

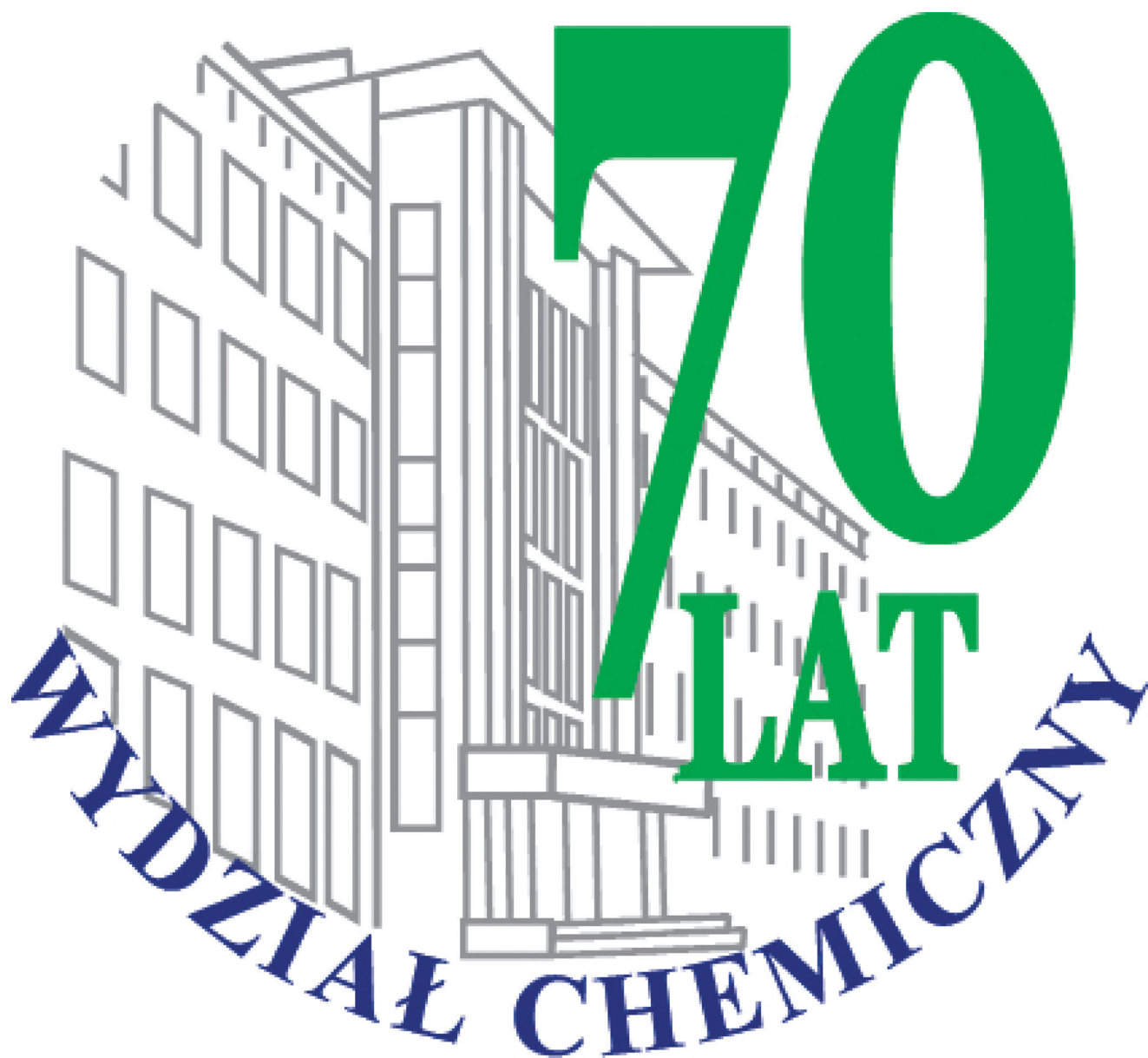
Eliksir

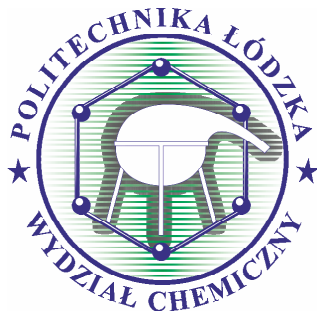
ISSN 2449-5476

czasopismo naukowo-dydaktyczne Wydziału Chemicznego PŁ



1/2015





Drodzy Czytelnicy,

24 maja bieżącego roku mija 70 lat od utworzenia Politechniki Łódzkiej. Dla studentów i pracowników Wydziału Chemicznego jest to równocześnie jubileusz rozpoczęcia działalności naszego Wydziału. Zastanawiając się nad formami uczczenia tej rocznicy uznaliśmy, że nadszedł odpowiedni moment, aby za pośrednictwem nowego czasopisma nawiązać szerszy kontakt z mieszkańcami naszego regionu. Tak powstał „Eliksir”. I, jak w prawdziwym eliksirze, można tu będzie znaleźć mieszaninę składników – artykuły naszych studentów i doktorantów na temat ich działalności naukowej, informacje o najważniejszych wydarzeniach z życia Wydziału, publikacje popularnonaukowe, a także wywiady z absolwentami, pracownikami oraz z pracodawcami. Chcielibyśmy, aby „Eliksir” był tworzony przede wszystkim przez studentów i doktorantów. Dlatego też gorąco zapraszamy Was do współpracy przy przygotowaniu kolejnych numerów czasopisma.

„Eliksir” skierowany jest nie tylko do młodzieży, ale do wszystkich osób zainteresowanych chemią i dziedzinami pokrewnymi. Bo trzeba wiedzieć, że tematyka badań prowadzonych na naszym Wydziale jest zróżnicowana i nie ogranicza się wyłącznie do problemów czysto chemicznych, o czym będziemy starali się Państwa przekonać w kolejnych wydaniach czasopisma. A tymczasem zapraszamy do lektury pierwszego numeru „Eliksiru”, w którym proponujemy trochę współczesności przyprawionej szczyptą historii, a to wszystko ozdobione odrobiną magii.

Komitet Redakcyjny

Eliksir

czasopismo naukowo-dydaktyczne
Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej

Komitet Naukowy

prof. dr hab. inż. Marek Główka
prof. dr hab. inż. Tomasz Janecki
dr hab. inż. Piotr Ulański, prof. PŁ
dr hab. inż. Krzysztof Strzelec, prof. PŁ
dr hab. Piotr Polanowski

Komitet Redakcyjny

Redaktor naczelny
dr hab. inż. Agnieszka Czyłkowska
Zespół redakcyjny
dr inż. Dorota Adamczyk-Szabela
dr inż. Anna Turek

Wydawca: Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

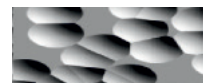
Projekt okładki: Komitet Redakcyjny „Eliksir”, fotografia Michał Ludwiczak

Redakcja zastrzega sobie prawo do wprowadzania zmian, skracania i adiustacji tekstów

łamanie i druk: Drukarnia WIST Antoni Wierzbowski, 95-100 Zgierz, ul. Barona 8 B, tel. 42 716 45 63, 42 715 14 37,

e-mail: drukarnia@wist.lodz.pl

Nr 1/2015



Spis treści:

HISTORIA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO 5

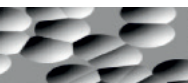
ARTYKUŁY 8

- Biuro podróży Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej 8
- Autentykacja wyrobów alkoholowych za pomocą metod spektroskopowych 9
- Flawonoidy – przyjaciele, czy wrogowie? 12
- Furfural produkowany z biomasy odpadowej jako cenny surowiec dla przemysłu chemicznego 15
- Emisje amoniaku i innych związków azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski 17
- Biodegradowalne polimery w materiałach opakowaniowych 20
- Produkcja biodiesla w procesie transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych 23
- Żywice epoksydowe jako materiały samonaprawiające się 26
- Wytwarzanie glikolu propylenowego z odpadów przemysłu cukrowniczego 28
- Stan gleb w dolinie Bzury 30
- Niekonwencjonalne mieszaniny elastomerowe i ich sieciowanie 32
- Zastosowanie efektywnych nośników epoksydowych w katalizie heterogenicznej 35
- Biorozkładalne filmy polimerowe napełnione zmodyfikowanym kolagenem 39
- Badanie rozkładu stężeń ^{210}Po i ^{210}Pb w mchach i porostach 42

ERASMUS – POMYSŁ NA EUROPE 45

ŚCIEŻKI EDUKACYJNE NA WYDZIALE CHEMICZNYM 46

KONFERENCJE 47



Historia Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej

prof. dr hab. inż. Ludomir Ślusarski

W okresie zaborów utworzenie w Polsce uczelni technicznej napotykało na istotne trudności, w Łodzi nie wchodziło w rachubę. Ze względu na silnie rozwinięty przemysł podejmowano wprawdzie starania w tym kierunku, ale bez powodzenia [1]. W konsekwencji młodzież łódzka nie mogła się kształcić na poziomie akademickim, w macierzystym mieście. Co bardziej ambitni młodzi ludzie wyjeżdżali w tym celu do innych ośrodków krajowych bądź, częściej zagranicznych. Problem ten został rozstrzygnięty dopiero po wojnie, w 1945 roku, w formie Dekretu. Podjęto decyzję w sprawie utworzenia Politechniki Łódzkiej, początkowo w liczbie trzech Wydziałów, w tym Wydziału Chemicznego. Początki były wyjątkowo trudne. Przewidziany na siedzibę Wydziału budynek, zajęty przez wojsko sowieckie, był w opłakanym stanie i wymagał gruntownego remontu.



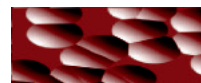
Prof. A. Dorabialska (od lewej Władysław Reimschüssel, Adam Chyżewski, Henryk Bem, Anna Kalinowska) [2]

Młodzież garnęła się do nauki, ale początkowo brakowało nauczycieli akademickich. Problemy, zarówno Uczelni jak i wspomnianych Wydziałów, udało się rozwiązać dzięki znakomitemu kierownictwu, w osobach Rektora – Profesora Bogdana Stefanowskiego oraz Prorektora – Profesora Osmana Achmatowicza. Pełniąc funkcję Prorektora, po wyjeździe do Warszawy Prof. B. Stefanowskiego w r. 1948, został on wybrany Rektorem i pełnił tę funkcję do r. 1952. Funkcję Dziekana Wydziału Chemicznego, w latach 1945-1951, pełniła z wielkim powodzeniem Prof. Alicja Dorabialska.

Stopniowo pracę na wspomnianym Wydziale podejmowała coraz większa liczba chemików i wykładowców innych specjalności, kończących studia w Politechnice Warszawskiej (zrujnowanej w czasie wojny), ale również w innych uczelniach: Politechnice Lwowskiej, Uniwersytecie Stefana Batorego w Wilnie, Uniwersytecie Warszawskim, Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, bądź za granicą. Sprawą nader pilną było uruchomienie zajęć na Wydziale Chemicznym PŁ. Oczekiwała na to młodzież, pozbawiona możliwości nauki w okresie okupacji. Na wniosek Rady Wydziału Chemicznego Senat, w dniu 27.06.1945 roku powołał na stanowisko profesorów zwyczajnych: prof. Osmana Achmatowicza w Katedrze Chemii Organicznej, prof. Alicję Dorabialską w Katedrze Chemii Fizycznej, prof. Tadeusza Wojno w Katedrze Krystalografii i Mineralogii¹, prof. Tadeusza Trepkę w Katedrze Technologii Chemicznej i Technologii Włókna oraz prof. Marcellego Struszyńskiego² w Katedrze Chemii Analitycznej. Ponadto powołano trzy osoby jako profesorów nadzwyczajnych oraz trzy osoby na stanowiskach adiunktów. Wspomniane nominacje umożliwiły uruchomienie zajęć jeszcze w roku 1945. Jednak pewna liczba kandydatów nie miała odpowiedniego przygotowania na poziomie szkoły średniej. W związku z tym, w latach 1945-1948 w Uczelni organizowano kurs wstępny dla młodzieży, której wojna uniemożliwiła uzupełnienie wiedzy podstawowej.

¹ Prof. T. Wojno przeniósł się do Politechniki Warszawskiej, ale przyjeżdżał na wykłady do Politechniki Łódzkiej.

² Prof. M. Struszyński nie podjął wykładów.





*Budynek Wydziału Chemicznego 1949 r.
Budowa części środkowej „łącznika”;
w centrum budynek stołówki studenckiej [2]*

Dalszy postęp odbywał się stopniowo. Konsekwentnie wzmocniono kadrę wykładowców. Wprowadzono studia dwustopniowe – inżynierskie i magisterskie. Zwiększono liczbę wykładowców i wyposażenie w aparaturę. Zakończono remont Gmachu Chemii. W latach 1945-1970 w sposób istotny zwiększono zarówno potencjał naukowy, jak i dydaktyczny Wydziału Chemicznego.

W roku akademickim 1945/46 czynnych było zaledwie 9 katedr, wraz z należącymi do nich zakładami. Początkowo odbywało się 13 podstawowych wykładów oraz 8 wykładów pomocniczych. Do zakończenia studiów wymagane było zakończenie wszystkich objętych programem zajęć, odbycie praktyki wakacyjnej i wykonanie, obranej za zgodą Dziekana, pracy dyplomowej. W dniu 28 stycznia 1948 r. na mocy Ustawy wprowadzono w Politechnice Łódzkiej studia dwustopniowe. W r. 1954 przekształcono je w jednolite studia pięcioletnie. Warto wspomnieć, że z początkiem roku akademickiego 1949/50 zakończono remont Gmachu Chemii. Umożliwiło to m. in. zorganizowanie Biblioteki Wydziałowej. Funkcjonuje ona do chwili obecnej, w specjalnie zbudowanym gmachu, jako Biblioteka im. Profesora Osmana Achmatowicza.

Ponadto na podstawie ustawy z dnia 5 listopada 1958 r. Wydział Chemiczny uzyskał prawo nadawania stopnia naukowego doktora nauk technicznych oraz stopnia naukowego docenta. Początkowo (do roku 1970) działalność naukowa i dydaktyczna Wydziału Chemicznego odbywała się w poszczególnych Katedrach, w miarę potrzeby współpracujących z odpowiednimi Zakładami.

Funkcjonowały następujące katedry:

- Katedra Matematyki (z Zakładem)
- Katedra Fizyki (z Zakładem)
- Katedra Chemii Organicznej (z Zakładem)
- Katedra Chemii Ogólnej, włączona jako Zakład Chemii Ogólnej, do Katedry Chemii Nieorganicznej. W r. 1965 reaktywowana jako Katedra Chemii Ogólnej
- Katedra Chemii Organicznej (z Zakładami: Chemii Organicznej, Mikroanalizy, Syntezy Organicznej)
- Katedra Chemii Fizycznej
- Katedra Chemii Radiacyjnej (utworzono Zakład o tej samej nazwie oraz Zakład Spektrochemii)
- Katedra Aparatury Przemysłu Chemicznego (Zakład Aparatury Przemysłu Chemicznego i Zakład Aparatury Przemysłu Spożywczego)
- Katedra Technologii Nieorganicznej (Zakład Technologii Nieorganicznej)
- Katedra Technologii Kauczuku i Gumy (Zakład Technologii Kauczuków i Gumy)
- Katedra Technologii Włókna i Farbiarstwa
- Katedra Technologii Barwników
- Katedra Technologii Celulozy i Papieru (Zakłady: Technologii Papieru i Technologii Celulozy).

Kierownikami katedr i zakładów byli znani specjaliści, na ogół profesorowie, wymieniony system działał więc dobrze. Jednak w r. 1970 nastąpiła zmiana struktury Uczelni. Wymienione uprzednio Katedry i Zakłady przekształcono w Instytuty i 1 Katedrę, a mianowicie:

1. Instytut Chemii Ogólnej (obecnie Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej) powstał z połączenia Katedr: Chemii Ogólnej, Chemii Nieorganicznej i Technologii Nieorganicznej.
2. Instytut Chemii Organicznej powstał z połączenia Katedr: Chemii Organicznej, Syntezy Organicznej oraz Zakładu Mikroanalizy.
3. Katedrę Chemii Radiacyjnej przekształcono w Instytut Techniki Radiacyjnej, a następnie w Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej.
4. Instytut Technologii Polimerów i Barwników powstał

przez połączenie Katedr: Technologii Kauczuków i Gумы, Technologii Organicznej oraz Technologii Garbarstwa. Następnie do Instytutu przyłączono Katedrę Technologii Barwników.

5. Katedra Fizyki Molekularnej. Utworzenie wymienionej Katedry było nawiązaniem do koncepcji nauczania fizyki doświadczalnej w Politechnice Łódzkiej.

Gwoli ścisłości trzeba dodać, że z Wydziałem Chemicznym blisko współpracował Instytut Technologii Celulozy i Papieru.

Konsolidacja instytutów Wydziału Chemicznego, z uwzględnieniem Katedry Fizyki Molekularnej, była uzasadniona. Umożliwiła koncentrację badań, lepsze wykorzystanie aparatury, nawiązanie bliskich kontaktów z ośrodkami zagranicznymi, publikowanie wyników badań w prestiżowych czasopismach zagranicznych. Notabene Wydział Chemiczny, od początku swego istnienia, zdobywał coraz mocniejszą pozycję, zarówno w kraju, jak i za jego granicami. Trudno byłoby w krótkim podsumowaniu wymienić wszystkie osoby, które przyczyniły się do rozwoju Wydziału, podano więc przykłady:

- Prof. Osman Achmatowicz, Prorektor i Rektor Politechniki Łódzkiej. W latach 1945-1953 był pierwszym Kierownikiem Katedry Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego, doktorem h. c. PŁ.
- Prof. Alicja Dorabalska, współtwórca i Dziekan Wydziału Chemicznego PŁ. W latach 1945-1968 kierowała Katedrą Chemii Fizycznej PŁ.
- Prof. Edmund Trepka, Dziekan Wydziału Chemicznego, Prorektor PŁ.
- Prof. Jerzy Kroh, Rektor PŁ (w okresie dwóch kadencji), członek PAN, w latach 1962-1994 Dyrektor Katedry Chemii Radiacyjnej, a następnie Międzyre-

sortowego Instytutu Techniki Radiacyjnej, laureat 4 doktoratów h. c.

- Prof. Edward Józefowicz, współtwórca Wydziału Chemicznego, był kilkakrotnie dziekanem i prodziekanem. W ciągu 23 lat był kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej.
- Prof. Marian Kryszewski, członek rzeczywisty PAN, w latach 1968-1972 Dyrektor Instytutu Polimerów, doktor h. c. PŁ.
- Prof. Jan Michalski, w latach 1968-1970 Dziekan Wydziału Chemicznego, członek PAN, doktor h. c. PŁ
- Prof. Tadeusz Paryjczak, w ciągu 19 lat był Dziekanem Wydziału Chemicznego. W r. 2001 otrzymał tytuł doktora h. c. PŁ.

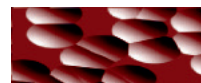
Wiele wymienionych osób zostało wyróżnionych tablicami pamiątkowymi.

Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej, w okresie swojej działalności do roku 2013, wykształcił ogółem 7112 studentów, 237 doktorów nauk technicznych i 440 doktorów nauk chemicznych oraz 167 doktorów habilitowanych. Wielu pracowników Wydziału uzyskało tytuł profesora. Przedstawione w skrócie osiągnięcia Wydziału przyczyniły się w znacznej mierze do rozwoju chemii w Polsce, a szczególnie w środowisku łódzkim. Nie ulega więc wątpliwości, że długoletnie starania mieszkańców Łodzi o utworzenie Politechniki zostały uwieńczone sukcesem.

Literatura cytowana:

[1] K. Baranowski, Zeszyty Historyczne Politechniki Łódzkiej, z. 6, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2007.

[2] Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej 1945-2015 (praca zbiorowa pod redakcją K. Strzelca). Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2015.



Katarzyna Kabzińska, Jacek Świętosławski

kabzinskakasia@gmail.com, swietoslowski.jacek@gmail.com

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Łódzka

Biuro podróży

Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej

Każdy z Was na pewno słyszał powiedzenie „podróże kształcą”. Jest to oczywista rzecz. W końcu, kto chciałby siedzieć i czytać wersy liter złożonych w kupkę o czymś, jeśli miałby możliwość zobaczyć to, przekonać się jak wygląda w rzeczywistości, czy jak działa. Osoby układające program kierunku Ochrony Środowiska i Chemii wzięły sobie tę prawdę do serca i dzięki temu studenci mają możliwość zobaczenia wielu interesujących zakładów lub miejsc z bliska, m. in. Załęczański Park Krajobrazowy, Cmentownię Warta, Kopalnię Soli Kłodawa. Nam taka forma zajęć bardzo się podobała i chcielibyśmy się podzielić z Wami naszymi przeżyciami z wcześniej wspomnianych wycieczek.

Wycieczką, którą najlepiej wspominamy była ta pierwsza, do Załęczańskiego Parku Krajobrazowego (dalej ZPK). Pierwszym i jakże interesującym miejscem w ZPK, jakie zobaczyliśmy był Żabi Staw. Jest to zbiornik powstały z wód opadowych. W jego okolicy znajduje się wiele gatunków roślin i zwierząt, niemal cały staw jest porośnięty grzybieniami. Oczywiście jego nazwa pochodzi od żab, gdyż występuje tam kilka gatunków tych zwierząt, które migrują do tego miejsca w celu rozmnożenia. Żabi Staw to nie jedyna atrakcja jaka na nas czekała w ZPK. Niedaleko zbiornika, robiąc krótką wędrowkę po lesie, poznajdowaliśmy kilka jaskiń. Później poszliśmy nad Wartę, na której znajdują się wywierzyska,



Rys. 1 Zrekrystalizowana sól na drewnianym stole (fot. A. Turek)

czyli miejsca, w których wypływają podziemne wody kra-sowe. Na koniec programu wycieczki były kamieniołomy. Oczywiście, jak na terenie każdego zakładu wydobywczego, trzeba było zachować zasady BHP i mieć kask, a później mogliśmy już patrzeć na przekrój geologiczny wapieni i szukać skamieniałych zwierząt i roślin.

