48,505	43,502
III	4	66,507	78,488	74,493
	10	65,503	73,007	69,493
	20	50,755	63,006	60,494
	40	48,995	62,503	59,506
	60	47,498	62,491	57,494
IV	4	57,506	72,503	63,503
	10	53,497	64,006	61,500
	20	52,997	59,003	58,497
	40	52,503	57,494	56,506
	60	51,497	56,000	54,503
V	4	49,998	64,000	59,494
	10	48,005	58,997	58,494
	20	44,500	53,500	55,500
	40	43,498	52,997	54,994
	60	41,494	52,503	54,500
VI	4	55,497	67,996	57,497
	10	52,497	65,493	55,500
	20	49,995	62,003	53,500
	40	49,495	59,497	52,995
	60	49,000	57,497	51,500
VII	4	61,500	72,993	76,504
	10	56,494	66,493	70,000
	20	55,497	64,506	68,003
	40	48,498	54,500	55,503
	60	47,495	53,495	54,000



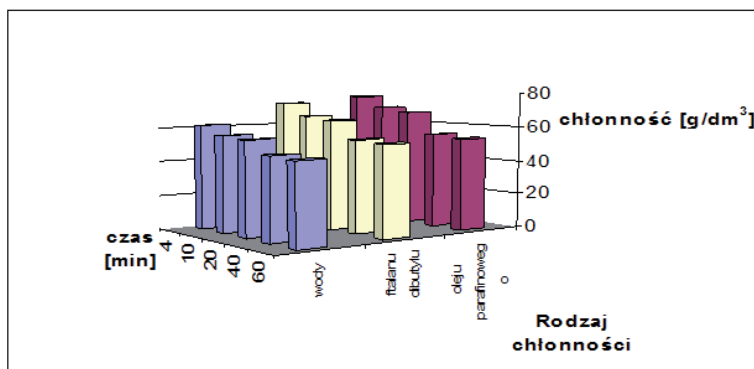
Rysunek 6. Wpływ czasu dozowania na chłonności wody przez próbki węgla wapnia strącanego w $T = 323K$.



Rysunek 7. Wpływ czasu dozowania na chłonności oleju parafinowego przez próbki węgla wapnia strącanego w $T = 323K$.



Rysunek 8. Wpływ czasu dozowania na chłonności ftalanu dibutyli przez próbki węgla wapienia strącanego w $T = 323K$.



Rysunek 9. Porównanie chłonności wody, oleju oraz ftalanu dibutyli (seria VII ze szczepionką) przez próbki węgla wapienia strącanego w $T = 323K$.

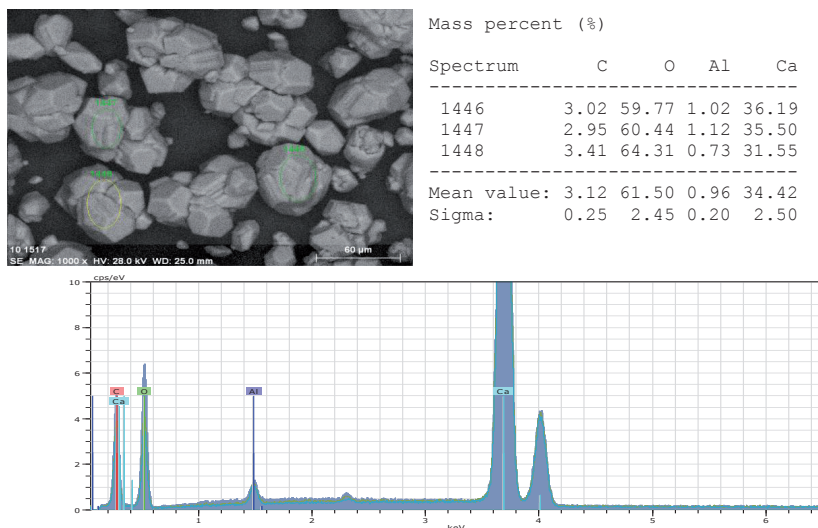
Wyniki przedstawione w tabeli 3 i na rysunkach 6-9 przedstawiają, jak i czas dozowania ługu pofiltracyjnego wpływa na chłonność wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyli. Ze wzrostem czasu dozowania ługu maleją wartości poszczególnych chłonności. Największe wartości chłonności otrzymano dla próbek węgla wapienia strącanego w czasie 4 min, wówczas H_w ma wartość 66,507; H_o 78,488, natomiast H_f osiąga wartość pośrednią 74,493 [cm³/100g]. Ze wzrostem gęstości nasykowej i utrząsowej, maleją chłonności badanych mediów