Pozostając w temacie kamieni i wydobywania surowców, przeniesiemy się teraz do Kłodawy, gdzie znajdują się złoża dość oryginalnej, bo różowej soli (sic!). Pierwszą czynnością, jaką musieliśmy wykonać po wejściu na teren zakładu, było pobranie kasków ochronnych. Kilka instrukcji i możemy iść do szybu z windą i zjechać do kopalni. Każdej napotkanej na dole osobie trzeba mówić dzień dobry, taka jest tradycja. Część korytarzy, którymi chodziliśmy jest wykorzystywana przez górników, więc trzeba było uważać. Oczywiście oprócz typowo turystycznych atrakcji, jak kaplica św. Kingi (patronka górników solnych), zobaczyliśmy wyeksploatowane wyrobiska solne oraz muzeum sprzętu górniczego. Ponadto przewodnik opowiedział nam o procesie drążenia nowych korytarzy, w trakcie którego stosowane są materiały wybuchowe. Mogliśmy również zobaczyć oryginalne przykłady rekrytalizacji soli na różnych przedmiotach (Rys. 1). Po zakończeniu wycieczki pod ziemią wyjechaliśmy na powierzchnię łapiąc nareszcie kilka głębokich wdechów świeżego powietrza.

Jednak to nie był koniec zwiedzania zakładu. Kolejnym punktem było oprowadzenie po wszystkich instalacjach, i prześledzenie drogi jaką przechodzi sól, od wydobycia na powierzchnię, po pakowanie soli do torebek. Na koniec poszliśmy do najciekawszego dla nas miejsca, czyli laboratorium. Zwiedziliśmy laboratorium zakładowe, dowiedzieliśmy się również, jakie typy analiz są wykonywane, a także czemu służą. Otóż głównym zadaniem jest określenie rodzaju soli i nadanie jej zastosowania – brykiet dla zwierząt, sól drogowa lub sól spożywcza.

Teraz chcielibyśmy Wam opowiedzieć trochę o kolejnym zakładzie przemysłowym, tym razem produkującym cement. Pierwszym punktem programu było spotkanie w sali konfe-

rencyjnej, podczas którego przedstawiciel zakładu wyjaśnił nam, w jaki sposób otrzymywany jest cement w postaci, w jakiej go widzimy. Niestety w krótkim czasie nie ma możliwości zwiedzenia całego zakładu od podszewki, dlatego na początku obejrzelśmy film, na którym przedstawiono poszczególne działy produkcji. Następnie pojechaliśmy autokarem do kopalni, gdzie jest wydobywany surowiec, czyli wapień składający się głównie z węglanu wapnia (Rys. 2). Kolejno mieliśmy okazję zobaczyć, jak już zmielony surowiec jest oddzielany na ten uboższy i bardziej wzbogacony w węglan wapnia. Zostaliśmy również zaprowadzeni do hali uśredniającej, w której odbywa się mieszanie surowca przed wprowadzeniem go do pieca cementowego. Niestety z ciągu procesów technologicznych tylko tyle mogliśmy osobiście zobaczyć, ponieważ większość operacji odbywa się w zamkniętych instalacjach (piece, młyny). Natomiast pozostałe etapy produkcji mogliśmy „podejrzeć” w centralnej sterowni, wyposażonej w szereg komputerów, monitorów i pulpity z mnóstwem migających światełek. M.in. w ten sposób zajrzeliśmy do wnętrza pracującego pieca cementowego. Kolejnym etapem była wizyta w laboratorium, które jest podzielone na dwa główne działy – jeden zajmujący się surowcami i produktem, a drugi kontrolą zanieczyszczeń. W laboratorium wykonywane jest wiele analiz chemicznych, fizycznych i mechanicznych. Mieliśmy okazję podpatrywać pracę laborantów, skonfrontować naszą dotychczasową wiedzę z rzeczywistością, a także zadawać masę pytań. Wiele rzeczy, o których uczyliśmy się na studiach miało tam realne przełożenie na pracę laboratorium, jak i całego zakładu.

Nauka na studiach wcale nie musi być nudna i monoton-

Grzegorz Ciepeliowski, Stefan Jankowski[†]

grzegorz.ciepielowski@p.lodz.pl

Institut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny,

Politechnika Łódzka

Autentykacja wyrobów alkoholowych za pomocą metod spektroskopowych

Globalizacja powoduje wydłużenie drogi od producenta do konsumenta i zwiększa ryzyko wprowadzania na rynek nieoryginalnych produktów. Jest to poważny problem przede wszystkim dla konsumentów, ponieważ kupując towar tylko podobny do oryginalnego, często o gorszej jakości. Należy podkreślić, że z fałszowaniem wyrobów alkoholowych ludzkość boryka się od starożytności, kiedy to podrabiano



Rys. 2 Wydobywanie surowca w kamieniołomach położonych koło Cementowni Warta S.A. (fot. A. Turek)

na. Organizowane w ramach programu studiów wycieczki są niesamowitą formą uczenia się. Dzięki tego typu zajęciom można poznać z bliska zasady funkcjonowania zakładów, dopytać się ekspertów o szczegóły, które Was interesują, a niekoniecznie są dobrze wyjaśnione w podręcznikach. Ponadto można zobaczyć pracę w laboratorium i zrozumieć sens tego, co jest na studiach wymagane, a ma praktyczne przełożenie na dalszych etapach kariery zawodowej. Co jest również ciekawe, warto nawet kilka razy pojechać w to samo miejsce. Nie zawsze wszystko wygląda tak samo i niejednokrotnie można dowiedzieć się czegoś nowego. Wiedza jest na wyciągnięcie ręki. Wystarczy dobre nastawienie i ruszajcie w drogę, by zdobywać kolejne doświadczenie. ●

piwo oraz wino. W przypadku tych produktów trudno było zidentyfikować użyte do ich wytworzenia składniki, a częstą praktyką pogarszania jakości było dolewanie wody. Działania takie od zawsze budziły sprzeciw kupujących, dlatego pojawiły się pierwsze akty prawne przeciwdziałające nieuczciwym praktykom. Za czasów króla Hammurabiego, na kamiennych tablicach powstał kodeks, który w szczególności



zakazywał sprzedawać rozcieńczone i przesadnie drogie piwo. Jeden z paragrafów określał karę dla sprzedawcy. Za sprzedaż sfałszowanego piwa lub wzięcie napiwku groziło utopienie [1].

W dzisiejszych czasach rozwój międzynarodowej wymiany handlowej niesie ze sobą, oprócz wielu korzyści, także liczne niebezpieczeństwa. Dlatego istotne są uregulowania prawne, które określają wymagania jakościowe i przyczyniają się do poprawy bezpieczeństwa żywnościowego oraz autentyczności wyrobów. W Polsce urzędowa kontrola żywności prowadzona jest od wielu lat przez inspekcje podległe Ministerstwu Rolnictwa i Rozwoju Wsi, takie jak: Inspekcję Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, Inspekcję Ochrony Roślin i Nasiennictwa oraz Inspekcję Weterynaryjną. Jednym z ważniejszych aktów prawnych regulujących w Polsce nadzór nad żywnością jest ustawa z dnia 21 grudnia 2000 roku o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych (Dz.U. z 2014 r., poz. 669), która podaje definicję artykułu zafałszowanego. Zgodnie z tą ustawą jest to produkt, którego skład jest niezgodny z przepisami dotyczącymi jakości handlowej, albo produkt, w którym wprowadzono zmiany mające na celu ukrycie jego rzeczywistego składu lub innych właściwości [2].

Potwierdzenie autentyczności i wykrywanie zafałszowań jest często bardzo trudne i pracochłonne. Wśród metod spektroskopowych stosowanych do uwierzytelniania produktów spożywczych można wyróżnić: spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego, w podczerwieni, Ramana czy spektrometrię mas. Zaliczają się do nich również metody izotopowe, które w ciągu ostatnich lat zyskały zainteresowanie wśród naukowców. Pozwalają one określić skład izotopowy produktu. Bardzo dokładnym wskaźnikiem składu izotopowego danego pierwiastka jest stosunek izotopowy. Określa on stosunek zawartości izotopu ciężkiego do zawartości izotopu lekkiego. Może on być wyliczony stosując dwie techniki pomiarowe: IRMS przy użyciu spektrometrii masowej oraz SNIF-NMR przy użyciu spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Za pomocą pierwszej techniki można określić następujące stosunki izotopowe: $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Natomiast spektroskopia NMR wykorzystywana jest głównie do wyznaczania stosunku izotopowego wodoru bądź węgla.

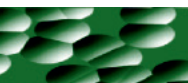
Różnicą tych technik jest sposób wyrażenia wartości stosunków izotopowych. Stosując IRMS wyniki podawane są jako wartość δ , wyrażona w promilach, będąca odchyleniem od wielkości standardowej. W SNIF-NMR jako substancję wzorcową stosuje się tetrametylomocznik o znanym stosunku izotopowym i względem tej substancji wyraża się skład izotopowy badanej próbki.

Jednym z czynników warunkujących skład izotopowy jest rodzaj fotosyntezy u roślin. Wyróżnia się trzy typy fotosyntezy. Pierwszym typem jest fotosynteza C_4 , która jest charakterystyczna dla roślin z klimatu tropikalnego takich jak trzcina cukrowa i kukurydza. Produktem asymilacji CO_2 jest kwas szczawiooctowy, zawierający cztery atomy węgla. Mechanizm C_4 zmniejsza wartość stosunku izotopowego węgla o około 10 ‰ w porównaniu do wartości uzyskanej dla substancji wzorcowej. Drugim typem jest fotosynteza C_3 , która obejmuje większość roślin, zwłaszcza rośliny strefy umiarkowanej (między innymi: winogrona, buraki cukrowe, ziemniaki, żyto, pszenica). Pierwszym produktem asymilacji CO_2 jest kwas 3-fosfoglicerynowy, posiadający trzy atomy węgla. Dla tego rodzaju fotosyntezy można zauważyć zmianę pierwotnych wartości stosunku izotopów węgla w granicach od -28 do -23 ‰ [3, 4]. Kwasowy metabolizm roślin z rodziny gruboszowatych to szczególny typ fotosyntezy. Nazywany został skrótem CAM od angielskiej nazwy *Crasulacean Acid Metabolism*. Zachodzi w roślinach, które ze względu na klimat muszą prowadzić oszczędną gospodarkę wodną. Do tej grupy roślin należą: ananas, wanilia, kaktus i agawa, które w dzień zamykają aparaty szparkowe, przez co wymiana gazowa jest utrudniona, a woda przechowywana jest w tkankach. W nocy aparaty te u roślin otwierają się i pochłaniają dwutlenek węgla. Produktem asymilacji jest związek czterowęglowy, który jest magazynowany w wakuolach i dopiero w ciągu dnia podlega dalszym przekształceniom. Wartość δ dla tych roślin mieści się w przedziale od -18 do -12 ‰ [4, 5].

Innym czynnikiem powodującym frakcjonowanie izotopowe w przyrodzie jest cykl hydrologiczny. W wyniku tego zjawiska następuje wzbogacanie pary wodnej w izotopy lekkie, podczas gdy woda pozostająca w fazie ciekłej staje się stopniowo coraz cięższa. Zmiany stosunku izotopowego tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ zależą od szerokości geograficznej, wysokości nad poziomem morza oraz cech klimatycznych regionu, czyli od temperatury powietrza i ilości opadów [6].

Najczęściej fałszowane są produkty luksusowe, markowe o uznanej pozycji na rynku. Wśród wyrobów alkoholowych najczęściej podrabiane są: wina, whisky, brandy oraz wódki. Fałszowanie win może być związane z nieprawdziwą deklaracją odmiany winogron bądź regionu pochodzenia, a także z dodatkiem wody lub cukru do produktu. Lepsze jakościowo whisky lub wódki często miesza się z trunkami o gorszych parametrach. Często praktyką jest również wytwarzanie alkoholi z innych surowców niż tych podanych na etykiecie.

Metody spektroskopowe wykorzystywane do autentykacji produktów alkoholowych prócz uprzednio wymienionych



obejmują: spektroskopię w świetle widzialnym i bliskiej podczerwieni oraz spektroskopię fluorescencyjną [7,8]. Do kontroli pochodzenia botanicznego lub geograficznego stosuje się przede wszystkim metody izotopowe [9].

Son wraz ze współpracownikami przedstawili możliwość wykorzystania spektroskopii NMR do kontroli pochodzenia geograficznego win wykonując widma protonowe, ponieważ warunki środowiska w winnicy wpływają na metabolity winogron [10]. Za pomocą analizy widm $^1\text{H-NMR}$ wykazano różnice w ilościach związków występujących w pulpie, skórkach i winach z dwóch różnych regionów Korei Południowej. Wina pochodzące ze słonecznego regionu położonego w zachodniej części kraju (Yeongcheon) wykazały wyższe zawartości glicerolu, proliny oraz kwasu mlekowego i jednocześnie niższe zawartości kwasu jabłkowego, winowego, cytrynowego oraz 2,3-butanodiolu w porównaniu z tymi pochodzącymi z regionu Chochiwon o stosunkowo małym nasłonecznieniu i o większej ilości opadów [10].

Za pomocą spektrometrii mas wykonano analizę 50 autentycznych próbek whisky oraz 30 podrobionych trunków dostarczonych przez brazylijską Policję Federalną [11]. Analiza widm pozwoliła uzyskać charakterystyczne profile polarnych związków, co umożliwiło identyfikację podrobionej whisky. W widmie sfałszowanego alkoholu występuje między innymi intensywny jon przy wartości m/z około 311, pochodzący od sacharozy. Okazało się również, że każda whisky pochodząca od różnych producentów, posiadała charakterystyczny profil zawierający unikalne jony. Wykonanie analizy głównych składowych (PCA) na danych otrzymanych z przeanalizowanych widm pozwoliło na rozróżnienie wszystkich badanych marek [11].

Przykładem wykorzystania analizy wieloczynnikowej do określenia geograficznego pochodzenia win jest praca Smeyers-Verbeke i współpracowników z 2009 roku [12]. Badania zostały prowadzone w ramach europejskiego projektu w celu stworzenia banku danych autentycznych win. Autorzy przeanalizowali 600 próbek win, oznaczając w nich blisko 60 parametrów takich jak: zawartość cukru inwertowanego, zawartość 18 związków organicznych między innymi: glicerolu, metanolu, kwasu winowego i jabłkowego, a także zawartość 35 pierwiastków obecnych w winach. Najważniejsze były jednak parametry izotopowe, czyli stosunek izotopowy węgla i tlenu oznaczony za pomocą techniki IRMS oraz zawartość deuteru w etanolu oznaczona za pomocą SNIF-NMR. Badania wykazały, że autentyczne wina z Południowej Afryki miały istotnie wyższe stosunki izotopowe tlenu oraz wodoru od win pochodzących z krajów europejskich. Natomiast rozróżnienie win węgierskich, rumuńskich i czeskich na podstawie parametrów izotopowych

nie było zadowalające, ze względu na fakt, iż kraje te nie różnią się znacząco warunkami klimatycznymi.

Na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej w Instytucie Chemii Organicznej trwają obecnie badania nad zastosowaniem techniki SNIF-NMR do przeprowadzania autentykacji wyrobów alkoholowych, uzyskanych na drodze fermentacji różnych surowców. Pomiary zawartości deuteru wykonywane są za pomocą spektrometru NMR Bruker Avance II Plus 700 MHz. Uzyskiwane wyniki wskazują na użyteczność metody SNIF-NMR do analizy napojów spirytusowych.

Należy pamiętać, że ciągły rozwój metod spektroskopowych, a przede wszystkim technik izotopowych jest podstawą w walce z fałszowaniem produktów. Dzięki tym badaniom utrzymywana jest wysoka jakość wytwarzanych towarów. Przemiany fizyczne, chemiczne i biologiczne zachodzące w przyrodzie skutkują zmianą składu izotopowego. Wynika to z faktu, że w trakcie takich przemian dochodzi do frakcjonowania izotopowego związków. Na skutek tego produkt wzbogaca się w szybciej reagujące cząsteczki zawierające izotop lżejszy. Niestety zmiany te są bardzo małe i dlatego ich śledzenie wymaga wyspecjalizowanej aparatury. Jednak posiadając takie urządzenia jesteśmy w stanie oznaczyć parametry, które niosą informację o pochodzeniu botanicznym, a nawet geograficznym danego produktu.

Literatura:

- [1] Sawicki W., 2009, Fałszowanie żywności od czasów starożytnych do dziś, *Przemysł Spożywczy*, 63, 2 – 6.
- [2] Ustawa z dnia 21 grudnia 2000 roku o jakości handlowej artykułów rolno-spożywczych (Dz.U. z 2014 r., poz. 669), str. 3/41.
- [3] Stryer L., *Biochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000, s.696 – 726.
- [4] Wierzchnicki R., 2008, Żywność pod kontrolą izotopową, *Przemysł Spożywczy*, 6, 39 – 41.
- [5] Black C. C., Osmond C. B., 2003, Crassulacean acid metabolism photosynthesis: 'working the night shift', *Photosynthesis Research*, 76, 329 – 341.
- [6] Craig H., 1961, Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, 133, 1702 – 1703.
- [7] Casale M., Oliveri P., Armanino C., Lanteri S., Forina M., 2010, NIR and UV-vis spectroscopy, artificial nose and tongue: Comparison of four fingerprinting techniques for the characterisation of Italian red wines, *Analytica Chimica Acta*, 668, 143 – 148.
- [8] Sidecar J., Tóthová J., Májek P., 2009, Classification of brandies and wine distillates using front face fluorescence spectroscopy, *Food Chemistry*, 117, 491 – 498.
- [9] Kelly S., Heaton K., Hoogewerff J., 2005, Tracing the geographical origin of food: The application of multi-element and multi-isotope analysis, *Trends in Food Science & Technology*, 16, 555 – 567.
- [10] Son H.-S., Hwang G.-S., Kim K. M., Ahn H.-J., Park W.-M.,



van den Berg F., Hong Y.-S., Lee C.-H., 2009, Metabolomic Studies on Geographical Grapes and Their Wines Using ^1H NMR Analysis Coupled with Multivariate Statistics, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 1481 – 1490.

[11] Garcia J. S., Vaz B. G., Corilo Y. E., Ramires C. F., Saraiva S. A., Sanvido G. B., Schmidt E. M., Maia D. R. J., Cosso R. G., Zacca J. J., Nogueira Eberlin M., 2013, Whisky analysis by electrospray

ionization-Fourier transform mass spectrometry, *Food Research International*, 51, 98 – 106.

[12] Smeyers-Verbeke J., Jäger H., Lanteri S., Brereton P., Jamin E., Faul-Hassek C., Forina M., Römisch U., 2009, Characterization and determination of the geographical origin of wines. Part II: descriptive and inductive univariate statistics, *European Food Research and Technology*, 230, 15 – 29. ●

Justyna Krych-Madej

justyna.krych@gmail.com

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej,

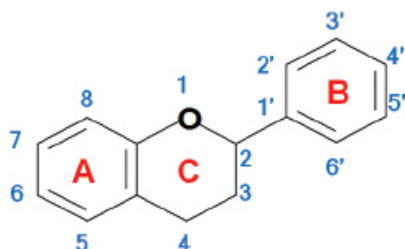
Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Flawonoidy – przyjaciele, czy wrogowie?

Jabłka, herbata, gorzka czekolada, winogrona... Co łączy te wszystkie produkty? Wszystkie bogate są w witaminy. Wszystkie po spożyciu poprawiają nam humor. Wszystkie... są źródłem flawonoidów. Flawonoidów, które coraz częściej „pojawiają się” na opakowaniach kremów, w składzie tabletek wzmacniających odporność, „uśmiechają się” do nas w reklamach. Ale czym tak naprawdę są flawonoidy i czy rzeczywiście są nam potrzebne?

Flawonoidy – charakterystyka ogólna

Flawonoidy to polifenolowe związki chemiczne pochodzenia roślinnego, których struktura oparta jest na szkieletie flawonu (*Rysunek 1*). Ich nazwa pochodzi od łacińskiego słowa *flavus*, czyli żółty. Flawonoidy gromadzą się w liściach, owocach, kwiatach i nasionach roślin nadają im barwę, chronią je przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego, grzybów i owadów, pełnią funkcje regulatorów wzrostu oraz hormonów [1].



Rysunek 1. Wzór ogólny flawonoidów, układ $\text{C}_6\text{-C}_3\text{-C}_6$ – flawon

Obecnie znanych jest już ponad 9000 różnych flawonoidów, a liczba ta ciągle rośnie [2]. Ta ogromna różno-

rodność wynika z faktu, iż atomy węgla pierścieni A, B i C ulegać mogą różnym modyfikacjom, m.in. hydroksylacji, metoksylacji oraz glikozylacji za pomocą mono- i oligosacharydów. Sacharydy przyłączane są zwykle w pozycji C_3 , rzadziej C_4 , C_5 oraz C_7 . Najpopularniejszym glikozydem wśród flawonoidów jest glikozyd kwercetyny – rutyna, związek dość powszechnie wykorzystywany jako składnik leków i suplementów diety wspomagających odporność. Na podstawie różnic strukturalnych flawonoidy podzielono na sześć grup: flawony, flawonole, flawanony, flawanole, izoflawony i antocyjany.

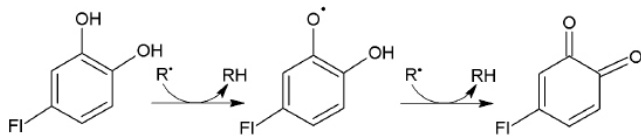
Flawonoidy to naturalny składnik naszej diety. Ich dzienne spożycie waha się od kilkuset miligramów do 1 – 2 gramów, w zależności od nawyków żywieniowych [2]. Głównymi źródłami flawonoidów w diecie Polaków są jabłka, herbata i cebula [3].

Flawonoidy – nasi przyjaciele

Flawonoidy znane są głównie ze swej aktywności antyoksydacyjnej, dzięki której wykazują szereg korzystnych dla naszego zdrowia właściwości. Dane literaturowe donoszą m.in. o aktywności przeciwzapalnej, przeciwalergicznnej, ochronnej w stosunku do układu krwionośnego, a nawet przeciwnowotworowej flawonoidów [1].