przez próbki kredy strącanej. Dla każdej serii kredy największe chłonności otrzymano dla czasu 4 min, a najmniejsze dla czasu 60 min. Wartość chłonności ftalanu dibutyli mieści się pomiędzy wartością chłonności wody, a wartością chłonności oleju parafinowego.

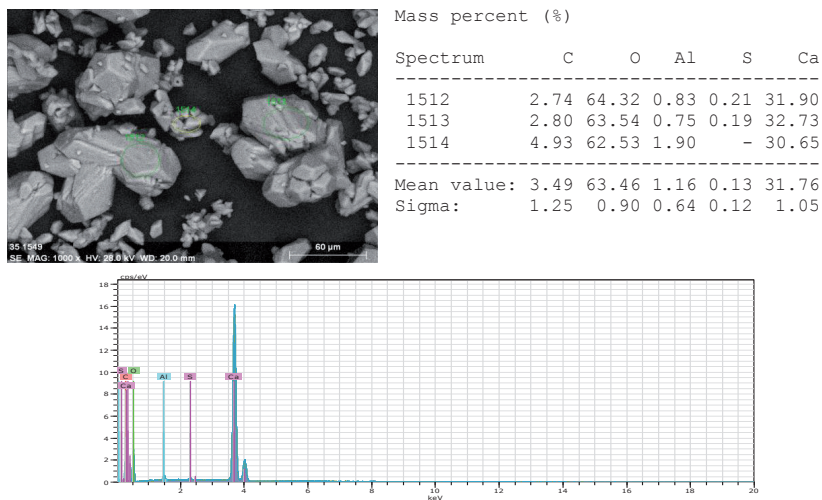
Chłonności wody mieszczą się w granicach 66,507 – 40,498 cm³/100g, chłonności oleju parafinowego 74,493 – 43,502 cm³/100g, a ftalanu dibutyli 78,488 – 48,505 cm³/100g.

Wraz ze wzrostem gęstości spada chłonność poszczególnych mediów. Im bardziej rozcieńczony ług pofiltracyjny, tym węglan wapnia charakteryzuje się większą chłonnością. Wraz ze wzrostem rozcieńczenia płynu DS chłonności poszczególnych mediów maleją. Szybkość dozowania substratów ma wpływ na wartości ciężaru nasypowego i utrząsowego otrzymanego produktu oraz na jego właściwości hydrofilowo-hydrofobowe.

3.3. OKREŚLENIE MORFOLOGII I MIKROSTRUKTURY CZĄSTEK CaCO₃ – SEM, XRD, IR



Rysunek 10. Zdjęcie SEM i wykres czystości próbki węglanu wapnia (seria II, t = 60 min.).

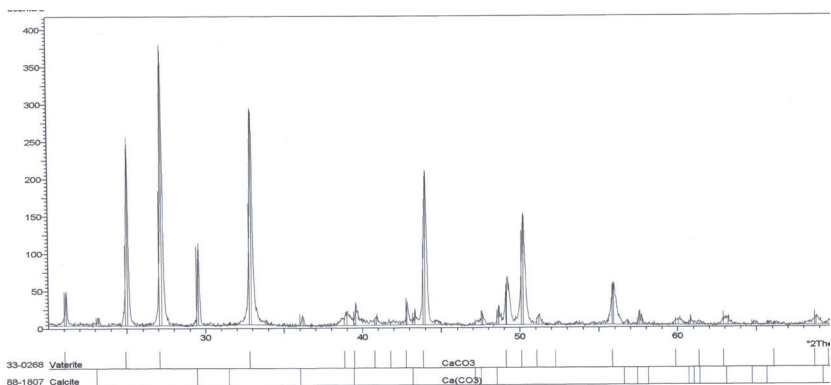


Rysunek 11. Zdjęcie SEM i wykres czystości próbki węgla wapnia (seria VII, $t = 60$ min.).

Na zdjęciach SEM można zauważyć kryształy o bardzo różnych kształtach. Jaśniejsze miejsca odpowiadają cięższym pierwiastkom (o większych liczbach atomowych), natomiast obszary pierwiastków o liczbach atomowych mniejszych są ciemniejsze. W badanych próbkach dominują kryształy romboidalne, które odpowiadają formie kalcytowej oraz kuliste, charakterystyczne dla waterytu, niezauważalne są natomiast igły charakterystyczne dla aragonitu. Analiza mikroskopowa wykazała m.in. udział zlepieńców o zróżnicowanej postaci geometrycznej w badanych próbkach CaCO_3 . Można wyróżnić trzy podstawowe układy zlepieńców: zwarty, rozwinięty, pośredni.

Istnieje zależność między układem geometrycznym zlepieńców a gęstością utrząsową. Próbki CaCO_3 o dużych wartościach gęstości wykazują zwarty lub pośredni układ geometryczny zlepieńców oraz mniejszy rozmiar kryształów, natomiast próbki CaCO_3 o mniejszych wartościach gęstości utrząsowej tworzą pośredni układ geometryczny.

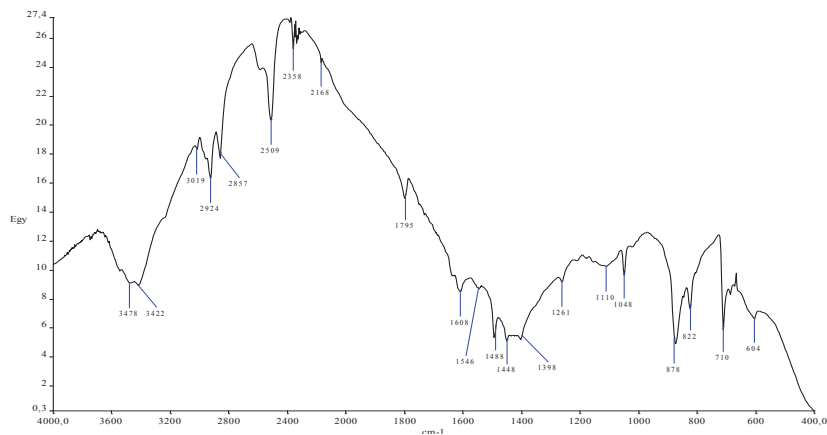
Strącany węgiel wapnia występuje w dwóch odmianach polimorficznych: kalcytu i waterytu. We wszystkich próbkach dominuje odmiana kalcytu, jest to związane z jego trwałością. Większą ilość kalcytu można zauważyć dla prób CaCO_3 o długich czasach dozowania substratów. Wateryt występuje w większych ilościach w próbkach o krótkim czasie strącania.



Rysunek 12. Przykładowy dyfraktogram strącanego węglanu wapnia (seria V, $t = 60$ min.).

Zarejestrowane dyfraktogramy potwierdziły obecność dwóch odmian polimorficznych w próbkach strącanego węglanu wapnia: kalcytu i waterytu.

Analiza XRD jest zgodna z analizą SEM. Gęstość nasypowa i utrząsowa węglanu wapnia ma wpływ na właściwości fizykochemiczne produktu. Wraz ze wzrostem gęstości utrząsowej zwiększa się ilość kalcytu w próbce. Rozcieńczenie substratów również wpływa na rodzaj otrzymanego produktu. Wraz ze wzrostem rozcieńczenia zwiększa się ilość kalcytu w próbce w stosunku do waterytu.



Rysunek 13. Widmo IR strącanego węglanu wapnia (seria VII $t = 60$ min.).

Zarejestrowane widma IR potwierdziły obecność kalcytu i waterytu w badanych próbkach węglanu wapnia.

4. PODSUMOWANIE

Czas prowadzenia procesu precypitacji jest istotnym parametrem wpływającym na właściwości węglanu wapnia. Wraz ze wzrostem czasu dozowania ługu pofiltracyjnego rosną gęstości nasypowe i utrzęsowe produktu. Otrzymywana kreda jest coraz drobniejsza i zajmuje mniejsze objętości cylindra pomiarowego bez względu na rozcieńczenie substratów i obecność szczepionki. Wartości gęstości nasypowej węglanu wapnia mieszczą się w granicach 1177 – 769 g/dm³. Wartości gęstości utrzęsowej strącanego węglanu wapnia mieszczą się w granicach 1538 – 975 g/dm³.