Do głównych mechanizmów antyoksydacyjnych, w które zaangażowane są flawonoidy, zaliczyć należy: bezpośrednie zmiatanie wolnych rodników, chelatowanie jonów metali przejściowych oraz aktywację enzymów II fazy – detoksykacji (m.in. oksydazy NAD(P)H (akceptor chinonowy), która chroni organizm przed ksenobiotykami elektrofilowymi).

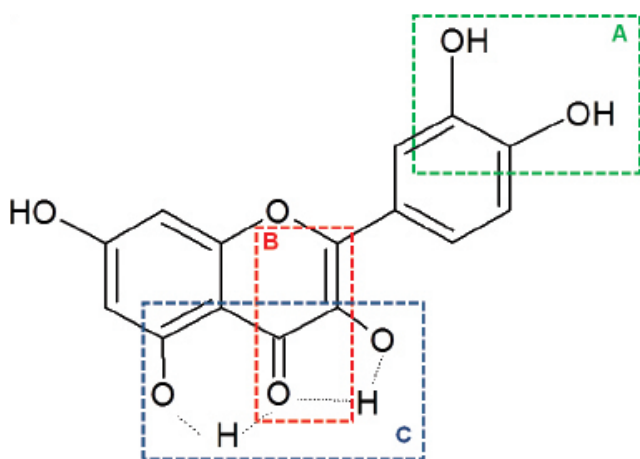
Spośród wymienionych mechanizmów bezpośrednie zmiatanie wolnych rodników wymieniane jest najczęściej, zarówno w spotach reklamowych, jak i w literaturze (popularno) naukowej. Ogólny mechanizm zmiatania wolnych rodników (R^\bullet) przez flawonoidy przedstawia Rysunek 2.



Rysunek 2. Mechanizm zmiatania wolnych rodników przez flawonoidy

Aktywność antyoksydacyjna flawonoidów uzależniona jest od liczby i przestrzennego ułożenia grup funkcyjnych w obrębie cząsteczki. Najważniejsze elementy strukturalne zapewniające efektywne zmiatanie wolnych rodników to [4]:

- grupa *orto*-dihydroksylowa (katecholowa) w strukturze pierścienia B, zapewniająca delokalizację elektronów, Rysunek 3A;
- $C_2 = C_3$ wiązanie podwójne w obrębie pierścienia C sprzężone z ugrupowaniem 4-ketonowym, zapewniające delokalizację elektronów z pierścienia B, Rysunek 3B;
- grupy hydroksylowe w pozycjach C_3 i C_5 pierścienia A i C tworzące wiązania wodorowe z ugrupowaniem 4-ketonowym, Rysunek 3C.



Rysunek 3. Elementy strukturalne flawonoidów zapewniające efektywne zmiatanie wolnych rodników

Flawonoidy – nasi wrogowie?

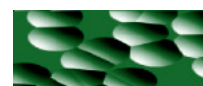
Pomimo wielu korzystnych dla zdrowia właściwości, w pewnych specyficznych warunkach, m.in. podczas wzmózonej suplementacji, flawonoidy mogą działać jak

prooksydanty, a więc przyczyniać się do utleniania innych cząsteczek. Aktywność prooksydacyjną flawonoidów w bezpośredni sposób powiązać można z liczbą grup hydroksylowych w cząsteczce. Mono- i dihydroksylowe flawonoidy zwykle nie wykazują takiej aktywności, podczas gdy w przypadku związków polihydroksylowych (zwłaszcza, gdy grupy OH przyłączone są do pierścienia B) obserwuje się znaczący wzrost produkcji reaktywnych form tlenu (RFT). Inne elementy strukturalne flawonoidów sprzyjające ich aktywności prooksydacyjnej to: wiązanie podwójne $C_2 = C_3$ i ugrupowanie 4-ketonowe [5]. A więc, paradoksalnie, są to te same elementy strukturalne, które sprzyjają aktywności antyoksydacyjnej flawonoidów.

Tak, jak aktywność antyoksydacyjna, tak i aktywność prooksydacyjna związana jest z kilkoma mechanizmami działania flawonoidów. Do najistotniejszych zaliczyć należy: generowanie RFT, inhibicję enzymów antyoksydacyjnych, oddziaływanie z innymi antyoksydantami niskocząsteczkowymi (flawonoidy utleniają zarówno kwas askorbinowy, NADH, jak i glutation [6] oraz uszkodzenia DNA [7].

Podczas zmiatania wolnych rodników flawonoidy ulegają utlenieniu do wysoce reaktywnego rodnika semichinonowego, który w kolejnym etapie utleniany jest do chinonu (Rysunek 2). W przypadku, gdy powyższa reakcja przebiega w obecności tlenu i jonów metali przejściowych o dużym stężeniu, obok chinonu powstaje także anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\bullet-}$), co przyczynia się do wzrostu stresu oksydacyjnego (zaburzenia równowagi antyoksydacyjno-prooksydacyjnej w kierunku reakcji utleniania) w organizmie [4]. Źródłem rodnika semichinonowego jest nie tylko aktywność antyoksydacyjna, ale także inhibicja peroksydacji lipidów [8], utlenianie przez peroksydazy [9] oraz autoutlenianie flawonoidów.

Proces autoutleniania jest szczególnie istotny w przypadku flawonoidów polihydroksylowych, zwłaszcza, gdy grupy OH występują w pierścieniu B. Podczas autoutleniania flawonoidów generowany jest nie tylko $O_2^{\bullet-}$, ale także inna niebezpieczna RFT: nadtlenek wodoru, H_2O_2 . Zauważono, że trzymanie w ustach przez dłuższy czas lub żucie zielonej herbaty prowadzi do powstawania znacznych ilości H_2O_2 . Fakt ten powiązano ze składem zielonej herbaty, a zwłaszcza z dużą zawartością flawanoli, głównie galusanu epigalokatechiny (EGCG) i katechiny [10]. Badania przeprowadzone w naszym Zespole wykazały, że o ile rutyna praktycznie nie ulega autoutlenieniu w pH 7,0, o tyle inni znani przedstawiciele flawonoli: kwercetyna i mirycetyna już tak. Podczas autoutleniania 25 μ M kwercetyny H_2O_2 generowany jest z szybkością 20 nM/min, a podczas autoutleniania 25 μ M



mirycetyny 100 nM/min [11]. Badania te potwierdziły istotną rolę podstawienia pierścienia B (związki te różnią się obecnością jednej grupy OH) w procesie autoutleniania flawonoidów.

Co ciekawe, generowanie H_2O_2 nie zawsze musi pociągać za sobą jedynie negatywne skutki. Zauważono, że H_2O_2 powstający podczas utleniania EGCG przyczynia się do zahamowania wzrostu komórek nowotworu jajników. Dodatkowo w obecności EGCG wzrasta od 3- do 6-krotnie toksyczność cisplatyny, popularnego leku przeciwnowotworowego [12]. Badania przeprowadzone na linii komórkowej raka jamy ustnej wykazały, że EGCG wywołuje toksyczny efekt jedynie względem komórek nowotworowych, nie wpływając jednocześnie na żywotność komórek zdrowych [13].

Kolejnym istotnym mechanizmem prooksydacyjnym jest inhibicja enzymów antyoksydacyjnych. Moryna i naringenina są inhibitorami reduktazy glutationowej, enzymu katalizującego redukcję utlenionego glutationu, GSSG, w obecności NADPH [14]. Badania przeprowadzone w naszym Zespole wykazały, że flawonoidy są inhibitorami katalazy, enzymu odpowiedzialnego za rozkład H_2O_2 do wody i tlenu cząsteczkowego. Najsilniejszymi inhibitorami katalazy, spośród badanych związków, są: mirycetyna, galusan epikatechiny, EGCG i kwercetyna. Najważniejsze elementy strukturalne flawonoidów, dzięki którym są one silnymi inhibitorami katalazy to: reszta kwasu galusowego w pozycji C_3 , ugrupowanie hydroksylowe w pozycjach C_3 i C_5 , oraz wiązanie podwójne $C_2 = C_3$. Glikozylacja w pozycji C_3 i uwodornienie wiązania podwójnego $C_2 = C_3$ to z kolei główne czynniki wpływające na obniżenie inhibicyjnego potencjału flawonoidów. Flawonoidy wiążą się (głównie za pomocą wiązań wodorowych) z aminokwasami znajdującymi się na powierzchni katalazy, co powoduje zmiany w strukturze trzeciorzędowej enzymu, utrudniające wiązanie H_2O_2 z centrum hemowym (centrum aktywnym) katalazy. Flawonoidy nie tylko utrudniają wiązanie substratu z katalazą, ale także redukują produkt pośredni reakcji katalitycznej katalazy, Związek I, do nieaktywnego Związku II, co dodatkowo przyczynia się do inhibicji enzymu [11, 15].

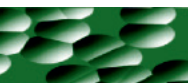
Przyjaciele, czy wrogowie?

Wzrastające spożycie produktów zawierających flawonoidy, również w postaci tzw. suplementów diety, pociąga za sobą konieczność szczegółowego poznania oddziaływań flawonoidów z biologicznie ważnymi cząsteczkami, takimi

jak białka, kwasy nukleinowe i lipidy. Choć korzystna dla naszego zdrowia aktywność antyoksydacyjna flawonoidów jest bezsprzeczna, nie możemy zapominać o ich aktywności prooksydacyjnej (która w pewnych warunkach może być pożądana). Tak więc, parafrazując klasyka, jeść, czy nie jeść – oto jest pytanie, oczywiście jeść, pamiętając o tym, że zasada „złotego środka” zawsze była, jest i będzie najlepszym rozwiązaniem, także w tym przypadku.

Literatura

- [1] Cook N., Samman S., 1996, Flavonoids – chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources, *J. Nutr. Biochem.*, 7, 66-76.
- [2] Havsteen B., 2002, The biochemistry and medical significance of the flavonoids, *Pharmacol. Ther.*, 96, 67-202.
- [3] Majewska M., Czczot H., 2009, Flawonoidy w profilaktyce i terapii, *Terapia i leki*, 65, 369-376.
- [4] Pietta P.-G., 2000, Flavonoids as antioxidants, *J. Nat. Prod.*, 63, 1035-1042.
- [5] Heim K., Tagliaferro A., Bobilya D., 2002, Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationship, *J. Nutr. Biochem.*, 13, 572-584.
- [6] Chan T., Galati G., O'Brien P., 1999, Oxygen activation during peroxidase catalysed metabolism of flavones and flavanones, *Chem.-Biol. Interact.*, 122, 15-25.
- [7] Ohashi Y., Yoshinaga K., Yoshioka H., Yoshioka H., 1998, Kinetic analysis of the effects of (-)-epigallocatechin gallate on the DNA strand scission induced by Fe(II), *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66, 770-776.
- [8] Galleano M., Verstraeten S., Oteiza P., Fraga C., 2010, Antioxidant actions of flavonoids: thermodynamic and kinetic analysis, *Arch. Biochem. Biophys.*, 501, 23-30.
- [9] Awad H., Boersma M., Vervoort J., Rietjens M., 2000, Peroxidase-catalyzed formation of quercetin quinone methide-glutathione adducts, *Arch. Biochem. Biophys.*, 378, 224-233.
- [10] Lambert J., Kwon S., Hong J., Yang C., 2007, Salivary hydrogen peroxide produced by holding or chewing green tea in the oral cavity, *Free Radical Res.*, 41, 850-853.
- [11] Krych J., Gebicki J.L., Gebicka L., 2014, Flavonoid-induced conversion of catalase to its inactive form – Compound II, *Free Radical Res.*, 48, 1334-1341.
- [12] Chan M., Soprano K., Weinstein K., Fong D., 2006, Epigallocatechin-3-gallate delivers hydrogen peroxide to induce death of ovarian cancer cells and enhances their cisplatin susceptibility, *J. Cell Physiol.*, 207, 389-396.
- [13] Yamamoto T., Lewis J., Wataha J. i in., 2004, Roles of catalase and H_2O_2 in green tea polyphenol-induced chemopreventive effects. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 308, 317-323.
- [14] Yen G., Duh P., Tsai H., Huang S., 2003, Pro-oxidative properties of flavonoids in human lymphocytes, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 67, 1215-1222.
- [15] Krych J., Gebicka L., 2013, Catalase is inhibited by flavonoids, *Int. J. Biol. Macromol.*, 58, 148-153.



Magdalena Modelska

magdalena.modelska@dokt.p.lodz.pl

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Łódzka*

Piotr Dziugan

Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii,

Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

Furfural produkowany z biomasy odpadowej jako cenny surowiec dla przemysłu chemicznego

W obliczu wyczerpujących się surowców nieodnawialnych oraz postępującej degradacji środowiska naturalnego, działania chemików skupiają się na badaniu procesów wytwarzania chemikaliów i paliw, bazujących na alternatywnych surowcach odnawialnych, takich jak niezagospodarowana biomasa odpadowa z przemysłu spożywczego i gospodarki komunalnej. Pentozany, obecne w tym biodegradowalnym odpadzie, stanowią substrat do produkcji furfuralu na drodze hydrolizy kwasowej [1]. Furfural, zawierający w swojej cząsteczce zarówno grupę aldehydową, jak i układ sprzężonych wiązań podwójnych w pierścieniu furanowym, może być następnie selektywnie przekształcany katalitycznie do cennych chemikaliów, biopaliw czy biokomponentów paliwowych [2,3]. Wykonywane w naszym Zespole badania skupiają się na katalitycznej redukcji furfuralu, wytwarzanego z biomasy odpadowej z przemysłu cukrowniczego, browarnianego i zbożowo-młynarskiego, głównie do alkoholu furfurylowego i alkoholu tetrahydrofurfurylowego.

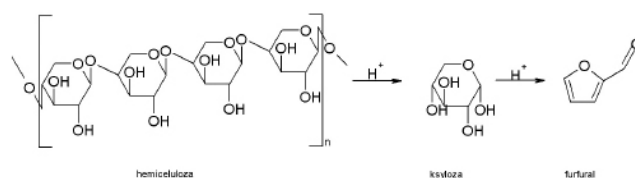
Furfural

Furfural to heterocykliczny aldehyd o wzorze sumarycznym C_5H_4O . Jego nazwa pochodzi od łacińskiej nazwy otrębów (łac. *furfur*), z których furfural może być otrzymywany. Jest to oleista, bezbarwna ciecz o migdałowym, nieprzyjemnym zapachu. W wyniku ekspozycji tego związku na działanie światła i tlenu następuje jego autooksydacja, której efektem jest zmiana barwy na czerwono-brązową [1,3].

Otrzymywanie furfuralu

Biomasa roślinna składa się w 20-35% z hemicelulozy. Obecne w hemicelulozie pentozany, takie jak: ksyliza

i arabinoza, mogą być odwadniane do furfuralów obecności kwasów mineralnych [2,4,5] (Rys.1). Przemysłową produkcję furfuralu, opartą na katalizowanej H_2SO_4 dehydratacji ksylozy, rozpoczęto w 1922 roku w QuakerOats Company [2] i do chwili obecnej komercyjnie wytwarzanego związku oparta jest na technologii opracowanej przez ten koncern [3], przy czym wydajności procesów zależą w głównej mierze od rodzaju wykorzystanej biomasy, a dokładniej od zawartych w niej pentozanów [1]. Przykładowe surowce wykorzystywane do produkcji furfuralu i procentowe wydajności produktu zestawiono w Tabeli 1.



Rysunek 1. Otrzymywanie furfuralu z hemicelulozy [2]

Tabela 1. Wydajność produkcji furfuralu z różnego rodzaju surowców [1,6]

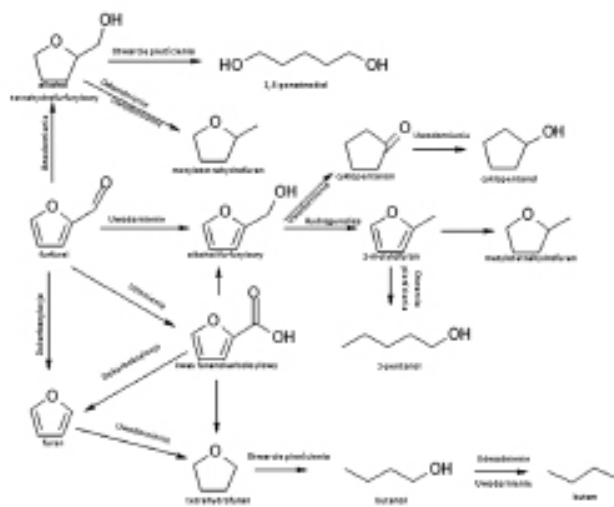
Surowiec	Wydajność furfuralu [%]
Kolby kukurydzy	10-12
Drewno liściaste	6-8
Wytłoczyny z trzciny cukrowej	8-11
Łuski słonecznika	8-9
Łuski bawełny	8-11

Konwersja furfuralu

Budowa furfuralu umożliwia jego konwersję do wielu innych związków chemicznych. Grupa aldehydowa może ulegać reakcjom acetalizacji, acylacji, kondensacji aldolowej

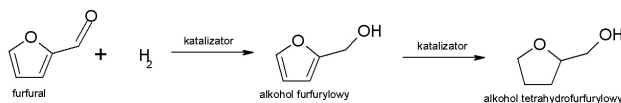


czy kondensacji Knoevenagela, a także redukcji do alkoholi, redukcyjnego aminowania do amin, dekarbonylacji, utleniania do kwasów karboksylowych i reakcji Grignarda. Z kolei występowanie sprzężonych wiązań podwójnych węgiel-węgiel umożliwia zachodzenie alkilacji, uwodornienia, utlenienia, halogenacji, otwarcia pierścienia i reakcji nitrowania [2,3]. Możliwe drogi konwersji furfuralu przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Konwersja furfuralu do innych związków chemicznych [2]

Na chwilę obecną, głównym produktem konwersji furfuralu na świecie, do którego wykorzystuje się aż 62% jego rocznej produkcji furfuralu, jest alkohol furfurylowy. Dalsza katalityczna redukcja tego alkoholu prowadzi do otrzymywania alkoholu tetrahydrofurfurylowego (Rys.3.), wykorzystywanego jako „zielony rozpuszczalnik” w rolnictwie i przemyśle farbiarskim [2]. Selekttywne uwodornianie furfuralu, między innymi do wymienionych powyżej alkoholi, może być realizowane z powodzeniem na nośnikowych katalizatorach bimetalicznych na osnowie palladu, promowanych Ag, Au, Bi, Cu, Fe, In, Te, Tl, przy czym użyty promotor metaliczny, a dokładniej oddziaływania palladu z tym promotorem, determinują wyraźnie drogę reakcji. Wpływ oddziaływań palladu z miedzią na selektywność nośnikowych katalizatorów Pd-Cu/Al₂O₃ w procesie uwodorniania furfuralu do obydwu wspomnianych alkoholi, przedstawiliśmy w pracy opublikowanej w Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [7].



Rysunek 3. Uwodornienie furfuralu do alkoholu furfurylowego i tetrahydrofurfurylowego [2]

Alkohol furfurylowy

Alkohol furfurylowy (FA) jest najważniejszą, z komercyjnego punktu widzenia, pochodną furfuralu. Jest to bursztynowy płyn o słabym zapachu spalinowym. Największe znaczenie FA odgrywa w przemyśle polimerowym. W 2010 roku aż 85% wyprodukowanego FA przeznaczono na produkcję żywic furanowych [3]. Żywiec furanowy charakteryzują się doskonałymi właściwościami chemicznymi, termicznymi i mechanicznymi, co więcej są one odporne na korozję i działanie rozpuszczalników [2,8]. Ze względu na właściwości antykorozyjne, tworzywa sztuczne zawierające FA są stosowane np. do budowy rurociągów [2]. FA używany jest również w rozpuszczalnikach, substancjach smakowych i zapachowych, pestycydach i farmaceutykach [2,9]. Co więcej, FA z białym, dymiącym kwasem azotowym lub czerwonym, dymiącym kwasem azotowym, tworzy mieszaninę samozapalną stosowaną w paliwach raketowych [2,10].

Alkohol tetrahydrofurfurylowy

Alkohol tetrahydrofurfurylowy (THFA) jest przezroczystą cieczą, o łagodnym zapachu, całkowicie mieszącą się z wodą. Zwykle, w warunkach przemysłowych, THFA otrzymywany jest w wyniku katalitycznego uwodornienia alkoholu furfurylowego. Alkohol tetrahydrofurfurylowy jako tzw. „zielony rozpuszczalnik” wykorzystywany jest w rolnictwie, farbách drukarskich oraz jako substancja czyszcząca w przemyśle i elektronice [2].

Podsumowanie

Otrzymywany z biomasy odpadowej furfural, który łatwo można przekształcać w pożądane produkty chemiczne, nazywany jest „złotem ze śmieci”. Prowadzone w naszym zespole badania mają na celu optymalizację warunków procesu kwasowej hydrolizy biomasy, zastąpienie kwasów mineralnych zeolitami w tych procesach oraz optymalizację warunków i dobór katalizatorów do selektywnej redukcji furfuralu. W przyszłości, linie technologiczne do produkcji furfuralu w sposób ciągły z odpadów roślinnych i dalszej konwersji tego produktu w związki chemiczne o potencjale przemysłowym, mogłyby być instalowane w zakładach takich jak: cukrownie, gorzelnie i młyny, generując dodatkowe zyski ekonomiczne i niwelując problemy związane ze składowaniem i utylizacją odpadów produkcyjnych.

Literatura

- [1] Win D.T., 2005, Furfural from garbage., *AU Journal of Technology*, 8(4), 185-190.
- [2] Yan K., Wu G., Lafleur T., Jarvis C., 2014, Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals., *Renewable and sustainable energy reviews*, 38, 663-676.
- [3] Malinowski A., Wardzińska D. 2012, Katalityczna konwersja furfuralu do biokomponentów paliwowych., *Chemik*, 66(9), 982-990.
- [4] Kamm B., Kamm M., Schmidt M., Hirth T., Schulze M., 2006, *Biorefineries-industrial processes and products*. W: Kamm B., Gruber P.R., Kamm M. edytorzy, *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production*, Vol. II. Weinheim: Wiley-VCH, 97-149.
- [5] Dutta S., De S., Saha B., Alam M.I., 2012, Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels., *Catalysis Science and Technology*, 2, 2025-36.
- [6] Mansilla H.D., Baeza J., Urzúa S., Maturana G., Villaseñor J., Durán N., 1998, Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: Evaluation of furfural production., *Bioresource Technology*, 66(3), 189-193.
- [7] Lesiak M., Binczarski M., Karski S., Maniukiewicz W., Rogowski J., Szubiakiewicz E., Berłowska J., Dziugan P., Witońska I., 2014, Hydrogenation of furfural over Pd-Cu/Al₂O₃ catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 395, 337-348.
- [8] Barr J.B., Wallon S.B., 1971, The chemistry of furfuryl alcohol resins., *Journal of Applied Polymer Science*, 15, 1079-1090.
- [9] <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/furfural.aspx>.
- [10] ZeitschK.J., The chemistry and technology of furfural and its many by- products., 2000, Elsevier.