Właściwości hydrofilowo-hydrofobowe węglanu wapnia zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie do zmian ciężaru nasypowego i utrzęsowego próby. Wraz ze wzrostem czasu dozowania ługu maleją wartości poszczególnych chłonności, również na tą zależność nie wpływa rozcieńczenie substratów i obecność szczepionki. Chłonności wody mieszczą się w granicach 66,507 – 40,498 cm³/100g, chłonności oleju parafinowego 74,493 – 43,502 cm³/100g, a ftalanu dibutyłu 78,488 – 48,505 cm³/100g. Im mniejsza wartość gęstości nasypowej i utrzęsowej węglanu wapnia tym mniejsza wartość chłonności wody i większa oleju parafinowego.

Stwierdzono, że dla ustalonych warunków hydrodynamicznych najbardziej korzystne z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych jest strącanie węglanu wapnia w dłuższym czasie.

Analizy SEM, XRD oraz IR potwierdziły obecność dwóch odmian polimorficznych kalcytu i waterytu. W próbkach węglanu wapnia dominują zlepieńce o różnicowanej budowie geometrycznej. Kreda charakteryzuje się dużą tendencją do tworzenia aglomeratów, dominuje układ zwarty zlepieńców.

LITERATURA

1. Bolewski A., Manecki A. Mineralogia szczegółowa, PAE, Warszawa 1993.
2. Bolewski A., Encyklopedia surowców mineralnych, PAN, Kraków 1992.
3. Bolewski A., Surowce przemysłu budowlanych materiałów wiążących, wyd. Geologiczne, Kraków 1994.
4. Tlili M.M., Amor N.B., Gabrieli C., i in. Characterization of CaCO₃ hydrates by micro-Raman spectroscopy. J. Raman Spectr. 33, 10-16,

- 2002.
5. Penkala T., *Elementy mineralogii i krystalografii*, PWN, Warszawa 1975.
 6. Bielański A., *Podstawy chemii nieorganicznej*, PWN, Warszawa 2007.
 7. Tai C.Y., Chen P.C., Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium Carbonate. *AIChE Journal*, 41, 68–77, 1995.
 8. Sylwestrzak H., *Kalcyt – kamień węgielny mineralogii*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1996.
 9. Kralij D., Brecevic L., Kontrec J., Vaterite growth and dissolution in aqueous solution III. Kinetics of transformation *J. Cryst. Growth*. 177, 248-257, 1997.
 10. Bischoff J.L., Hole W., Temperature effects on aragonite-calcite transformation in aqueous solution, *American Mineralogist*, 54, 149-155, 1969.
 11. Clarkson J.R., Price T.J., Adams C.J., Role of metastable phases in the spontaneous precipitation of calcium carbonate. *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 88, 243-249, 1992).
 12. Galeria internetowa Intermediate Temperature Solid Conductors
 13. Wyckoff R.W.G., *Crystal Structures I*. New York: Wiley and Sons, ed. 1963.
 14. De Villiers J.P.R., Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite. *Am. Mineral.*, 56, 758-767, 1971.
 15. Roskill Information Services, 2016.
 16. Combes C., Miao B., Bareille R., Rey C., Preparation, physical-chemical characterization and cytocompatibility of calcium carbonate cements. *Biomaterials*, 27, 1945-1954, 2006.
 17. Wei Q., Lu J., Ai H., Jiang B., Novel method for the fabrication of multiscale structure collagen/hydroxyapatite-microsphere composites based on CaCO₃ microparticle templates. *Materials Letters*, 80, 91-94, 2012.
 18. Grodzka J., Krysztafkiericz A., Jesionowski T., Physicochemical and structural evaluation of carbonate-silicate fillers. *Advanced Powder Technology*, 16, 181-192, 2005.
 19. Liang P., Zhao Y., Shen Q., Wang D., Xu D., The effect of carboxymethyl chitosan on the precipitation of calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 261, 571–576, 2004.
 20. Wada N., Suda S., Kanamura K., Umegaki T., Formation of thin calcium carbonate films with aragonite and vaterite forms coexisting with polyacrylic acids and chitosan membranes. *J. Colloid Interf. Sci.*,