Klaudia Myszyńska

"Klaudia Myszyńska" <175037@edu.p.lodz.pl>,
*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,
 Politechnika Łódzka*

Emisje amoniaku i innych związków azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski

Wstęp

Poważne awarie w przemyśle chemicznym, jak i w transporcie materiałów niebezpiecznych, zdarzają się dość często za granicą, ale i na terenie Polski nie są rzadkością [1-11]. Ustawa Prawo Ochrony Środowiska i ustawa o Inspekcji Ochrony Środowiska [12, 13] wdrożyły w polskim prawodawstwie zapisy Dyrektywy Seveso II [14], a od 1 czerwca 2015 r. w miejscu tego dokumentu będzie obowiązywała Dyrektywa Seveso III [15].

Od lat Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ) przygotowuje raporty roczne i załączniki do nich w formie rejestrów, o występowaniu poważnych awarii i zdarzeń o ich znamionach na terenie Polski (określając sytuacje awaryjne w tych raportach jako zdarzenia). W raportach i rejestrach GIOŚ zestawia i analizuje dane na temat zdarzeń powstałych z udziałem materiałów niebezpiecznych, a także udostępnia je w Internecie [16-19]. Co roku zgłaszano do GIOŚ wiele zdarzeń o znamionach poważnych awarii przemysłowych, z których część dotyczyła także niekontrolowanych emisji związków azotu. Przykładowo w okresie od 2007 do 2009 roku, zgłoszono aż dziewiętnaście zdarzeń dotyczących

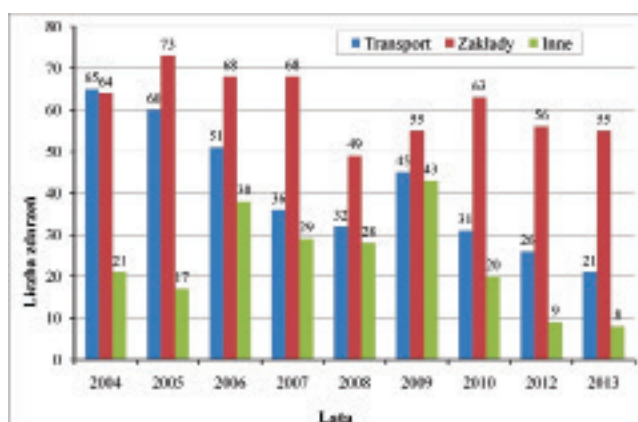
emisji amoniaku z instalacji chłodniczych [10, 20]. Analiza przyczyn, przebiegu oraz skutków zaistniałych poważnych awarii, może w przyszłości umożliwić uniknięcia błędów, które doprowadzały do ich powstawania. W tym kontekście oprócz rejestrowania i raportowania tych zdarzeń ważna jest także analiza ryzyka ich występowania na terenie zakładów oraz w transporcie [1-11, 20]. Identyfikacja miejsca zdarzeń i rodzaju uwalnianych do środowiska związków azotu była zasadniczym celem tej pracy. Poniżej przedstawiono dwa przykłady poważnych awarii, odnotowane na terenie Polski, a zaistniałe wskutek nagłego uwolnienia do otoczenia związków azotu. Znacznie więcej przykładów z kraju, a także z zagranicy zamieszczono w pracach [6, 8, 10, 11]. Dnia 11 sierpnia 2011 r. doszło do wycieku nitrozy z cysterny, połączonego z jej zapłonem i pożarem. Zdarzenie miało miejsce w Zakładach Azotowych Tarnów-Mościce S.A., zaliczanych do zakładów dużego ryzyka (ZDR). Powodem zdarzenia był błąd pracownika zakładu, który podczas napełniania cysterny nie otworzył zaworu odpowietrzającego, na skutek czego powstało w środku nadciśnienie, wypychające niebezpieczną mieszaninę na zewnątrz. W wyniku tego zdarzenia zmarła jedna osoba [8,



20]. Z kolei w dniu 29 lipca 2012 r., w Zakładach Azotowych „Puławy” S.A. (ZDR), z powodu korozji rozszczelniła się instalacja służąca do wytwarzania mocznika. Na skutek tego wyciekł karbaminian amonu, z którego rozkładu wydzielilo się około 1700 kg amoniaku. Sześć osób hospitalizowano w okresie od 9 do 41 dni, ale nie zanotowano ofiar śmiertelnych [10, 11, 19].

Występowanie poważnych awarii w latach 2004-2013

W oparciu o analizę materiałów GIOŚ stwierdzono, że ogólna liczba poważnych awarii na terenie Polski w latach 2004-2013 wyniosła **1214**. Najwięcej zdarzeń – **157** miało miejsce w 2006 r., a najmniej – 83 w 2011 r. Na rys. 1 zamieszczono dane obrazujące liczby poważnych awarii w miejscach ich powstawania (transport, zakłady, inne), w okresie ostatnich dziesięciu lat z wyłączeniem 2011 r., dla którego brak pełnych danych GIOŚ [21]. Zagrożenie poważnymi awariami na terenie Polski występuje przede wszystkim w zakładach. Wyróżniono zakłady kategorii ryzyka wystąpienia poważnej awarii: ZDR, zakłady zwiększonego ryzyka (ZZR) i tzw. „inne”. Poza zakładami, zdarzenia miały miejsce w różnych rodzajach transportu: drogowym, rurociągowym, kolejowym i wodnym. Często towarzyszyły im emisje chwilowe substancji niebezpiecznych do komponentów środowiska, tj. powietrza, wód i/lub gleby.



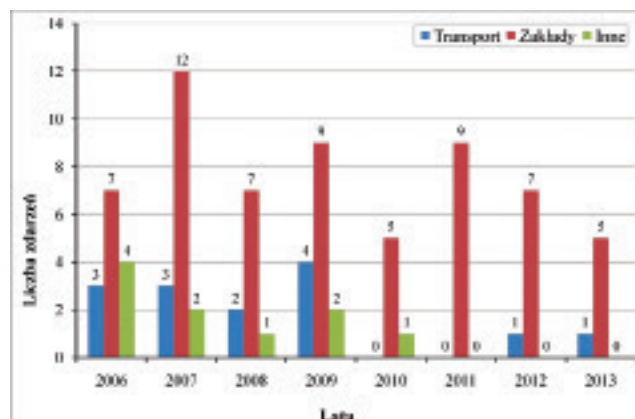
Rys. 1. Liczba zdarzeń w zależności od miejsca ich powstania w latach 2004-2013 [16-19]

Liczby zdarzeń w transporcie odnotowane w okresie lat 2004-2013 wskazują, iż najtragiczniejszy był 2004 r., kiedy to liczba poważnych awarii wyniosła **65**. W zakładach natomiast najwięcej zdarzeń wystąpiło w 2005 r. – **73**, a w grupie „inne” – **43** odnotowane w 2009 r. W transporcie i w grupie „inne” stwierdzono najmniej poważnych awarii w 2013 r., kiedy to ich liczba wyniosła odpowiednio **21** i **8**, natomiast

w zakładach najmniej zdarzeń – **49** miało miejsce w 2008 roku. Spadek liczby zdarzeń w zakładach może wynikać z wdrożenia procedur bezpieczeństwa przewidzianych dla ZDR i ZZR, a także stopniowej poprawy poziomu BHP. Z kolei w transporcie może być to efektem zaostrzenia przepisów ruchu drogowego, poprawy stanu dróg w Polsce i jakości taboru przewozowego.

Emisje amoniaku i innych związków azotu

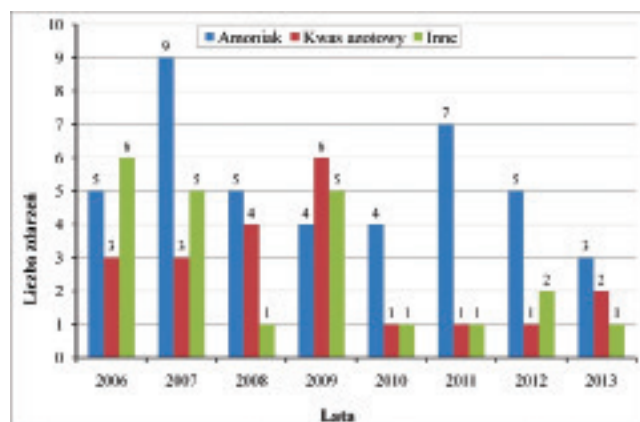
Podczas analizy zdarzeń wywołanych przez amoniak i inne związki azotu w latach 2008-2013, zwrócono m. in. uwagę na miejsce powstania danej awarii rozpatrując na rys. 2 kolejno transport, zakłady i inne miejsca. W tym przypadku, tak samo jak i w zestawieniu liczby poważnych awarii w zależności od miejsca powstania, najwięcej zdarzeń odnotowano w zakładach, tj. **42**. Dało to w przybliżeniu 78% wszystkich zdarzeń spowodowanych związkami azotu w latach 2008-2013, których było **54**. Ponad pięć razy mniej zdarzeń niż w zakładach zanotowano natomiast w transporcie, tj. **8** oraz tylko **4** w grupie „inne”.



Rys. 2. Liczba zdarzeń wywołanych przez związki azotu w zależności od miejsca ich powstania w latach 2008-2013 [16-19, 21]

W dalszej części pracy przeanalizowano poważne awarie spowodowane emisją amoniaku i innych związków azotu w latach 2008-2013. Określono substancje, które spowodowały zdarzenia, a także ich liczby związane z poszczególnymi chemikaliami. Na rys. 3 zestawiono liczbę poważnych awarii z udziałem związków azotu w latach 2008-2013, wyszczególniono dwa związki, które były najczęstszą przyczyną zdarzeń (amoniak i kwas azotowy), a także grupę „inne”, w której zawarte zostały związki azotu będące sporadycznie powodem poważnych awarii w tych latach. Stwierdzono, że amoniak był głównym sprawcą poważnych awarii w Polsce w latach 2008-2013. Liczba awarii z udziałem samego amoniaku wyniosła **28** zdarzeń, co jest

prawie połową wszystkich 54 zdarzeń z udziałem związków azotu. Kwas azotowy był powodem 15 poważnych awarii, a inne związki azotu 11. We wszystkich sześciu analizowanych latach miała miejsce co najmniej jedna poważna awaria, z udziałem każdej z trzech grup wymienionych na rys. 3. W odniesieniu do amoniaku, lata 2008 i 2012 były najbogatsze w zdarzenia. Z kolei w 2009 r. kwas azotowy spowodował największą liczbę zdarzeń, a na drugim miejscu była grupa chemikaliów „inne”.



Rys. 3. Liczba zdarzeń spowodowanych przez określony związek azotu w latach 2008-2013 [16-19, 21]

Na podstawie rejestrów zdarzeń GIOŚ udało się określić awarie spowodowane nie tylko amoniakiem czy kwasem azotowym, ale również innymi związkami azotu. Do tzw. „innych” należą określone związki chemiczne bądź ich mieszaniny. Były to: nitroza, która stała się trzykrotną przyczyną poważnej awarii, nitroacet, metyldietanoloamina (MDEA), azotan amonu i środki ochrony roślin, azotan amonu i azotan sodu, dimetyloamina, karbaminian amonu, który uległ rozkładowi wydzielając amoniak, a także nitroestry [10, 16-19, 21].

Podsumowanie

Liczba poważnych awarii odnotowywana na terenie Polski stopniowo obniżała się w latach 2004-2013, mimo wahań w poszczególnych latach. Stwierdzono, że na ilość poważnych awarii miało wpływ bardzo wiele czynników, zaczynając od pory roku, po błędy ludzkie i niesprawność techniczną urządzeń [10]. W analizowanym okresie największe zagrożenie poważnymi awariami było powodowane przez zakłady, następnie transport, a najmniej „inne miejsca” zdarzeń. W latach od 2008 do 2013 r. znacznie zmalała także liczba zdarzeń z udziałem związków azotu. Przy tym najczęstsze miejsca ich występowania pokrywały się z ogólnym zestawieniem poważnych awarii, bowiem

najwięcej ich było w zakładach, mniej w transporcie, a najmniej w grupie „inne”.

Głównym związkiem odpowiedzialnym za powstawanie poważnych awarii okazał się amoniak. O prawie połowę mniejszy udział miał kwas azotowy. Inne związki azotu razem wzięte (nitroza, nitroacet, metyldietanoloamina (MDEA), azotan amonu i środki ochrony roślin, azotan amonu i azotan sodu, dimetyloamina, karbaminian amonu i nitroestry) były przyczyną poważnych awarii prawie trzy razy rzadziej niż amoniak.

Literatura

- [1] Markowski A. S., 2003, Zapobieganie poważnym awariom w przemyśle chemicznym, *Przem. Chem.*, 82(1), 75-79.
- [2] Ludwiczak J., 2007, Przeciwdziałanie poważnym awariom, *Aura*, 9, 8-10.
- [3] Michalik J. S., 2007, Zagrożenie poważnymi awariami w Polsce – stan aktualny, *Bezp. Pracy. Nauka i Praktyka*, 5, 14-18.
- [4] Żarczyński A., Szymczak A., 2009, Poważne awarie w Polsce w latach 2002-2008 mające związek z emisją zanieczyszczeń do środowiska, *Ochr. Powietrza i Probl. Odpadów*, 3(250), 104-115.
- [5] Żarczyński A., Szymczak A., 2010, Zagrożenie poważnymi awariami w Polsce w latach 2007-2008, *Aura*, 1, 5-7.
- [6] Mihailidou E. K., Antoniadis K. D., Assael M. J., 2012, The 319, major industrial accidents since 1917, *International Review of Chemical Engineering*, 4(6), 529-540.
- [7] Żarczyński A., 2014, Zdarzenia o znamionach poważnej awarii w transporcie materiałów niebezpiecznych na terenie Polski, *Ekol. Technika*, 22(5), 219-227.
- [8] Gajek A., Gałkowska O., Zatorski W., 2014, Poważne awarie przemysłowe w przemyśle nawozowym – na przykładzie awarii w Tuluzie, *Chemik*, 68(3), 235-237.
- [9] Gajek A., Michalik J. S., Sakrajda S., Rybacki W., 2012, Ocena zarządzania bezpieczeństwem w zakładach niesewesowskich w kontekście przeciwdziałania poważnym awariom przemysłowym, *Bezp. Pracy. Nauka i Praktyka*, 1, 16-19.
- [10] Myszyńska K., 2015, Emisje amoniaku i innych związków azotu źródłem poważnych awarii na terenie Polski, *Praca inżynierska, IChOie Pł* (niepublikowana).
- [11] Żarczyński A., Wilk M., Grabarczyk-Gortat M., 2015, Zagrożenie środowiska na terenie Polski ze strony poważnych awarii w zakładach przemysłu chemicznego, *Przem. Chem.*, 94(1), 43-49.
- [12] Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, *Dz. U.* 2001, nr 62, poz. 627, z późniejszymi zmianami, *Dz. U.* 2013, poz. 1232 (tekst jednolity).
- [13] Ustawa z dnia 20 lipca 1991 r. o Inspekcji Ochrony Środowiska z późniejszymi zmianami, *Dz. U.* 2013, poz. 686 (tekst jednolity).
- [14] Dyrektywa Rady 96/82/WE (Dyrektywa Seveso II lub CO-MAH) z dnia 9 grudnia 1996 r. dotycząca zarządzania zagrożeniami poważnymi awariami z udziałem substancji niebezpiecznych. *Dz. Urz. UE L* 1997, nr 10, 13.
- [15] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/18/UE z dnia 4 lipca 2012 r. w sprawie kontroli zagrożeń poważnymi



awariami związanymi z substancjami niebezpiecznymi, zmieniająca, a następnie uchylająca Dyrektywę Rady 96/82/WE, Dz. Urz. UE L 2012, nr 197, 37.

[16] GIOŚ, Departament Przeciwdziałania Poważnym Awariom, 2005-2007, Raporty roczne o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w latach 2004-2006, Warszawa; także na <http://www.gios.gov.pl>

[17] Ludwiczak J. (kier.), Gromek A., Dadasiewicz P., Glienke A., 2008-2010: Oddzielne Raporty roczne: o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2007 roku, (także w 2008 i 2009) z Załącznikami nr 1 pt. Rejestr poważnych awarii i zdarzeń o znamionach poważnej awarii w (2007, 2008 i 2009 r.), GIOŚ, Warszawa.

[18] Dadasiewicz P., Skąpska A., Bronisz B., Piekutowska J. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), 2011, Raport o występowaniu zdarzeń o zna-

mionach poważnej awarii w 2010 r. z Załącznikiem nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2010 r., GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa.

[19] Bronisz B., Dadasiewicz P. (kier.), Jastrzębska H. (kier.), 2013 i 2014, Oddzielne raporty o występowaniu zdarzeń o znamionach poważnej awarii w 2012 i 2013 r. z Załącznikami nr 1 pt. Rejestr zdarzeń o znamionach poważnej awarii i poważnych awarii w 2012 i 2013 r., GIOŚ, Departament Inspekcji i Orzecznictwa, Warszawa.

[20] Piotrowski T., Świetlik R., 2009, Metody analiz zagrożeń i ryzyka awarii groźnych dla środowiska. Cz. I. Metody jakościowe i ilościowe, Ekol. Technika, 17, 286-293.

[21] E-mail z dn. 5 stycznia 2015 r. od P. M. Farkowskiej (GIOŚ) do A. Żarczyńskiego (IChOIe, PŁ) z zestawieniem wybranych materiałów nt. zdarzeń w 2011 r. ●

Ewelina Niedzielska, Anna Masek

anna.masek@p.lodz.pl

*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny,
Politechnika Łódzka*

Biodegradowalne polimery w materiałach opakowaniowych

Obecnie, na każdej sklepowej półce możemy znaleźć produkty opakowane w najrozmaitszej formie. Naszą uwagę przyciąga głównie wygląd opakowania. Często też właśnie z tego powodu wybieramy daną rzecz. Dzisiaj praktycznie wszystko może być zapakowane, od produktów, które tego wymagają np. mąka, po takie, które go zupełnie niepotrzebują. Opakowanie dla nas klientów jest dosyć istotne, a przecież tak naprawdę tylko przez chwilę je wykorzystujemy. Niestety, nie zastanawiamy się nad tym, że większość zużytych opakowań z konwencjonalnych tworzyw sztucznych nie trafia do sortowni czy utylizacji, lecz na wysypiska i przebywa w środowisku naturalnym przez setki lat wpływając na nasze otoczenie i zdrowie.

Na szczęście, coraz częściej w tej dziedzinie wykorzystuje się polimery biodegradowalne, pochodzące ze źródeł naturalnych i ulegające rozkładowi w odpowiednich warunkach temperatury, wilgotności czy obecności mikroorganizmów, po przeznaczonym okresie użytkowania. Wiele badań potwierdza, że właśnie te tworzywa z powodzeniem mogą być stosowane w przemyśle opakowaniowym.

Jednym z najczęściej wykorzystywanych i badanych jest **polilaktyd** (PLA), alifatyczny poliester termoplastyczny. Otrzymywany może być dwoma sposobami – przez

polikondensację kwasu mlekowego, otrzymanego podczas fermentacji skrobi pochodzącej z kukurydzy (działanie bakterii *Lactobacillus*) lub w procesie polimerizacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu, gdzie powstaje cykliczny dimer kwasu mlekowego [1]. Polilaktyd cechuje biokompatybilność, całkowitą biodegradowalność oraz dobre właściwości mechaniczne, dlatego może być alternatywą dla obecnie stosowanych opakowań z polietylenu, polipropylenu czy polistyrenu [2]. Wyróżnia się doskonałą przezroczystością, połyskiem, sztywnością i co ważne, jest łatwy w przetwórstwie [3]. Głównym producentem PLA na świecie jest Firma Nature Works LLC wytwarzająca jego liczne odmiany, między innymi do produkcji folii, laminowania papieru czy wtryskiwania [4]. PLA stanowi około 40% wszystkich tworzyw biodegradowalnych wytwarzanych z surowców odnawialnych [5]. Opakowania żywności powinny charakteryzować barierowość względem gazów i wilgoci, które mogą źle wpływać na świeżość i jakość produktu. W celu zmniejszenia przepuszczalności tlenu przez polilaktyd A. Svagan zastosowała dodatek montmorillonitu i chitozanu. Wytworzona została folia złożona z wielu powłok składających się z podwójnej warstwy: montmorillonitu i chitozanu.

Charakteryzowała się ona zmniejszoną przenikalnością nawet o dwa rzędy wielkości w porównaniu do PLA niezawierającego dodatków. Badania mikroskopowe wykazały dobrze uporządkowaną strukturę laminarną oraz wysoką przepuszczalność światła [6].

Inną ciekawą grupą zielonych polimerów są **polihydroksyalkaniany** (PHA), należące do grupy termoplastycznych biopoliestrów. Są one w całości syntezowane przez mikroorganizmy (bakterie *Ralstonia eutropha* H16) w roślinach jako materiał zapasowy, co powoduje że są one w całości biodegradowalne [7]. Wyróżnia się ponad 150 różnych typów polihydroksyalkanianów prezentujących różne struktury i właściwości. Są to m. in. homopolimery, kopolimery czy związki produkowane przez rozmaite gatunki bakterii [8]. PHA są bioodnawialne i zgodne biologicznie, dlatego też wykorzystuje się je w inżynierii tkankowej oraz do produkcji artykułów medycznych, tj. szwy, opatrunki. Wykazują zwiększoną w porównaniu do PLA odporność na promieniowanie ultrafioletowe. Są także odporne na wilgoć. Najbardziej znane są polihydroksymaślan (PHB) oraz poli(3-hydroksymaślan-ko-3-hydroksywalerian) (PHBV). Ten pierwszy charakteryzuje się sztywnością, kruchością oraz wysokim stopniem krystaliczności [11]. Drugi, PHBV wykazuje mniejszą sztywność i kruchość od PHB i z powodzeniem może być stosowany jako materiał opakowaniowy [9-10]. Zróżnicowane właściwości PHA oraz tworzone kompozycje z innymi polimerami pozwalają na wykorzystanie ich w szerokim zakresie. Można uzyskać materiał o korzystnych właściwościach mechanicznych i o określonym czasie biodegradacji, w zależności od zastosowanych warunków. Aby rozszerzyć zastosowanie PHA w przemyśle stosuje się jego mieszanki z polikaprolaktonem, polilaktydem czy skrobią [12-14].

Chityna to najbardziej rozpowszechniony, po celulozie biopolimer naturalny [3]. Polisacharyd ten buduje pancerze oraz elementy szkieletów skorupiaków i owadów, występuje także w ścianach komórkowych grzybów [16]. Pochodną chityny o znacznie korzystniejszych właściwościach jest **chitozan**, jeden z atrakcyjniejszych polimerów pochodzących ze źródeł odnawialnych, nie tylko ze względu na swoją powszechność, ale także nietoksyczność i bioaktywność [15-16]. Odporny na ogrzewanie, wykazuje także dobre właściwości mechaniczne. Zdolny jest do tworzenia błon (bez stosowania dodatków), które stosuje się do powlekania świeżych owoców, by można było je dłużej przechowywać (opakowania jadalne) [17]. Wykazuje znaczną przepuszczalność O_2 i CO_2 , jednak należy

zaznaczyć, że jest ona mniejsza niż dla folii polietylenowych. Problem stanowić może niska odporność chitozanu na działanie wody. W tym celu, Suyatma i zespół [18] by obniżyć przenikalność wilgoci przez folię chitozanową zastosowali dodatek polilaktydu (do 30%) i zanotowali znaczną poprawę barierowości z rosnącą zawartością PLA w kompozycie.



Źródło: [19]

Dla nas, konsumentów ważne jest by opakowania były wykonane z naturalnych tworzyw – nieszkodliwych i biozgodnych, bo wtedy mamy pewność, że żadne niekorzystne substancje nie przenikają do znajdującej się w nich żywności.

Chcemy by w Polsce polimery biodegradowalne były produkowane i przetwarzane, co doskonale widać po osiągnięciach projektu Biomasa. W ramach badań zostały zaprojektowane doniczki wytwarzane z włókniny *spun – bonded* formowanej z aromatycznych poliestrów biodegradowalnych, następnie, w celu ochrony roślin przed mikrobami, modyfikowane proekologicznymi środkami bioaktywnymi, które mają być uwalniane podczas degradacji doniczki. Taka metoda produkcji charakteryzuje się wysoką wydajnością, szybkością formowania oraz praktycznie brakiem odpadów [21].

Biomasa głównie kojarzy się z wykorzystaniem jej w produkcji energii, jednak surowce z niej pochodzące można także z powodzeniem wykorzystywać do otrzymywania nowych materiałów polimerowych i kompozytowych, stosując preparaty enzymatyczne czy hodowle drobnoustrojów [22]. Także do tworzenia nowych technologii przetwarzania biomasy i pozyskiwania z niej cennych produktów dla przemysłu i konsumentów, między innymi opakowań [23].

W mojej pracy inżynierskiej także badałam biodegradowalne kompozyty na bazie, wymienionych już w artykule: polilaktydu i polihydroksyalkanianów oraz epoksydowanego kauczuku naturalnego (ENR). Stworzone przeze mnie kompozycje mogłyby z powodzeniem zostać wykorzystane jako materiały opakowaniowe do żywności czy produktów jednorazowego użytku. Dzięki proekologicznemu składowi



i odpowiednich warunkach kompostu mogą ulec biodegradacji.

Z racji coraz większego zainteresowania tworzywami ekologicznymi ich ceny spadają, a właśnie do tej pory aspekt ekonomiczny był jedną z przeszkód w stosowaniu polimerów biodegradowalnych. Dlatego też przemysł chętniej decyduje się na opakowania ulegające biodegradacji. Dobrym przykładem jest firma Danon, jeden z największych producentów przetworów mlecznych. W Niemczech, wprowadziła ona kubki do jogurtów wykonane z polilaktydu. We Włoszech firma Fonti Di Vinadio wprowadziła do sprzedaży wodę mineralną w butelkach z polilaktydu (PLA). Takie opakowania, po zużyciu potrzebują około 3 miesięcy (w warunkach kompostu), by ulec całkowitej biodegradacji. Porównując, standardowa butelka wykonana z politereftalanu etylenu (PET) potrzebuje ponad stulecie by ulec rozkładowi w ziemi. Kobiety może zainteresować oprawka do szminki i puderniczka wytworzona z PHA przez firmę RPC Cresstato [20]. Co prawda była to produkcja próbna, ale jak widać są szanse, że biodegradowalne opakowania kosmetyków wkrótce mogą zaistnieć na rynku.



Źródło: [24]

Należy szukać nieustannie innych i nowych pomysłów, by móc wykorzystać w pełni potencjał tych niezwykłych tworzyw. Ważne jest również uświadamianie ludzi i pokazywanie im lepszych rozwiązań, które pozwolą jak najdłużej cieszyć się nam zdrowiem i niezmiennym środowiskiem.

Literatura:

- [1] Murali M. Reddy, 2013, Singaravelu Vivekanandhan, Bio-based plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, *Progress in Polymer Science* 38, 1653–1689.
 [2] Raquez J.M., 2013, Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Progress in Polymer Science* 38, 1504–1542.

- [3] Rabek J. F., Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013.
 [4] <http://www.natureworksllc.com>
 [5] Foltynowicz Z., Jakubiak P., 2002, Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych, *Polimery*, 47, 769.
 [6] Svagan A.J., Lkesson A., 2012, Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties. *Biomacromolecules*;13, 397–405.
 [7] Stachurek I., 2012, Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku, *Zeszyty Naukowe WZOP w Katowicach*, 1(8), 74-108.
 [8] Somleva M., Snell K., 2008, Production of polyhydroxybutyrate in switchgrass, a value-added co-product in an important lignocellulosic biomass crop. *Plant Biotechnology Journal*, 6, 663–78.
 [9] Guo-Qiang Chen, Qiong Wu, 2005, The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials*, 26-33, 6565–6578.
 [10] Amass W., Amass A., 1998, A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, 47, 89–144.
 [11] Kozłowska A., 2004, Kopoliestry alifatyczne podatne na biodegradację, *Tworzywa sztuczne i chemia*, 3, 85.
 [12] Chun Y., Kim W., 2000, Thermal properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (ε-caprolactone) blends. *Polymer*, 41, 2305–8.
 [13] Nanda M.R., Misra M., 2011, The effects of process engineering on the performance of PLA and PHBV blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296, 719–28.
 [14] Avella M., Errico M., 2000, Preparation of PHBV/starch blends by reactive blending and their characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 232.
 [15] Szlezyngier W., *Tworzywa Sztuczne*, t.3, Wydawnictwo Fosze, Rzeszów 1999.
 [16] Belgacem M.N., Gandini A., *Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Elsevier 2008.
 [17] Pająk P., Fortuna T., 2013, Opakowania jadalne na bazie białek i polisacharydów – charakterystyka i zastosowanie, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2 (87), 5–18.
 [18] Suyatma N.E., Copinet A., 2004, Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends, *J. Polym. Environ.*, 12 (1), 1-6.
 [19] <http://rosliny-i-zwierzeta.pl/bezkregowce/skorupiaki.html>
 [20] <http://www.rpc-group.com>
 [21] Strona projektu Biogratex, www.biogratex.pl
 [22] Konferencja pt. „Biomasa, biodegradowalne polimery, kompozyty i materiały włókniste”, www.biomasaipoig.pl
 [23] Kazimierczak J., Antczak T., 2014, Cellulose nanofibres produced from vegetal biomass, *Chemik*, 68, 9, 755–760.
 [24] <http://opakowania.com.pl/Wiadomo%C5%9Bci/PHA-nowy-polimer-biodegradowalny-w-opakowaniach-kosmetyk%C3%B3w-26008.html>

Renata Sadek¹, Karolina Chałupka*¹, Katarzyna Bawolak*¹, Stanisław Dźwigaj²

* karolina.chalupka@p.lodz.pl; katarzyna.bawolak@p.lodz.pl

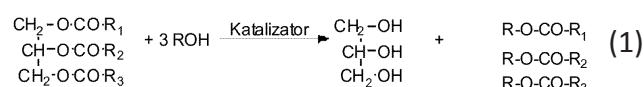
¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

² Laboratoire de Reactivite de Surface, University of Pierre and Marie Curie, CNRS

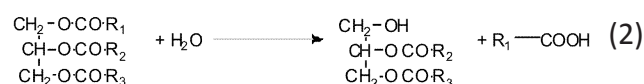
Produkcja biodiesla w procesie transestryfikacji wyższych kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych

Wstęp

Z powodu stopniowego wyczerpywania się światowych złóż ropy naftowej oraz troski o środowisko naturalne coraz intensywniej poszukuje się alternatywy dla konwencjonalnych paliw ropopochodnych. Do takich zamienników takich paliw należy biodiesel, który można otrzymać w wyniku transestryfikacji kwasów tłuszczowych zawartych w olejach roślinnych [1]. Proces ten polega na reakcji kwasów tłuszczowych z alkoholem w obecności katalizatora, w wyniku której powstaje glicerol i odpowiedni ester (Równanie 1) [2].



R₁, R₂ oraz R₃ stanowią reszty kwasów tłuszczowych, pochodzące najczęściej od kwasu palmitynowego, stearynowego, oleinowego, linolowego lub linolenowego. Woda, obecna w olejach i tłuszczach lub powstała podczas zmydlenia wolnych kwasów tłuszczowych (FFA), powoduje zahamowanie reakcji transestryfikacji w wyniku hydrolizy triglicerydów do diglicerydów. Podczas tego procesu powstają również FFA (Równanie 2) [2].



Alkohole stosowane w procesie transestryfikacji

Alkoholami używanymi w procesie transestryfikacji są: metanol, etanol, propanol, butanol i alkohol amylov. Spośród nich najczęściej stosowany jest metanol, głównie ze względu na niską cenę, reaktywność, łatwość otrzymywania i odzyskiwania oraz dużą polarność. Ponadto homogeniczny katalizator alkaliczny np. NaOH łatwo się w nim rozpuszcza [3]. Metanol charakteryzuje się jednak niską temperaturą

wrzenia (337,7 K), istnieje więc duże ryzyko wybuchu jego par [1,4,5].

Istotnym czynnikiem wpływającym na wydajność reakcji transestryfikacji jest wielkość stosunku molowego alkoholu do triglicerydów. Zgodnie ze stechiometrią reakcji stosunek ten wynosi 3:1. W celu zwiększenia wydajności reakcji oraz rozdzielenia estru od glicerolu konieczny jest nadmiar alkoholu, którego ilość zależy od rodzaju zastosowanego katalizatora. Przy stosunku molowym metanolu do oleju, wynoszącym 6:1 uzyskuje się ester metylowy z wydajnością powyżej 98%. Zbyt duża ilość alkoholu może utrudnić rozdzielanie glicerolu od estru [2,6]. Kolejnym czynnikiem jest czas prowadzenia reakcji. Jej szybkość jest zależna od stopnia dyfuzji oleju do alkoholu. Zbyt długie prowadzenie reakcji może spowodować obniżenie wydajności procesu w wyniku hydrolizy estrów, która prowadzi do powstania FFA. Z kolei wolne kwasy tłuszczowe w środowisku zasadowym mogą ulec zmydleniu [2]. Na wydajność transestryfikacji wpływa również temperatura reakcji, która powinna być niższa od temperatury wrzenia alkoholu, co zapobiegnie jego odparowaniu. W zależności od rodzaju użytego katalizatora optimum temperatury, przy której otrzymuje się największą wydajność, mieści się w zakresie od 298 do 393 K [2,5]. Niezmiernie ważne jest także stężenie użytego katalizatora, którego wzrost powoduje zwiększenie powstawania estrów. Niewystarczająca ilość katalizatora może natomiast skutkować powstawaniem di- i monoglicerydów. Dodanie nadmiaru katalizatora alkalicznego powoduje, że alkohol reaguje z triglicerydami, tworząc mydła. [2,5,6].

Katalizatory stosowane w procesie transestryfikacji

Jako katalizatory transestryfikacji mogą być wykorzystane zarówno katalizatory homogeniczne, heterogeniczne, jak i enzymatyczne (Tabela 1).



Tabela 1. Katalizatory stosowane w transestryfikacji

Kataliza	Właściwości	Katalizator	Przykłady	Odnosiniki literaturowe
Homogeniczna	Zasadowe	Wodorotlenki	KOH	[7]
		Alkoholany	CH ₃ ONa	[7]
		Węglany	K ₂ CO ₃	[7]
	Kwasowe	Kwasy nieorganiczne	H ₂ SO ₄	[7]
		Kwasy organiczne	Kwas p-toluenosulfonowy	[8]
Heterogeniczna	Zasadowe	Tlenki metali ziem alkalicznych	MgO	[7]
		Sole metali ziem alkalicznych	Al ₂ O ₃ /KNO ₃	[7]
		Hydrotalcyt	Mg-Al HT	[7]
		Zeolity	NaX	[9,2]
	Kwasowe	Mieszanka tlenków metali	ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	[7]
		Stałe hetropolikwasy	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	[7]
		Zeolity	H-ZSM-5	[8]
Inna		Enzymatyczne	Lipaza	[11]

Wybór katalizatora zależy od następujących czynników [11]:

- powstawania produktów ubocznych,
- kosztów katalizatora,
- obecności wolnych kwasów tłuszczowych w oleju.

W reakcji katalizowanej zasadą bardzo ważne jest, aby olej oraz alkohol były bezwodne. Obecność wody może spowodować tworzenie się mydła (Równanie 3).



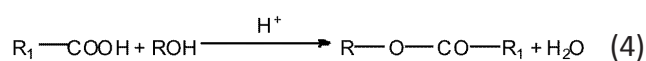
Zjawisko to jest niepożądane z kilku powodów [2]:

- powstałe mydło hamuje proces rozdzielenia estrów od gliceryny,
- potrzebne są większe ilości katalizatora, co powoduje, że koszt transestryfikacji rośnie,
- zmniejsza się wydajność otrzymywania estrów kwasów tłuszczowych.

Do najbardziej aktywnych homogenicznych katalizatorów zasadowych należą alkoholany metali alkalicznych, ponieważ dają wysokie wydajności (94-98%) nawet przy niskich stężeniach (0.5-1%). Wymóg warunków bezwodnych sprawia jednak, że bardzo trudno jest je zastosować w typowych procesach przemysłowych. Transestryfikację z wykorzystaniem homogenicznych katalizatorów zasado-

wych prowadzi się w niskiej temperaturze i pod niewielkim ciśnieniem (333-338 K i 1.4-1.2 bar) [12]. Do heterogenicznych katalizatorów alkalicznych należą: tlenki metali ziem alkalicznych, tlenki metali, hydrotalcyt. Charakteryzują się one wysoką selektywnością oraz **łatwością** odzyskiwania, a przez to możliwością powtórnego wykorzystania. Reakcje przy ich użyciu przeprowadzane są w wysokiej temperaturze i pod dużym ciśnieniem [2].

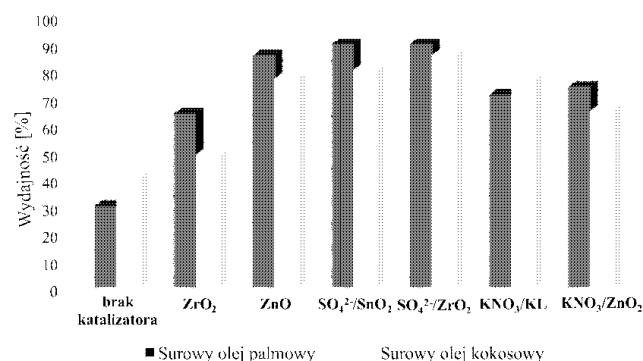
Katalizatory kwasowe mogą być używane w przypadku, gdy zastosowany olej zawiera dużą ilość wolnych kwasów tłuszczowych. W ich obecności FFA reagują z alkoholem, w wyniku czego powstają odpowiednie estry (Równanie 4) [2].



Najczęściej używanymi homogenicznymi katalizatorami kwasowymi w transestryfikacji są: kwas siarkowy(VI), kwas solny oraz kwas sulfonowy. Reakcje z ich użyciem cechuje wysoka wydajność, jednakże zachodzą one wolno (ponad 3 godziny). W obecności homogenicznego katalizatora kwasowego optymalny stosunek alkoholu do oleju wynosi 20:1 [12]. Zastosowanie ich w transestryfikacji olejów roślinnych może spowodować korozję aparatury pomiarowej [1]. Heterogeniczne katalizatory kwasowe mogą pracować

w wyższej temperaturze niż zasadowe [10]. Niewątpliwą ich zaletą jest to, że po zakończonej reakcji można je łatwo oddzielić od powstałych produktów [11]. Coraz więcej uwagi poświęca się zastosowaniu enzymów takich jak lipazy jako katalizatorów. Zostały one wyizolowane z takich gatunków bakterii jak: *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizomucor miehei*. Można wyróżnić dwa główne typy biokatalizatorów enzymatycznych: zewnątrzkomórkowe oraz wewnątrzkomórkowe lipazy. W obu przypadkach enzym zostaje poddany immobilizacji na powierzchni nośnika. W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zainteresowanie bezpośrednim użyciem całych bakterii. W ten sposób można obniżyć koszty produkcji biodiesla, ponieważ unieruchomienie lipazy można przeprowadzić już w procesie hodowli komórek. Niewątpliwą zaletą biokatalizatorów jest łatwe oddzielenie ich od produktów reakcji oraz niewrażliwość na obecność wody oraz FFA [11].

Na rysunku 1 przedstawiono wpływ obecności różnych katalizatorów na wydajność transestryfikacji oleju palmowego oraz kokosowego. W przypadku zastosowania $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ obserwujemy największe wydajności. Aktywność katalizatorów użytych w transestryfikacji oleju palmowego i kokosowego maleje według następującego szeregu: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2 > \text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2 > \text{ZnO} > \text{KNO}_3/\text{ZrO}_2 > \text{KNO}_3/\text{KL} > \text{ZrO}_2$. Największe wydajności estrów metylowych otrzymano w wyniku transestryfikacji oleju palmowego. Zawiera on mniejszą ilość wolnych kwasów tłuszczowych oraz wody (Wykres 1) [13].



Rysunek 1. Wpływ zastosowanego katalizatora na wydajność transestryfikacji surowego oleju palmowego i kokosowego.

Warunki procesu: $T = 473 \text{ K}$, $p = 50 \text{ barów}$; w atmosferze azotu, przy zawartości katalizatora 3 % wag.; $\text{CH}_3\text{OH}:\text{olej} = 6:1$ [13]

Podsumowanie

Transestryfikacja naturalnych olejów stanowi obecnie najpopularniejszą metodę otrzymywania biodiesla. Wydajność tego procesu zależy nie tylko od rodzaju i aktywności

zastosowanego katalizatora, ale również od rodzaju oleju (zawartość wody i FFA) oraz warunków w jakich przeprowadzana jest reakcja (temperatura, ciśnienie, stosunek molowy reagentów i masa katalizatora). W transestryfikacji częściej wykorzystuje się katalizatory alkaliczne niż kwasowe, ponieważ powodują one mniejszą korozję aparatury. Biodiesel stanowi bardzo obiecującą alternatywę dla tradycyjnych paliw, ponieważ podczas jego spalania powstają mniejsze ilości zanieczyszczeń oraz jest pozyskiwany z odnawialnych źródeł.

Literatura

- [1] Demirbaş A., 2002, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management*, 43, 2349–2356.
- [2] Leung D.Y.C., Wu X., Leung M.K.H., 2010, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87, 1083–1095.
- [3] Ma F., Hanna M. A., 1999, Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70, 1–15.
- [4] Noiroj K., Intarapong P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., 2009, A comparative study of $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy*, 34, 1145–1150.
- [5] Ganesan D., Rajendran A., Thangavelu V., 2009, An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 8, 367–394.
- [6] Barnwal B.K., Sharma M.P., 2005, Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9, 363–378.
- [7] Dalai A. K., Issariyakul T., Baroi C., 2012, Biodiesel Production Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysts: A Review, *Catalysis for Alternative Energy Generation*, Chapter 6, 237–262.
- [8] Chai F., Cao F., Zhai F., Chen Y., Wang X., Su Z., 2007, Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349, 1057–1065.
- [9] B. Żmudzińska-Żurek, J. Grzywacz-Wątroba, 2012, Badanie reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego metanolem na katalizatorach heterogenicznych, *Nafta-Gaz*, 68, 306–312.
- [10] Abbaszaadeh A., Ghobadian B., Reza M., Najafi G., 2012, Current biodiesel production technologies: A comparative review, *Energy Conversion and Management*, 63, 138–148.
- [11] Schuchardt U., Serchelia R., Vargas R.M., 1998, Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 199–210.
- [12] Anikeev V.I., Yakovleva E.Y., 2012, Transesterification of Rapeseed Oil in Supercritical Methanol in a Flow Reactor, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86, 1646–1653.
- [13] Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul P., 2006, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 116, 61–66.