- 279, 167-174, 2004.
21. Zhang F., Wang J., Hou Z., Yu M., Xie L., Study of growth of calcium carbonate crystals on chitosan film. *Materials and Design*, 27, 422–426, 2006.
 22. Chen J., Xiang L., Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. *Powder Technology*, 189, 64–69, 2009.
 23. Wei H., Shen Q., Zhao Y., Wang D., Xu D., Crystallization habit of calcium carbonate in presence of sodium dodecyl sulfate and/or poly pyrrolidone. *J. Cryst. Growth*, 260, 545-550, 2004.
 24. Konopacka-Łyskawa D., Lackowski M., Influence of ethylene glycol on CaCO₃ particles formation via carbonation in the gas-slurry system. *J. Cryst. Growth*, 321, 136-141, 2011.
 25. X. Yang, H. Meng, T. Li, L. Shi, Y. Li, Xu G., CaCO₃ crystallization in HPCHS/CTAB mixed solutions. *Powder Technol.* 256, 272–278, 2014.
 26. Białowicz K., Kiełkowska U., Trypuć M., Precipitation of calcium carbonate in the presence of urea at 293K. *Pol. J. Chem. Technol.*, 10, 4, 7-10, 2008.
 27. Białowicz K., Trypuć M., Kiełkowska U., Strącanie węglańu wapnia z płynu podestylacyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a w temperaturze 293K. Cz. 1. Wykorzystanie roztworów stężonych. *Przem. Chem.*, 89/1, 72-76, 2010.
 28. Białowicz K., Kiełkowska U., Precipitation of calcium carbonate in the presence of urea at 293 K and 343 K. *Pol. J. Chem. Technol.*, 16(2), 95-98, 2014.
 29. Trypuć M., Białowicz K., CaCO₃ production using liquid waste from Solvay method. *J. Cleaner Prod.*, 19, 751-756, 2011.
 30. Hermanowicz W., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
 31. Williams W. J., *Oznaczanie anionów*, PWN, Warszawa 1985.
 32. Struszyński M., *Analiza jakościowa i techniczna*, PWT, Warszawa 1982.



TWÓJ PARTNER W LABORATORIUM

Selwa Sp. z o.o. jest wyłącznym, autoryzowanym przedstawicielem firm:

CEM Corporation cem.selwa-lab.pl

Wszechstronne zastosowanie promieniowania mikrofalowego w laboratorium w n/w systemach:

- unikatowe systemy mikrofalowe Mars 6 oraz Discover SP-D do roztwarzania w kwasach,
- systemy do ekstrakcji rozpuszczalnikowej wspomaganej mikrofalowo – Mars 6 i Discover SP-X,
- mikrofalowe piece muflowe PhoenixTM redukujące czas spopielenia nawet o 90%
- suszarki mikrofalowe (SAM 255)
- reaktory mikrofalowe do syntezy związków organicznych (Discover SP, Mars 6)
- szybkie i niezawodne mikrofalowe zestawy do syntezy peptydów (Liberty Blue i Discover Bio)
- ultraszybkie analizatory suchej masy (Smart Turbo),
- szeroka gama analizatorów tłuszczu i suchej masy (Smart Trac 2, Hybrid Trac i Fast Trac)
- analizatory białka (Sprint)

Mantech Inc. mantech.selwa-lab.pl

Innowacyjne urządzenia do monitorowania parametrów wody, ścieków, gleby, żywności

- analizatory BZT – seria BOD
 - analizatory ChZT – seria PeCOD – bez użycia chromianów
 - zestawy do pomiarów wieloparametrycznych: pH, kwasowość, zasadowość, chlorki, fluorki itd.
 - analizatory liczby kwasowej TAN i zasadowej TBN w produktach petrochemicznych
- Rozwiązania w wersjach zautomatyzowanych i manualnych systemów gotowych do pracy.