Tomasz Szmechtyk, Natalia Sienkiewicz

tomasz.szmechtyk@gmail.com

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

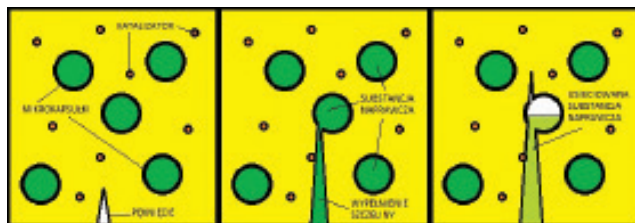
Żywice epoksydowe jako materiały samonaprawiające się

Wstęp

Materiały samonaprawiające się to nowa generacja tzw. inteligentnych tworzyw sztucznych, które wychodzą naprzeciw oczekiwaniom konsumentów. Wyobraźmy sobie, że przedmioty codziennego użytku, które często ulegają uszkodzeniom mechanicznym, same dążą do samonaprawy, nie tracąc przy tym swoich właściwości. Naukowcy na całym świecie prześcigają się w projektowaniu kolejnych systemów samonaprawy, które znajdują zastosowanie w wielu rodzajach materiałów polimerowych. Jednakże, największą popularnością jako materiały zdolne do samonaprawy cieszą się żywice epoksydowe. Wynika to z faktu, że używa się je w produkcji różnego typu kompozytów o bardzo szerokim spektrum zastosowań, m.in. w przemyśle samochodowym, elektronice, budownictwie czy lotnictwie. Pomimo swojej użyteczności, żywice epoksydowe są jednak narażone na powstawanie niewidocznych mikropęknięć, które powstają w wyniku naprężeń podczas użytkowania materiału. Propagacja tych mikropęknięć postępuje i może prowadzić do widocznych uszkodzeń w strukturze materiału [1]. Aby temu zapobiec, stosuje się modyfikacje, m.in. otrzymując różnego rodzaju kompozyty zapewniające zdolność samonaprawy.

Mikrozbiorniki

Mianem mikrozbiorników określa się mikrokapsułki lub wydrążone włókna zawierające ciekłą substancję naprawiającą. Są one zdyspergowane w żywicy epoksydowej. Kiedy powstaje mikropęknięcie, mikrozbiorniki ulegają uszkodzeniu, a znajdująca się w nich substancja wypływa i wypełnia powstałą szczelinę. Zachodzi proces sieciowania zachodzący pomiędzy żywicą a substancją naprawiającą, który odpowiada za naprawę struktury. W pierwszych zastosowanych systemach tego typu konieczna była interakcja uwolnionej substancji z katalizatorem Grubbsa, który był zdyspergowany w matrycy polimerowej [2].



Rys. 1 Uproszczony schemat procesu samonaprawy za pomocą uwolnionej w mikrokapsułkach substancji naprawiającej i katalizatorów Grubbsa [2]

W dalszych pracach zaczęto odchodzić od stosowania systemów z katalizatorem i skupiono się na wykorzystaniu rozpuszczalników jako substancji promujących samonaprawę. Badania Caruso i wsp. pozwoliły stwierdzić, że najlepszą efektywność samonaprawy w żywicach epoksydowych zapewniają aprotonowe rozpuszczalniki polarne, takie jak nitrobenzen, N-metylopirolidon, dimetylosulfotlenek, dimetyloformamid czy dimetyloacetamid [1]. Jednakże liczne publikacje opisujące systemy z mikrokapsułkami pokazują, że możliwe jest „leczenie” żywic epoksydowych za pomocą szerokiego spektrum substancji naprawiających – np. fenylloctanem etylu [3], czy tetrahydroftalanem diglicydylowym [4]. Jedynymi ograniczeniami jest reaktywność tych związków z usieciowaną żywicą oraz zastosowanie odpowiedniej, odpornej chemicznie powłoki do ich „uwieżenia” (dużym zainteresowaniem cieszą się powłoki poliuretanowe) [5].

Wydrążone włókna jako mikrozbiorniki przechowujące substancję naprawiającą sprawdzają się zdecydowanie gorzej od mikrokapsulek. Wynika to z faktu, że nadal nie uzyskano satysfakcjonujących dla przemysłu wyników samonaprawy. Również wiele kwestii – dotyczących napełniania włókien, ich dyspersji w matrycy polimerowej oraz skutecznej samonaprawy przy zachowaniu właściwości mechanicznych – nadal pozostaje nierozwiązanych [6].

Mikrokanalikowe sieci 3D

Największą wadą systemów z mikrozbiornikami jest brak powtarzalności. Mikrokapsułka, która raz pęknie i uwolni

substancję naprawiającą, nie jest zdolna do powtórzenia tego procesu. Substancja reaguje z żywicą i staje się częścią struktury. Kolejne pęknięcie w tym samym miejscu nie zostanie już powstrzymane i materiałowi grozi nieodwracalne uszkodzenie. Jako rozwiązanie tego problemu zaproponowano trójwymiarową, mikrokanalikową sieć wbudowaną w materiał. Inspirowana układem krążenia sieć miała za zadanie dostarczać substancję naprawiającą do uszkodzonych obszarów powłoki epoksydowej. O ile pierwotny cel został osiągnięty – uzyskano powtarzalność samonaprawy – to pojawiły się nowe ograniczenia, bezpośrednio związane z budową systemu. Dostarczanie substancji naprawiającej wiązało się z utworzeniem i wbudowaniem w matrycę żywicy mikrokanalików złożonej sieci, która wymagała jeszcze licznych modyfikacji i usprawnień mających na celu poprawę zdolności samonaprawy [7]. Jednak najnowsze badania pokazują, że tego rodzaju systemy posiadają najbardziej obiecujące właściwości i nadal są poddawane kolejnym modyfikacjom dającym możliwość efektywnego stosowania w kompozytach o złożonej budowie [8].

Odwracalne polimery

Ostatni z trzech systemów opierając się na zastosowaniu tzw. odwracalnych polimerów, w przeciwieństwie do dwóch pozostałych, zapewnia zdolność samonaprawy poprzez modyfikację na poziomie struktury sieci polimerowej. Podobnie jak mikrokanalikowe sieci, system ten pozwala na wielokrotną samonaprawę materiału. Różnica polega na tym, że samonaprawa odwracalnych polimerów nie ma tak naprawdę charakteru autonomicznego. Konieczne jest zastosowanie promieniowania, które indukuje zachodzące wewnątrz matrycy reakcje. W żywicach epoksydowych w większości systemów odwracalność polimerów wynika z reakcji Dielsa-Aldera, które zachodzą pod wpływem podwyższonej temperatury [9, 10].

Szczególnym typem odwracalnego polimeru jest stonkowo niedawno zaprezentowany materiał łączący w sobie zarówno reakcje Dielsa-Aldera oraz enkapsulację substancji naprawiającej. Naprawa tej termoutwardzalnej epoksy-aminy jest wynikiem reakcji furanów znajdujących się w matrycy żywicy z pochodnymi maleimidów rozpuszczonymi w fenylooctanie, który z kolei znajduje się w mikrokapsułkach. Dzięki temu efektywna samonaprawa możliwa jest w temperaturze pokojowej [11].

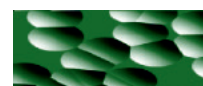
Wnioski

Porównanie przedstawionych w pracy systemów sa-

monaprawy pozwala stwierdzić, że żaden z nich nie jest pozbawiony wad. Podczas gdy zastosowanie mikroziarników wyklucza powtarzalność samonaprawy, to obecność mikrokanalikowych sieci wiąże się z koniecznością utworzenia bardzo złożonego, a przez to kosztownego systemu, który zapewni możliwość ciągłego dostarczania substancji naprawiającej. Natomiast największym mankamentem odwracalnych polimerów pozostaje brak autonomiczności tych polimerów i wiążąca się z tym konieczność inicjowania samonaprawy. Oprócz tego wszystkie trzy omówione systemy niosą za sobą ryzyko pogorszenia pierwotnych właściwości mechanicznych materiału. Zebrane dane pokazują jednak, że systemy samonaprawy w żywicach epoksydowych podlegają ciągłemu doskonaleniu, a co za tym idzie, wciąż pozostają głównym obiektem badań nad tego typu materiałami.

Literatura

- [1] Caruso M.M., Delafuente D.A., Ho V., Sottos N.R., Moore J.S., White S.R., 2007, Solvent-Promoted Self-Healing Epoxy Materials, *Macromolecules*, 40, 8830-8832.
- [2] White S.R., Sottos N.R., Moore J., Geubelle P., Kessler M., Brown E., Suresh S., Viswanathan S., 2001, Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797.
- [3] Jones A.R., Cintora A., White S.R., Sottos N.R., 2014, Autonomic Healing of Carbon Fiber/Epoxy Interfaces, *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 6033-6039.
- [4] Lee J., Bhattacharyya D., Zhang M. Q., Yuan Y. C., 2010, Fracture behaviour of a self-healing microcapsule-loaded epoxy system, *eXPRESS Polym. Lett.*, 5 (3), 246-253.
- [5] Yang J., Keller M.W., Moore J.S., White S.R., Sottos N.R., 2008, Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers, *Macromolecules*, 41, 9650-9655.
- [6] Wu D.Y., Meure S., Solomon D., 2008, Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Development, *Prog. Polym. Sci.*, 5, 479-552.
- [7] Toohey K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R., 2007, Self-healing materials with microvascular networks, *Nat. Mater.*, 6, 581.
- [8] Coppola A.M., Thakre P.T., Sottos N.R., White S.R., 2014, Tensile Properties and Damage Evolution in Vascular 3D Woven Glass/Epoxy Composites, *Composites, Part A*, 59, 9-17.
- [9] Chen X.X., Dam M.A., Ono K., Mal A., Shen H.B., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F., 2002, A thermally re-mendable cross-linked polymeric material, *Science*, 295, 1698.
- [10] Bai N., Simon G.P., Saito K., 2013, Investigation of the thermal self-healing mechanism in a cross-linked epoxy system, *RSC Adv*, 3, 20699.
- [11] Pratama P.A., Sharifi M., Peterson A.M., Palmese G.R., 2013, Room Temperature Self-Healing Thermoset Based on the Diels-Alder Reaction, *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 12425-12431.



Michał Binczarski¹, Joanna Berłowska², Jan Piotrowski³

michal.binczarski@p.lodz.pl

¹ Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

² Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

³ Krajowa Spółka Cukrowa S.A.

Wytwarzanie glikolu propylenowego z odpadów przemysłu cukrowniczego

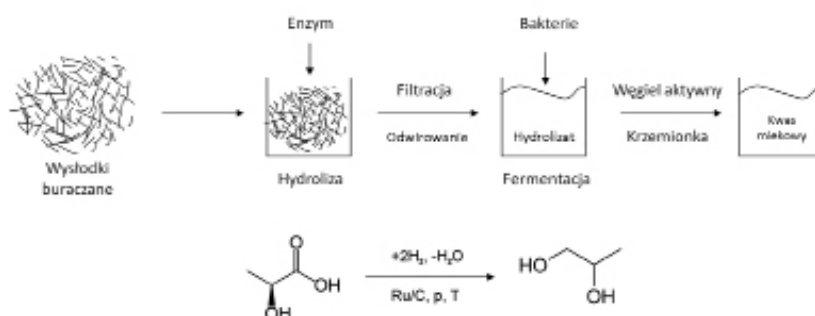
Glikol propylenowy (propano-1,2-diol) jest jednym z najszerzej wykorzystywanych związków chemicznych na świecie [1], a to za sprawą unikatowych właściwości, takich jak: wysoka lepkość, bezwonność, niska temperatura zamarzania oraz nietoksyczność. Diol ten znajduje zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, między innymi przy produkcji żywności, leków, kosmetyków i polimerów [2]. Światowe zapotrzebowanie na ten związek wynosiło w 2013 r. 2,8 mln ton [3], przy czym na rynkach światowych obserwuje się stale rosnącą, o ok. 8% w skali roku, tendencję zwykłą popytu na ten produkt chemiczny. Metody tradycyjne produkcji glikolu oparte są na przetwarzaniu ropy naftowej, gdyż w technologiach tych tlenek propylenu, otrzymywany ze składnika ropy – propylenu, poddawany jest wysokotemperaturowej i wysokociśnieniowej hydrolizie. Taki sposób produkcji glikolu propylenowego ma negatywny wpływ na środowisko naturalne, a także budzi kontrowersje wśród kręgów konsumenckich, które sprzeciwiają się używaniu w produktach spożywczych i kosmetycznych składników ropopochodnych.

Na Politechnice Łódzkiej, w kooperacji z Krajową Spółką Cukrową SA, opracowywana jest nowa, alternatywna metoda pozyskiwania glikolu propylenowego z odpadowej biomasy, pochodzącej z produkcji cukru białego z buraka cukrowego. W metodzie tej, wysłodki buraczane poddawane są hydrolizie enzymatycznej, a uzyskany hydrolizat stanowi podłoże do hodowli bakterii

mlekowych, będących producentami kwasu mlekowego (Rys.1.). Dalsza katalityczna redukcja kwasu umożliwia wytwarzanie glikolu propylenowego z biosuwrowca.

Kluczowymi czynnikami, przemawiającymi za kontynuacją prac nad rozwijaniem biologiczno-katalitycznej metody pozyskiwania glikolu propylenowego są aspekty ekonomiczne i ekologiczne. Biodopady z przemysłu spożywczego, w naszym przypadku wysłodki buraczane, stanowią tani surowiec do produkcji kwasu mlekowego, co wpływa korzystnie na cenę produktu finalnego. Wysłodki buraczane, stanowiące odpad po procesie produkcji cukru białego z buraków cukrowych, zagospodarowywane są obecnie głównie jako pasza dla zwierząt, ale biorąc pod uwagę niską zawartość ligniny (około 2% s.m.) i wysoką zawartość węglowodanów (około 75% s.m.) w tym odpadzie, mogą okazać się cennym surowcem w procesach biotechnologicznych [5].

W etapie przygotowawczym, wysłodki buraczane poddawane są hydrolizie enzymatycznej z wykorzystaniem komercyjnych preparatów enzymatycznych. Proces ten wykonywany jest w bioreaktorze, wyposażonym w wydajne mieszadło oraz płaszcz grzewczy, zapewniające odpowiednią temperaturę procesu i dobre wymieszanie składników. Otrzymany w ten sposób hydrolizat jest następnie filtrowany, wzbogacany w związki azotu oraz witaminy i stanowi gotowe podłoże dla hodowli bakterii mlekowych.



Rys.1. Schemat produkcji glikolu propylenowego z wysłodków buraczanych [4]

W kolejnym etapie procesu, hydrolizat zaszczipiany jest bakteriami mlekowymi. Wyselekcjonowane szczepy bakterii, charakteryzujące się największą produktywnością kwasu mlekowego to: *Lactococcus lactis* 2379; *Lactobacillus acidophilus* 2510; *Lactobacillus delbrueckii* 490 i *Lactobacillus plantarum* II. Otrzymane preparaty biologiczne, zawierające około 0,1 M kwasu mlekowego, wymagają wstępnej oczyszczania, zanim poddane zostaną katalitycznej transformacji w glikol propylenowy.

Uwodornienie kwasu mlekowego prowadzone jest w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 130°C i pod ciśnieniem 3,5 MPa wodoru, w obecności komercyjnego katalizatora rutenowego (5%Ru/C, nr produktu 206180, Sigma-Aldrich). Na Rys.2. zestawiono wyniki katalitycznej konwersji kwasu mlekowego, otrzymanego metodą biologiczną. Efektywne przekształcenie kwasu mlekowego w glikol propylenowy możliwe było jedynie w przypadku preparatów pofermentacyjnych, uprzednio oczyszczonych na węglu aktywnym i osuszonych wstępnie na krzemionce.

PODSUMOWANIE:

W obecnych czasach kładzie się coraz większy nacisk na wcielanie w życie założeń doktryny zrównoważonego rozwoju, dlatego dąży się do opracowywania takich metod i technologii, które będą zachowywać równowagę przyrodniczą, jak i zaspokajać potrzeby społeczeństwa. Działania te, muszą zachodzić, jednak-

że, przy zachowaniu akceptowalnych nakładów finansowych – zarówno inwestycyjnych, jak i operacyjnych. Dobrym sposobem wstępnej obróbki materiałów odpadowych jest wykorzystanie procesów biologicznych, w których wykorzystuje się wyspecjalizowane szczepy mikroorganizmów zdolne do przetwarzania odpadów w stopniu umożliwiającym ich dalszą obróbkę. Katalityczna transformacja odpadów w cenne produkty chemiczne może być etapem wieńczącym takie postępowanie. Przykładem tak realizowanego procesu, wykorzystującym bioodpady jako surowiec, jest omawiane w niniejszym opracowaniu pozyskiwanie glikolu propylenowego.

Literatura

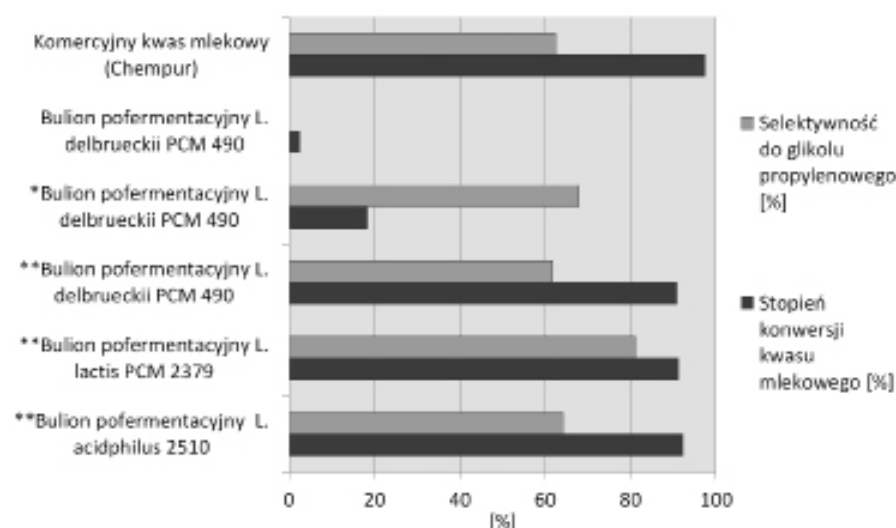
[1] Vennestrøm P.N.R., Osmundsen C.M., Christensen C.H., Tarning I.E., 2011, Beyond Petrochemicals: The Renewable Chemicals Industry, *Angewandte Chemie*, 50 (45), 10502-10509.

[2] Martin A.E., Murphy I.F. H., 2014, Propylene glycols, Dow Chemicals, report#117, 01785-0306.

[3] Merchant Research & Consulting Ltd., 2014 World Propylene Glycol Market, <http://mcgroup.co.uk/news/20140418/propylene-glycol-market-reach-supplydemand-balance-2015.html>

[4] Berłowska J., Binczarski M., Dudkiewicz M., Kalinowska H., Witonska I. A., Stanishevsky A. V., 2015, A low-cost method for obtaining high-value biobased propylene glycol from sugar beet pulp, *RSC Adv.*, 5, 2299-2304.

[5] Kühnel S., Scholsi H. A., Gruppen H., 2011, Aiming for the complete utilization of sugar-beet pulp: Examination of the effects of mild acid and hydrothermal pretreatment followed by enzymatic digestion, *Biotechnology for Biofuels*, 4, 14.

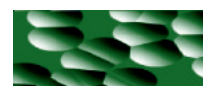


Reakcje prowadzono przy użyciu katalizatora 5%Ru/C w warunkach: $t=4$ h; $T=130^{\circ}\text{C}$; $m_{\text{kat}}=0.5$ g; $V_{\text{KM}}=25$ mL; $\text{pH}_2=3.5$ MPa.

* próbka oczyszczona na węglu aktywnym (ERCARBON GE)

** próbka oczyszczona na węglu aktywnym (ERCARBON GE) i krzemionce (POCH Gliwice)

Rys. 2. Wpływ sposobu oczyszczania próbek biologicznych na stopień konwersji i selektywność do glikolu propylenowego w procesie redukcji kwasu mlekowego



Magdalena Szymańska, Mateusz Świdorski, Kinga Wieczorek

1992magdasz@wp.pl

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Stan gleb w dolinie Bzury

Jedną z wielu dziedzin chemii jest analityka chemiczna, która zajmuje się m. in. badaniem poziomu szkodliwych substancji występujących w środowisku. Dzięki rozwojowi tego kierunku możliwe jest wykrywanie bardzo małych ilości zanieczyszczeń, dzięki czemu można podejmować odpowiednie działania, pozwalające na zmniejszenie negatywnego wpływu człowieka na środowisko. Najczęściej poruszonym zagadnieniem związanym z monitoringiem środowiska jest zanieczyszczenie wody i powietrza, czego przykładem może być nagłaśniany przez media problem smogu. Często poruszany jest też temat jakości wód przeznaczonych do spożycia. Rzadko słyszy się o zanieczyszczeniach gleby, która jest równie istotnym elementem środowiska naturalnego. Gleba jest źródłem składników odżywczych oraz wody dla roślin, co stanowi podstawę w uprawie produktów roślinnych przez człowieka [1]. Zanieczyszczenie gleb obszarów użytkowanych rolniczo przekłada się na zawartość szkodliwych substancji w uprawach. Gleba jest nie tylko łatwo zniszczalnym i wyczerpywalnym, ale również trudno odtwarzalnym zasobem przyrody [2]. W przeciwieństwie do atmosfery i wód, glebę jest znacznie trudniej oczyścić.

Dlaczego Bzura?

W trakcie naszych studiów mieliśmy okazję wziąć udział w projekcie dotyczącym badania stanu środowiska glebowego na obszarach zalewowych dorzecza Bzury. Projekt ten wydał nam się niezwykle ciekawy ze względu na to, że



Rys. 1. Bzura (Fot. E. Skiba)



Rys. 2. Pobór próbki gleby (Fot. E. Skiba)

łączy on zagadnienia z zakresu analizy chemicznej i ochrony środowiska. Tereny zalewowe rzeki Bzury są interesującym obszarem badań, ponieważ rzeka ta pełniła niegdyś ważną rolę gospodarczą, o czym świadczą znajdujące się nad rzeką młyny wodne oraz zbiorniki retencyjne. Dodatkowo wzdłuż rzeki zlokalizowane były zakłady przemysłowe, czego przykładem może być *Zakład Przemysłu Barwników Boruta*, który odprowadzał ścieki bezpośrednio do rzeki. Bzura, wylewając w wyniku dużych opadów, bądź w okresie spływu wód wiosennych, powodowała użyźnienie łąk terasy zalewowej. Jednocześnie niesione przez wody rzeki zanieczyszczenia, zwłaszcza metale ciężkie, ulegały akumulacji w glebach doliny [3].

Obszar badań

W ramach wspomnianego projektu realizowaliśmy nasze prace inżynierskie. Celem naszych badań było określenie fizykochemicznych właściwości gleby i zawartości pierwiast-

ków takich jak: ołów, kadm, nikiel, cynk i miedź. Pierwszym etapem naszych badań było pobranie próbek gleb. Miejsca poboru nie były przypadkowe. Zlokalizowano je z uwzględnieniem bliskiego położenia obiektów mogących mieć potencjalny wpływ na właściwości gleby. Dolinę Bzury na badanym odcinku przecina kilka dróg o dużym natężeniu ruchu oraz linia kolejowa łącząca Łódź z Kutnem, a także na tym obszarze znajduje się kilka oczyszczalni ścieków i składowisk odpadów. Próbkę były pobierane przy pomocy odpowiedniego próbnika (rys. 3). Zostały pobrane 24 próbki na odcinku od Zgierza do miejscowości Parzyce.

Badane właściwości gleb

W czasie naszych badań skupiliśmy się na określeniu zawartości substancji organicznych w glebach, ich składu granulometrycznego, odczynu, właściwości sorpcyjnych oraz zawartości cynku, miedzi, ołowiu, kadmu i niklu.

Substancje organiczne zawarte w glebie wpływają na szereg jej właściwości, które z kolei decydują o jej żyzności [4].



Rys. 3. Laska glebowa

[<http://www.gieldarolna.pl//gfx/gallery/20130719/739541/2.JPG>]

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdziliśmy, iż 75% badanych próbek należy do grupy gleb organiczno-mineralnych. Najmniejszy odsetek stanowią gleby organiczne (8%), zaś pozostałe 17% to gleby mineralne. Duża zawartość substancji organicznych może w znaczący sposób wpływać na właściwości sorpcyjne gleby, które decydują o zdolności zatrzymywania różnych składników [5].

Kolejnym parametrem wpływającym na kształtowanie właściwości sorpcyjnych jest skład granulometryczny [1]. Wraz ze zmniejszeniem się średnic cząstek gleby poprawia się jej zdolność do zatrzymywania wody i składników pokarmowych, co przekłada się na wzrost zdolności sorpcyjnych gleby [2]. Większość badanych próbek, aż 96% należy do grupy piasków średnioziarnistych. Gleby z przewagą piasku

mają najczęściej odczyn kwaśny i małą zasobność w składniki pokarmowe [4].

Odczyn jest bardzo ważną cechą gleby, decyduje bowiem bezpośrednio o możliwości wzrostu roślin, przyswajalności przez nie składników pokarmowych, szybkości i kierunku procesów biologicznych i fizykochemicznych zachodzących w glebach [6]. Wśród badanych próbek nie wystąpiły gleby o odczynie zasadowym, 13% badanych próbek to gleby o odczynie obojętnym, natomiast pozostałe są kwaśne. Zakwaszenie jest spowodowane kilkoma czynnikami. Po pierwsze są to gleby bielicowe charakteryzujące się bardzo niskimi wartościami pH. Po drugie większość próbek pochodzi z obszarów gleb łąkowych, które również odznaczają się niskim pH. Dodatkowo, powodzie mogą wymywać składniki zasadowe. Niskie pH ułatwia przemieszczanie się pierwiastków, w tym metali ciężkich, do roślin uprawianych na tych obszarach [6].

Od wyżej wymienionych czynników zależy również zawartość pierwiastków w glebie, w tym badanych przez nas: cynku, miedzi, ołowiu, kadmu i niklu.

Tabela 1. Procentowy udział gleb przekraczających zawartości naturalne i dopuszczalne

Pierwiastek	Procentowa ilość próbek przekraczająca:	
	Naturalną zawartość [7]	Dopuszczalną całkowitą zawartość [8]
Kadm	87,5 %	8,3 %
Nikiel	0,0 %	0,0 %
Ołów	83,3 %	29,2 %
Cynk	66,7 %	8,3 %
Miedź	70,8 %	25,0 %

W przypadku kadmu, ołowiu, cynku i miedzi w glebach obszaru objętego badaniami przekroczone są naturalne zawartości tych metali. Wskazuje to na wpływ działalności człowieka na stan środowiska glebowego. Ponadto w części próbek obserwuje się przekroczenie dopuszczalnych zawartości poszczególnych pierwiastków, co świadczy o znacznym zanieczyszczeniu tych terenów.

Skąd pochodzą te zanieczyszczenia?

Istnieje wiele czynników antropogenicznych mających wpływ na jakość gleb położonych w zasięgu ich oddziaływania. Czynniki te mogą oddziaływać bezpośrednio na





Rys.4. Bzura w pobliżu autostrady A2 (Fot. E. Skiba)

gleby, jak na przykład działalność rolnicza człowieka lub za pośrednictwem powietrza (np. spaliny samochodowe, pyły, sadze przenoszone znad szlaków komunikacyjnych), czy wody (oczyszczalnie ścieków).

Odprowadzanie w drugiej połowie 20. wieku do rzeki ogromnych ilości ścieków komunalnych, a także ścieków pochodzących z przemysłu włókienniczego, spożywczego i chemicznego przyczyniło się do jej silnego zanieczyszczenia. Wody Bzury, wylewając na przyległe łąki i pola powodowały degradację gleb doliny [9]. W ostatnich latach odnotowano radykalną poprawę jakości wód Bzury. Jest to efekt działań podjętych w zakresie gospodarki wodno-ściekowej. Jednak wieloletnie odprowadzanie nieoczyszczonych ścieków bezpośrednio do rzeki spowodowało nagromadzenie się zanieczyszczeń w glebach obszarów zalewowych. Dodatkowo, rolnictwo jest źródłem emisji miedzi i cynku, które są wprowadzane do gleb w wyniku stosowania nawozów i środków ochrony roślin. Ponadto, nawozy fosforowe zawierają kadm jako naturalne zanieczyszczenie, dlatego stosowanie tych nawozów przyczynia się do jego akumulacji w glebach obszarów rolniczych [6]. Z kolei źródłem ołowiu jest transport, gdyż jak powszechnie

wiadomo metal ten, w przeszłości był stosowany jako dodatek do benzyn. Wzdłuż dróg obserwuje się podwyższoną zawartość ołowiu w glebie. Obecnie nie stosuje się tego typu paliw, jednakże pierwiastek ten jest naturalnym składnikiem ropy naftowej, co również powoduje zanieczyszczenie gleb tym pierwiastkiem. Jego zawartość w glebie w pobliżu dróg powstałych po wycofaniu benzyny ołowiowej jest jednak znacznie mniejsza niż na obszarach znajdujących się wzdłuż ciągów komunikacyjnych użytkowanych od dłuższego czasu.

Jak widzimy problem zanieczyszczenia gleb jest bardzo złożony. Aby ocenić stan środowiska glebowego konieczne jest wykonanie szeregu analiz. Jednakże jest to niezbędne, gdyż należy pamiętać, że skład chemiczny gleb przekłada się na jakość roślin uprawianych na tych obszarach, dlatego tak ważny jest monitoring środowiska.

Literatura

- [1] Grochowicz E., Korytkowski J., Ochrona gleb, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1997.
- [2] Bednarek R., Dziadowiec H., Badania ekologiczno-gleboznawcze, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2011.
- [3] Trawczyńska A., Tołoczko W., 2009, Zawartość pierwiastków śladowych w wodach górnej Bzury, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, nr 40, 491 – 496.
- [4] Dobrzański B., Zawadzki S., Gleboznawstwo, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1995.
- [5] Fotyma M., Mercik S., Chemia rolna, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
- [6] Buczkowski R., Kondzielski I., Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń 2002.
- [7] Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi; Dz.U.02.165.1359.
- [9] Moraczewski P., Borkowski D., 1962, Działanie ścieków przemysłowych na łąki w dolinie górnej Bzury, Ekologia Polska – seria A, tom 10, nr 4, 231 – 254. ●

Paulina Dmowska-Jasek, Aleksandra Smejda-Krzewicka

paulina_dmowska@wp.pl

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Niekonwencjonalne mieszaniny elastomerowe i ich sieciowanie

Wstęp

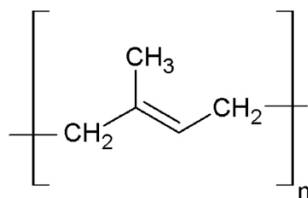
W dzisiejszych czasach codzienne życie ludzi i funkcjonowanie gospodarki bez wielu wyrobów ważnych dla

przemysłu i codziennego użytku, wytwarzanych z materiałów polimerowych (w tym z kauczuków), jest niemożliwe. Rozwój gospodarczy, wzrost liczby środków transportu

kołowego oraz postępująca urbanizacja są przyczynami prężnego rozwoju przemysłu tworzyw polimerowych i stają się bodźcem dla naukowców i technologów do wytwarzania nowych materiałów tej grupy bądź modyfikowania istniejących. Materiały polimerowe, w tym gumowe (elastomery), wytwarza się m.in. w drodze chemicznej i fizycznej modyfikacji istniejących polimerów, ich reaktywnego przetwórstwa lub sporządzania mieszanin elastomerowych. Elastomery (kauczuki) są to wielocząsteczkowe materiały pochodzenia naturalnego, do których należy kauczuk naturalny (NR) pozyskiwany z lateksu drzew *Hevea Brasiliensis* (kauczukowca brazylijskiego) (Rys. 1, 2) lub pochodzenia syntetycznego, np. kauczuk chloroprenowy (CR). Kauczuki po wulkanizacji (usieciowaniu) są zdolne do bardzo dużych, odwracalnych deformacji pod wpływem działania sił mechanicznych. Istotnym etapem wytwarzania wyrobów gumowych jest wulkanizacja kauczuku, prowadząca do powstania sieci przestrzennej, co umożliwia przekształcenie kauczuku w materiał nierozpuszczalny i nietopliwy, o określonym zbiorze cech użytkowych tj. wysokiej elastyczności, dużej odporności na działanie rozpuszczalników, odporności na starzenie, oraz znacznej wytrzymałości mechanicznej.



Rys. 1. Pozyskiwanie lateksu kauczuku naturalnego



Rys. 2. Wzór strukturalny kauczuku naturalnego

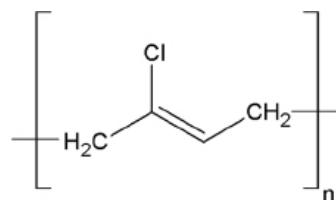
Kauczuk chloroprenowy i jego zastosowania

Usieciowany kauczuk chloroprenowy (Rys. 3, 4) jest trudno palny, co wynika z obecności związanego chloru

w makrocząsteczce [1]. Jest on również odporny na starzenie, działanie rozpuszczalników niepolarnych, olejów oraz ozonu. Istotną cechą CR jest jego zdolność do krystalizacji spowodowana dużą ilością identycznych i powtarzających się jednostek, czego skutkiem jest bardzo regularna budowa makrocząsteczki. To uporządkowanie powoduje zdolność do daleko posuniętej krystalizacji, większej niż w przypadku kauczuku naturalnego, a te cechy z kolei zapewniają bardzo dobre właściwości mechaniczne wytworzonych wulkanizatów. Duża podatność do krystalizacji kauczuku chloroprenowego niekiedy utrudnia przetwórstwo, ale jest bardzo pożądana do produkcji klejów zawierający kauczuk chloroprenowy jako składnik zasadniczy [2]. Kolejną bardzo istotną cechą kauczuku chloroprenowego jest jego zdolność do termosieciowania, tj. sieciowania w podwyższonej temperaturze, bez zespołu sieciującego. Stopień termosieciowania CR jest stosunkowo wysoki i porównywalny ze stopniem usieciowania CR, jaki uzyskuje się w przypadku zastosowania substancji sieciujących [3].



Rys. 3. Kostki kauczuku chloroprenowego (CR)



Rys. 4. Wzór strukturalny kauczuku chloroprenowego

Dzięki swoim właściwościom kauczuk chloroprenowy wykorzystywany jest m.in. do produkcji trudno palnych osłon kabli elektrycznych, uszczelek, tkanin, obuwia ochronnego, powierzchni antykorozyjnych oraz klejów, np. popularny Butapren.

Zakres badań

Celem prowadzonych w naszym zespole badań jest wytwarzanie nowych, niekonwencjonalnych mieszanin elastomero-

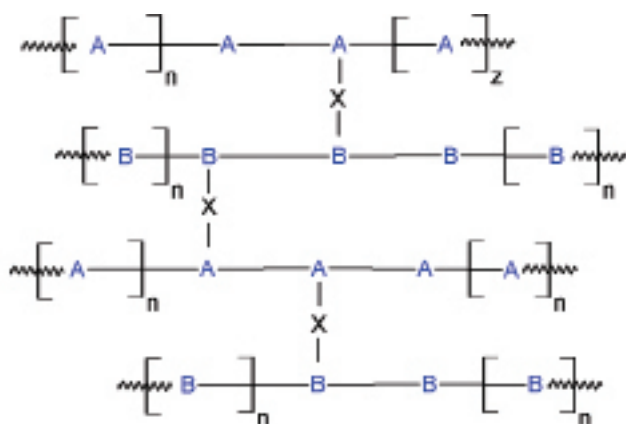


wych zawierających CR jako składnik podstawowy oraz inne kauczuki, np.: częściowo uwodorniony kauczuk butadienowo-akrylonitrylowy (THNBR), butadienowy (BR) lub butadienowo-styrenowy (SBR). Poprzez odpowiednie dobranie pary elastomerów można wytworzyć produkty finalne o interesujących i możliwych do sterowania właściwościach, jak również obniżyć koszty produkcji poprzez rozcieńczenie droższego elastomeru tańszym.

Nowe materiały polimerowe wytwarzane są często w drodze modyfikacji chemicznej lub fizycznej już istniejących, ich reaktywnego przetwórstwa lub sporządzania odpowiednich mieszanin.

Zagadnienie mieszalności elastomerów jest tematyką dość skomplikowaną. Z termodynamicznego punktu widzenia, tj. na poziomie cząsteczkowym, większość elastomerów jest niemieszalna, niemniej są one mieszalne w sensie technologicznym. Oznacza to, że otrzymana mieszanina zachowuje swoje właściwości użytkowe i morfologię na różnych etapach przetwarzania i użytkowania, bez makroskopowej separacji faz [4].

W mieszaninach elastomerowych, w obecności innych substancji, może dochodzić do różnych reakcji chemicznych. Zachodzą one zarówno wewnątrzcząsteczkowo, oddzielnie w ramach każdego ze składników (reakcje intraelastomerowe), bądź między cząsteczkami składników (reakcje interelastomerowe). Reakcje interelastomerowe między różnymi składnikami mieszaniny mogą prowadzić do kosieciowania, czyli do powstania wiązań sieciujących pomiędzy makrocząsteczkami różnych elastomerów wchodzących w skład mieszanki. Mogą one zachodzić zarówno między makrocząsteczkami tego samego typu (A–A; B–B), jak i jeśli jest to możliwe, między dwoma różnymi typami makrocząsteczek (A–B), w konsekwencji tworząc interelastomerową sieć przestrzenną (Rys. 5) [5].



Rys. 5. Interelastomerowa sieć przestrzenna zbudowana z elastomerów A i B połączonymi interelastomerowymi mostkami poprzecznymi X [5]

Reakcje interelastomerowe w mieszaninach dwóch elastomerów można podzielić na trzy główne grupy:

- reakcje między dwoma elastomerami aktywowane przez związek małowcząsteczkowy, który bierze udział w tworzeniu wiązań interelastomerowych,
- reakcje między dwoma elastomerami aktywowane przez związek małowcząsteczkowy, który nie uczestniczy w tworzeniu wiązań poprzecznych,
- reakcje interelastomerowe pomiędzy grupami funkcyjnymi dwóch różnych elastomerów (mieszaniny samosieciujące).

Reakcje między dwoma elastomerami aktywowane przez związek małowcząsteczkowy, który uczestniczy w tworzeniu wiązań poprzecznych stanowią bardzo ważną grupę wśród reakcji między składnikami mieszaniny. Do tej grupy można zaliczyć wszystkie reakcje sieciowania i kosieciowania, w których węzły sieci powstają w wyniku reakcji substancji sieciujących, np. klasycznego zespołu sieciującego czy nadtlenczków organicznych, z wiązaniami podwójnymi $>C=C<$ albo grupami α -metylenowymi makrocząsteczek elastomerów. Mechanizmy powstawania węzłów sieci w przypadku mieszanin elastomerowych praktycznie nie odbiegają od standardowych mechanizmów sieciowania elastomerów. Ze względu na ograniczoną mieszalność termodynamiczną składników obszar reakcji interelastomerowych ograniczony jest zwykle do granicy rozdziału faz [6].

Innym przykładem omawianych reakcji między makrocząsteczkami elastomerów są reakcje aktywowane przez związki małowcząsteczkowe, które nie uczestniczą w tworzeniu wiązań poprzecznych. Do tej grupy można zaliczyć reakcje sieciowania elastomerów i ich mieszanin za pomocą tlenków metali. Powstanie sieci przestrzennej w tym przypadku jest możliwe dzięki reaktywności względem siebie aktywowanych grup funkcyjnych makrocząsteczek elastomerów.

Reakcja sieciowania takich mieszanin przebiega m.in. w drodze reakcji alkilowania Friedela-Craftsa pierścieni fenylowych SBR przez polihalogenek, katalizowanej przez aprotonowy kwas Lewisa (np. $ZnCl_2$) generowany *in situ* z odpowiednich prekursorów [5].

Bardzo ciekawą grupę stanowią mieszaniny zdolne do samosieciowania, w których jeden z elastomerów jest zdolny do sieciowania drugiego (*ang.*: *self-crosslinking rubber blends*). Jest to możliwe, gdy reaktywne grupy funkcyjne jednego ze składników mieszaniny są zdolne do reakcji z grupami funkcyjnymi drugiego ze składników bez wprowadzania substancji sieciującej [7].

Mieszaniny samosieciujące mają jednak niemal tyle samo

wad jak i zalet. Niewątpliwą ich zaletą jest wyeliminowanie substancji sieciujących oraz brak problemów z ich rozpuszczalnością i odpowiednim zdyspergowaniem w matrycy elastomerowej. Podstawową wadą jest natomiast nieduża wytrzymałość mechaniczna spowodowana zaburzeniami stereoregularności budowy łańcucha elastomeru [5].

Wnioski

Modyfikacja elastomerów realizowana w drodze sporządzania mieszanin elastomerów oraz analiza czynników wpływających na ich właściwości po usieciowaniu wpisuje się w nurt badań proekologicznych i rozwojowych, o potencjalnych możliwościach ich przemysłowego zastosowania. Sporządzanie i badanie właściwości niekonwencjonalnych, specjalistycznych materiałów zawierających CR oraz inne, wybrane kauczuki, umożliwia wytwarzanie produktów o lepszej odporności na starzenie i wytrzymałości mechanicznej niż produktów wytwarzanych w sposób klasyczny z wykorzystaniem konwencjonalnego zespołu sieciującego.

Badanie sieciowania i właściwości mieszanin elastomerów o zróżnicowanych i sterowalnych właściwościach jest nowatorskie, a jednym z celów jest poszerzenie wiedzy

w dziedzinie właściwości niekonwencjonalnych mieszanin elastomerów.

Literatura

- [1] Kauczuk chloroprenowy NPR 2008 Neoprene – Karta charakterystyki produktu DuPont (22-06-2013).
- [2] De S. K., White J. R., Poradnik technologa gumy, Wydawnictwo Instytutu Przemysłu Gumowego „Stomil” w Piastowie, Piastów 2003, s.60-175.
- [3] Běhal M., Ducháček V., 1988, Thermovulcanization of polychloroprene rubber and its blends with poly(vinyl chloride), J. Appl. Polym. Sci., 35, 507-515.
- [4] Kozioł M., Rzymki W. M., 2005, Niekonwencjonalne sieciowanie mieszanin chlorosulfonowanego polietylenu i karboksylowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego, Polimery, 50(7-8), 587-592.
- [5] Rzymki W. M., Kmiotek M., 2007, Reakcje interelastomero-we w niekonwencjonalnych mieszaninach elastomerów, Polimery, 52(7-8), 511-516.
- [6] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Science and Technology of Rubber, wyd. 3, Elsevier Academic Press, Burlington, MA 1994, s.321-367, 529-555.
- [7] Alex R., De P. P., De S. K., 1989, Self vulcanisable rubber blend system based on epoxidised natural rubber and carboxylated nitrile rubber, J. Polym. Sci.: Part C: Polym. Lett. Ed., 27, 361-367. ●

Natalia Sienkiewicz, Tomasz Szmechtyk

natalia.sienkiewicz@p.lodz.pl

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Zastosowanie efektywnych nośników epoksydowych w katalizie heterogenicznej

Wstęp

W ciągu ostatnich lat zainteresowanie polimerami funkcjonalizowanymi stosowanymi jako nośniki dla katalizatorów kompleksowych ciągle rośnie, co jest związane z ich korzystnymi właściwościami użytkowymi. Nośniki polimerowe, w tym nośniki epoksydowe wykorzystywane do osadzania metalicznych katalizatorów mają wiele zalet w porównaniu do najczęściej używanych nośników nieorganicznych takich jak tlenki (np. tlenek glinu czy krzemu), bezpostaciowe glinokrzemiany, węgiel aktywny czy krystaliczne glinokrzemiany (zeolity). Najważniejszą z zalet nośników polimerowych jest możliwość precyzyjnego modelowania struktur chemicznych polimerów zawierających różne typy wiążących grup funkcyjnych, co umożliwia oddziaływanie

między nośnikiem, a substratami.

Żywice epoksydowe są jak dotąd najważniejszymi tworzywami wykorzystywanymi w technologii materiałów powłokowych, klejów i kompozytów. Pomimo, iż procedura polimeryzacji wykorzystująca otwieranie pierścienia epoksydowego stwarza wiele możliwości na łatwą funkcjonalizację, jak i bezpośrednio wprowadzanie kompleksów metali w strukturę usieciowanej żywicy, to jak dotąd brak jest doniesień dotyczących wykorzystania żywic epoksydowych jako nośników katalizatorów kompleksowych stosowanych w syntezie organicznej. Jednym z nielicznych przykładów jest zastosowanie żywicy epoksydowej domieszkowanej molibdenem, palladem i rodem, które pełnią funkcję inicjatorów polimeryzacji,





Nagroda Nobla 2010



Richard F. Heck



Akira Suzuki



Ei-ichi Negishi

Rys.1 Richard F. Heck wraz z Ei-ichi Negishi oraz Akirą Suzuki zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 2010 roku za opracowanie metody pozwalającej na tworzenie skomplikowanych cząsteczek organicznych [3-4]

a także prekursora centrów katalitycznych w usieciowanej żywicy w katalizie heterogenicznej jako katalizatorów epoksydowania, uwodornienia i hydroformylowania [1-2].