Nananalysis Corporation nanalysis.com

Nastolowe, wszechstronne spektrometry rezonansu magnetycznego dostępne pod ręką w każdym laboratorium. Spektrometry NMReady dostępne w dwóch wersjach: ekonomicznej i profesjonalnej umożliwiające pomiary izotopów ¹H, ⁷Li, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P. Wykorzystujące standardowe rurki 5mm wykorzystywane dotychczas w stacjonarnych spektrometrach NMR. Urządzenia ze stałym magnesem bez konieczności chłodzenia kriogenicznego wyposażone w prosty, dotykowy interfejs.

HEL www.helgroup.com

Reaktory laboratoryjne opracowane i dostosowane do każdego zastosowania. Oferta zawiera:

- reaktory ciśnieniowe stalowe, szklane i ze specjalnych materiałów dostosowanych do wymagań
- reaktory wielostanowiskowe do syntez równoległych
- reaktory budowane wedle potrzeb użytkownika
- systemy kontroli i sterowania oprzyrządowaniem do reaktorów

F-DGSI f-dgs.selwa-lab.pl

Generatory gazów czystych i ultraczystych do wytwarzania gazów w dowolnym miejscu:

- generatory wodoru - czystość do 99,9999%, maksymalne ciśnienie do 12 bar
- generatory azotu - czystość do 99,995%, maksymalne ciśnienie do 8 bar
- generatory czystego i ultraczystego powietrza
- zintegrowane stacje dostarczające wodoru lub azotu lub powietrza

www.selwa-lab.pl
biuro@selwa-lab.pl

tel. 0048 22 29 25 106 do 107
fax. 0048 22 29 25 108

Selwa Sp. z o.o.
ul. Okopowa 56 lok. 243
01-042 Warszawa

LabTech Srl www.labtechsrl.com

Podstawowe wyposażenie każdego laboratorium:

- wysokiej jakości wyparki próżniowe pionowe i diagonalne
- niezawodne mieszadła magnetyczne z grzaniem
- płyty grzewcze
- bloki do mineralizacji pod ciśnieniem atmosferycznym
- cyrkulatory i łaźnie wodne o szerokim zakresie zastosowania

Teledyne ISCO www.isco.com

Chromatografy Flash renomowanego światowego lidera w tej dziedzinie:

- podstawowe chromatografy CombiFlash Rf150
- zaawansowane systemy CombiFlash Rf+, CombiFlash Rf+ Lumen™,
- unikalne systemy Flash/PrepLC CombiFlash EZPrep
- wszechstronne systemy z detektorami masowymi - CombiFlash Rf+ Purlon™
- wszystkie niezbędne akcesoria, części do chromatografii Flash

Teledyne CETAC www.cetac.com

Światowy dostawca systemów automatyzacji procesów oraz interfejsów do spektroskopii atomowej:

- rozpylacze (nebulizery) ultradźwiękowe do spektrometrów ICP i ICP-MS
 - systemy ablacji laserowej do spektrometrów ICP i ICP-MS
 - wszelkiego rodzaju automatyczne podajniki i systemy automatycznego przygotowania próbek
- Systemy dostarczane przez większość producentów spektrometrów teraz z dostępem do części zamiennych i zużywalnych oraz profesjonalną obsługą serwisową.

Reflect Scientific www.visacon.com

Światowy dostawca akcesoriów do chromatografii gazowej i cieczowej posiada w swojej ofercie m.in.:

- naczynka (wiale) różnych rozmiarów i typów
- uszczelki (septy), nakrętki oraz wkładki do naczynek (wialek)
- wkładki, uszczelki (septy), uszczelki (ferrule) do różnego typu dozowników większości producentów chromatografów gazowych
- kapilary miedziane, stalowe i z tworzywa sztucznego w różnych rozmiarach

Romil www.romil.com

Producent odczynników i wzorców do zastosowania w każdym laboratorium. Oferta zawiera:

- rozpuszczalniki organiczne różnej klasy czystości z uwzględnieniem tych do UPLC i GCMS
 - kwasy różnej klasy czystości, również ultraczyste serii UpA
 - wzorce do spektrometrii ASA/ICP/ICPMS w standardzie PrimAg®
 - odczynniki do oznaczania wilgoci metodą Karl-Fischer'a
 - odczynniki do biologii molekularnej, syntezy DNA i sekwencjonowania białek
- Typowy okres ważności to 2 lata.



ISBN 978-83-62108-35-0