Znane jest również zastosowanie żywic epoksydowych do funkcjonalizacji żeli agarozowych używanych jako nośniki protein i enzymów mających użycie w katalizie enzymatycznej. Poprzez immobilizację protein wewnątrz porowatych nośników możliwe jest zwiększenie stabilności enzymu na skutek zahamowania procesów międzycząsteczkowych, takich jak proteoliza czy agregacja, jak również możliwa jest ochrona enzymu przed działaniem czynników zewnętrznych, jak tlen, powietrze czy niemieszające się rozpuszczalniki organiczne. Stosowany przemysłowo nośnik epoksydowy o nazwie Sepabeads-EP użyty do immobilizacji proteiny umożliwia efektywną immobilizację poprzez wielopunktowe kowalencyjne wiązanie z nośnikiem. Otrzymywany w procesie sieciowania nośnik, posiada zarówno odpowiednie właściwości dla wielopunktowej immobilizacji, jak i odporność mechaniczną niezbędną w użytkowaniu finalnego biokatalizatora.

Obecnie poszukuje się nowych katalizatorów, dzięki którym reakcje chemiczne mogłyby być prowadzone z większą szybkością. Pierwiastki, takie jak pallad, platyna i rod są głównymi składnikami większości katalizatorów. Ich wysoka cena sprawia, że konieczne jest opracowanie metody syntezy katalizatorów, która umożliwi oddzielenie takiego układu po zakończeniu reakcji i ponowne wykorzystanie. Zastosowanie nowych epoksydowych katalizatorów ułatwia ich separację i pozwala na wielokrotne użycie.

Proponowany przez nas proces otrzymywania epoksydowych nośników katalizatorów umożliwia kontrolę dystrybucji przestrzennej centrów katalitycznych wewnątrz cząstek usieciowanej żywicy, zarówno poprzez dobór wyj-

ściowej żywicy, jak i w szczególności, poprzez zastosowanie utwardzaczy o określonej budowie chemicznej łańcucha. Umożliwia to otrzymanie matryc polimerowych różniących się morfologią powierzchni, która w znacznym stopniu wpływa na aktywność oraz selektywność katalizatora heterogenizowanego.

Katalizatory palladowe wykorzystuje się między innymi w reakcji Hecka, która jest jedną z najpowszechniej stosowanych reakcji w syntezie organicznej prowadzącej do wytworzenia nowych wiązań C-C oraz w reakcji uwodornienia pod ciśnieniem 40 bar. Richard F. Heck, amerykański chemik odkrył reakcję chemiczną, nazwaną na jego cześć reakcją Hecka. Za reakcje sprzęgania przy użyciu katalizatorów palladowych w syntezie organicznej został on uhonorowany Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii w 2010 roku.

Do związków otrzymywanych z użyciem reakcji Hecka należą m. in.: Prosulfunonolam – pestycyd firmy Novartis, p-metoksycynamonian – absorber UV (produkcja składnika kremów przeciwsłonecznych (filtr UVB), naproxen (Aleve[®], Anaprox[®], Naprelan[®], Napron X[®], Naprosyn[®]) – środek przeciwbólowy, Singulair – lek na astmę firmy Merck.



Rys. 2 Lek przeciwbólowy zawierający naproksen (związek chemiczny otrzymywany przy użyciu reakcji Hecka) [5]

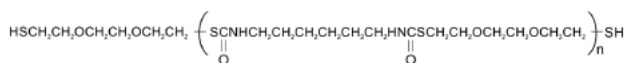
Reakcje sprzęgania z użyciem katalizatorów palladowych znajdują więc zastosowanie do syntezy leków, chemikaliów (także tych stosowanych np. w rolnictwie) oraz zaawansowanych materiałów technologicznych. Najczęściej reakcja Hecka prowadzona jest w obecności homogenicznego katalizatora palladowego z ligandami fosfinowymi, co ma wiele wad takich jak wysoka toksyczność, wrażliwość na zanieczyszczenia i wysoki koszt. Z tego powodu w ostatnich latach kładzie się duży nacisk na badania nad zastosowaniem nowych katalizatorów, które nie zawierają ligandów fosfinowych.

Opracowane przeze mnie katalizatory są również stosowane do uwodornienia aldehydów α,β -nienasyconych, co prowadzi do powstania α,β -nienasyconych alkoholi, które są ważnymi substratami do syntezy „fine chemicals”. Ta grupa wyrobów chemicznych jest w Polsce wciąż dość słabo znana i rozpowszechniona. Produkty „fine chemicals” są to wysokowartościowe i zaawansowane technologicznie półprodukty chemiczne wykorzystywane w produkcji wielu chemikaliów specjalistycznych. Charakterystyczne dla tych substancji jest to, że mają one zwykle stosunkowo wąskie zastosowanie, czasem są wręcz „szyte na miarę”, zgodnie z potrzebami konkretnych odbiorców. Jednocześnie jednak wachlarz tych produktów jest szeroki i stale się powiększa. Do innych większych obszarów zastosowań należy produkcja substancji: smakowo-zapachowych, barwników, kosmetyków czy dodatków do farb i lakierów. Dla przykładu, alkohol cynamonowy ma zastosowanie w przemyśle perfumeryjnym oraz przy produkcji kosmetyków zapachowych.

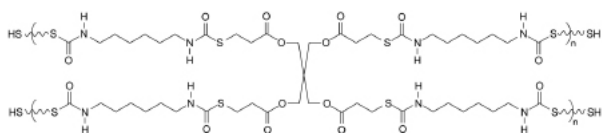
Część doświadczalna

Dyskusja

Nowe katalizatory oparte na usieciowanych nośnikach epoksydowych charakteryzują się wysokim stopniem konwersji po pierwszym użyciu, zbliżonym do tego jaki uzyskano dla katalizatora homogenicznego.

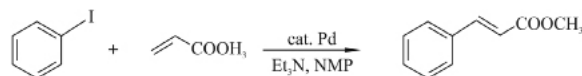


Rys. 3 Poliuretan liniowy zastosowany jako utwardzacz żywicy epoksydowej (DODT)



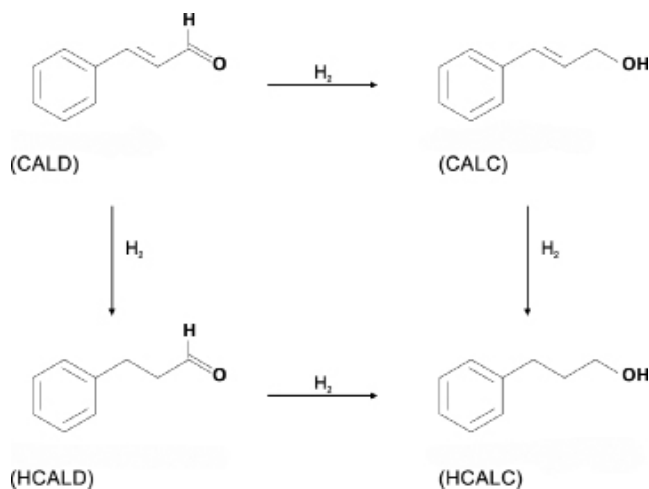
Rys. 4 Poliuretan rozgałęziony zastosowany jako utwardzacz żywicy epoksydowej (PETMP)

We wszystkich przypadkach aktywność spadała w kolejnych użyciach katalizatora, co mogło być związane z wymywaniem kompleksu metalu z powierzchni nośnika. W reakcji uwodornienia aldehydu cynamonowego powstał: aldehyd hydrocynamonowy (HCALD), alkohol cynamonowy (CALC) i alkohol hydrocynamonowy (HCALC).



Rys. 5 Schemat reakcji uwodornienia aldehydu cynamonowego

W badaniach jako modelową reakcję Hecka wybrano sprzęganie jodobenzenu z akrylanem metylu, zachodzącą w roztworze N-metylopirolidynonu w obecności trimetyloaminy. Jedynym obserwowanym produktem był trans-cynamonian metylu.



Rys. 6 Schemat reakcji Hecka

W celu wyznaczenia kinetyki reakcji pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej po 5, 15, 30, 60 i 90 min. Pobrane próbki analizowano za pomocą chromatografu gazowego (Hewlett-Packard 5890 II), zaopatrzonego w kolumnę kapilarną HP-50+ (30 m \times 0,63 mm \times 1,0 μ m). Powierzchnię właściwą oraz średnią wielkość porów katalizatorów wyznaczono za pomocą metody adsorpcji azotu BET (aparatur Sorptomatic Carlo Erba 2000). Wszystkie badane katalizatory wykazały po czwartym użyciu wzrost selektywności względem alkoholu hydrocynamonowego HCALC. Ze względu na dużą gęstość elektronową prekursora palladowego prawdopodobieństwo aktywacji wiązania C=C było niskie natomiast wzrastała polaryzacja wiązania C=O, podatnego na atak nukleofilowy, co spowodowało, że naniesione kompleksy PdCl₂(PhCN)₂ posiadały niską selektywność względem alkoholu CALC. Badane nośniki różniły się rozkładem wielkości porów, który najprawdopodobniej wynikał z różnicy w gęstości usieciowania żywicy. Zmniejszenie



Tab. 1 Charakterystyka struktury porowatej nośników oraz katalizatorów palladowych immobilizowanych na tych polimerach

	Żywica epoksydowa/ PETMP	Żywica epoksydowa/ PETMP/Pd	Żywica epoksydowa/ DODT	Żywica epoksydowa/ DODT/Pd
Powierzchnia właściwa [m ² g ⁻¹]	185	176	172	161
Średnica porów [nm]	29	21	23	19
Objętość porów [%]:				
Makro w > 50 nm	16,2	16,0	15,8	15,5
Mezo 2 nm < w < 50 nm	64,1	61,8	67,2	67,7
Mikro w < 2 nm	19,6	22,2	17,0	16,8

Tab. 2 Produkty uwodornienia aldehydu cynamonowego oraz konwersja jodobenzenu (w reakcji Hecka) w obecności immobilizowanych katalizatorów palladowych

Katalizator	Krotność użycia	Konwersja [%]	HCALD [%]	HCALC [%]	CALC [%]	Konwersja jodobenzenu
Żywica epoksydowa / DODT/Pd	1	98	10	67	23	97
	4	96	2	96	2	92
Żywica epoksydowa / PETMP/Pd	1	97	7	63	30	96
	4	95	3	95	2	91

średnicy porów po immobilizacji kompleksów wszystkich zbadanych katalizatorów stanowiło dowód na to, że część z nich została zablokowana w trakcie immobilizacji kompleksu palladu (tab.1).

Wnioski

Katalizator palladowy osadzony na epoksydowym nośniku charakteryzuje się dużą aktywnością oraz stabilnością podczas wielokrotnego użycia. Jedną z zalet tych układów jest możliwość łatwego oddzielenia ich ze środowiska reakcji, co umożliwia ponowne i szybkie wykorzystanie katalizatora w kolejnej reakcji katalitycznej. Ponadto nowy typ nośników charakteryzuje się lepszymi właściwościami użytkowymi, takimi jak odporność termiczna i chemiczna w porównaniu do najczęściej stosowanych matryc polimerowych. Duży aplikacyjny potencjał nowej grupy żywic funkcjonalnych wynika zarówno z ich relatywnie korzystnych parametrów fizyczno-chemicznych oraz względów ekonomicznych związanych z prostą technologią ich otrzymywania, czy formowania do postaci użytkowej, co będzie podstawową przesłanką przemawiającą za opłacalnością podjęcia ich produkcji przez przemysł. Prosta technologia syntezy, wysoka dostępność, a co za tym idzie niska cena, szerokiej gamy żywic epoksydowych, stanowiących główny substrat w syntezie badanych żywic

sprawia, że szacunkowe koszty proponowanych materiałów są niewielkie. Powyższe czynniki sprawiają, że opracowane przez mnie nośniki katalizatorów będą mogły konkurować z materiałami stosowanymi dotychczas w skali wielkoprzemysłowej.

Literatura

- [1] Arnold U., Fan F., Habicht W., Döring M., 2007, Molybdenum-doped epoxy resins as catalysts for the epoxidation of alkenes, J. Catal., 245, 55.
- [2] Artner J., Bautz H., Fan F., Habicht W., Walter O., Döring M., Arnold U., 2008, Metal-doped epoxy resins: Easily accessible, durable, and highly versatile catalysts, J. Catal., 255, 180.
- [3] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/
- [4] <http://thehigherlearning.com/2014/10/15/the-awkward-business-of-carrying-your-nobel-prize-through-airport-security/>
- [5] <http://www.foxnews.com/health/2014/02/11/fda-panel-says-data-does-not-support-lower-heart-risk-aleve/>
- [6] Strzelec K., Bączek N., Ostrowska S., Wąsikowska K., Szynkowska M., Grams J., 2012, Synthesis and characterization of novel polythiourethane hardeners for epoxy resins, Comptes Rendus Chimie, 15, 1065–1071.
- [7] Strzelec K., Bączek N., 2014, Thiirane Resins Cured with Polythiourethane Hardeners as Novel Supports for Metal Complex Catalysts, J. APPL. POLYM. SCI., 131, 40330.
- [8] Hartley F. R., The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied Science Publishers, London 1973.

Aleksandra Stasiak, Mirosława Prochoń, Yves-Hervé Tshela Ntumba

mirosława.prochon@p.lodz.pl

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Biorozkładalne filmy polimerowe napełnione zmodyfikowanym kolagenem

Abstract

The aim of this study was to produce green polymer films. The concept was based on using adduct of enzymatically hydrolyzed collagen protein as a filler in carboxylated butadiene – styrene latex (XSBR) matrixes. Additionally, the materials were examined due to the addition of poly(vinyl alcohol) and gelatin. Biocomposites were tested in terms of the additives influence on mechanical and degradation properties.

Keywords: collagen, biocomposites, gelatin, poly(vinyl alcohol), LBSK

Wstęp

W starożytności obecny był nie tylko kamień, brąz i żelazo – np. w kulturze azteckiej popularną formą rozrywki była gra zwana *Ulama*, do której to wykorzystywano piłki wykonane z usieciowanego kauczuku. Obecnie polimery stały się jednym z najpopularniejszych i najszerzej stosowanych materiałów. Syntetyczne materiały polimerowe wzbudzają jednak ambiwalentny stosunek. Pomimo bardzo dobrych właściwości i szerokiej gamy zastosowań, stanowią problem środowiskowy. Wpływają na zanieczyszczenia gleby, powietrza oraz wód powierzchniowych i podziemnych. Stąd też wzrosło zainteresowanie biopolimerami, które to rozkładają się do dwutlenku węgla, wody oraz biomasy [1].

W rolnictwie i geoinżynierii, filmy polimerowe są wykorzystywane jako materiały do ściółkowania, podkładki do produkcji drzew i krzewów, jako powłoki ochronne oraz do systemów irygacyjnych. Najczęściej wykorzystywanymi materiałami są tutaj polipropylen (PP) i poetylen (PE), proces ich degradacji jest jednak bardzo długi (dla PP 300 lat) [2]. Ponadto często spotykanymi biokompozytami do produkcji filmów, opakowań etc. są te wykonane na bazie polilaktydu, polihydroksylakanianów oraz polistyrenu. Jako napełniacze wykorzystuje się naturalne białka i polisacharydy tj. kolagen, skrobia, celuloza, chityna oraz soja [3 – 5].

Kolagen występuje obficie w naturze w postaci budulca skóry, kości i ścięgien u zwierząt. Oczyszczony kolagen znajduje szerokie zastosowanie w aplikacjach medycznych w postaci sztucznej skóry i żył, implantów etc. [6 – 7]. Jednakże białko występuje także w dużej ilości w postaci odpadów pogarbarskich, nagromadzonych w wyniku wstępnej obróbki skór tj. strużyny, dwoiny oraz pyły. Odpadowy kolagen jako napełniacz w materiałach polimerowych wpływa pozytywnie zarówno na procesy biorozkładu, jak i na zmianę właściwości mechanicznych. Dlatego też korzystnym wydaje się znalezienie zastosowania kolagenu jako bionapełniacza [8 – 9].

W niniejszej pracy przedstawione są efekty badań wykonanych na biokompozytach polimerowych zawierających zmodyfikowany kolagen. Właściwości zostały także zbadane pod kątem modyfikacji z poli(alkoholem winylowym) oraz żelatyną.

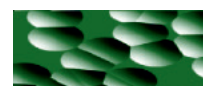
Materiały

- Karboksylowany lateks butadienowo-styrenowy LBSK 5545, zawierający 55% związnego styrenu, Synthos SA;
- Poli(alkohol winylowy) (PAW) o $M_w = 7200$;
- Addukt hydrolizatu kolagenowego, otrzymany w procesie hydrolizy kolagenu odpadowych strużyn skór garbowanych roślinnie. Kolagen pochodził z Kaliskich Zakładów Garbarskich;
- Enzym NUE12 MP, Novo Unhairing Enzyme, z grupy *Proteaz, Novozymes*;
- Żelatyna M = 40000 – 100000 g/mol, POCH;
- Stearyna techniczna, Torimex-Chemicals Ltd. Sp. Z.o.o.;

Metodyka

Hydroliza enzymatyczna i reakcja addycji

W celu wytworzenia filmów lateksowych wykonana została reakcja hydrolizy enzymatycznej odpadowego kolagenu garbowanego roślinnie. Reakcja była 2-etapowa, w etapie pierwszym kolagen rozdrobniono i zalano 0,25 M r-rem NaOH (T = 85 °C; 2,5h), a w drugim został wprowa-



dzony enzym NUE12 MP; ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h). Po wysuszeniu produktu i rozdrobnieniu (młynek kulowy – MM400 produkcji RETSCH GmbH) hydrolizat poddano reakcji addycji ze stearyną techniczną ($T = 60 - 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 h).

Składy kompozycji lateksowych do uzyskania filmów

Do mieszaniny lateksowej zostały wprowadzone następujące komponenty: addukt hydrolizatu enzymatycznego kolagenu, roztwór żelatyny oraz poli(alkohol winylowy), w odpowiednich proporcjach (Tab. 1).

Tab. 1 Składy mieszanek kompozycji lateksowych

Kompozycje	LBSK	PAW	Żelatyna	Addukt kolagenu
LBSK	10 g	-	-	-
LBSK/PAW	7 g	3 g	-	-
LBSK/PAW/Addukt	7 g	3 g	-	1 g
LBSK/Żelatyna	10 g	-	0,17 g	-
LBSK/Żelatyna/Addukt	10 g	-	0,17 g	1 g

Charakterystyka wykonanych badań

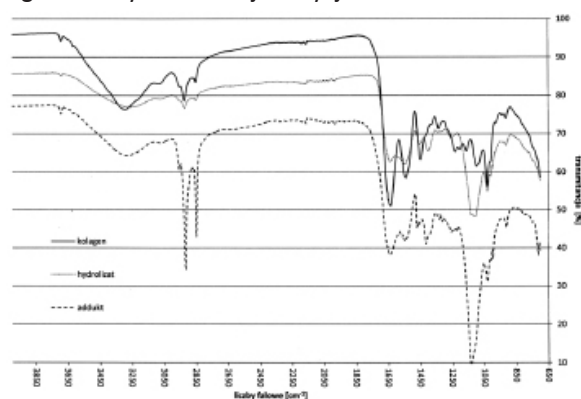
- Pomiar wielkości cząstek wykonany przy pomocy urządzenia Zetasizer Nano S90;
- Wyznaczenie stopnia usieciowania błon lateksowych metodą pęcznienia równowagowego w toluenie i wodzie, zgodnie z normą PN-ISO 1817:2011/Ap1:2002;
- Analiza spektroskopowa w FITR wykonana na urządzeniu Nicolet 6700 FT-IR, firmy Thermo scientific.
- Odporność na przyspieszone starzenie termooksydacyjne wg normy PN-88/C-04207 (PN-821C-04216), w suszarce Binder z obiegiem cyrkulacyjnym powietrza 07-30141. Czas trwania: 7 dni, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- Próby glebowe zostały wykonane wg normy PN-EN ISO 846. Próbkę poddano testom glebowym w komorze klimatycznej MEMMERT typ HPP 10 na okres 30 dni, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, wilgotność względna powietrza WWP = 80 %;
- Pomiar właściwości filmów przed i po starzeniu termooksydacyjnym i biorozkładzie zostały wykonane zgodnie z normą PN-ISO 37:1998, przy pomocy maszyny wytrzymałościowej Zwick model 1435. Zostały wyznaczone parametry: wytrzymałość na rozciąganie w chwili zerwania – TS_b [MPa] i wydłużenie względne przy zerwaniu – E_b [%];
- Badanie zmian barwy po starzeniu termooksydacyjnym i biorozkładzie zostały przeprowadzone wg normy PN-EN ISO 105-J0, Spectrophotometer CM-3600d firmy Konica Minolta.
- Pomiar twardości zostały wykonane wg normy PN-71/C-04238, elektroniczny twardościomierz Shore'a typu A firmy Zwick/Roell, siła nacisku: 12,5 N.

Analiza wyników

A. Charakterystyka adduktu hydrolizatu kolagenu

Średnia wielkość cząstek została zmierzona przy pomocy urządzenia Zetasizer Nano S90, wykorzystującego zjawisko rozpraszania światła. 87% cząstek hydrolizatu mieściło się w zakresie 140 – 220 nm, natomiast 85% cząstek adduktu w zakresie 190 – 460 nm. Nanometryczne wielkości cząstek sugerują możliwość dobrej dyspersji adduku w matrycy lateksowej.

Pomiar widm w FTIR (Rys. 1), daje wgląd na zmiany zachodzące podczas modyfikacji kolagenu, aż do uzyskania adduktu hydrolizatu enzymatycznego kolagenu. W przypadku adduktu, zwiększenie się intensywności pasm pochłaniania dla liczb falowych 3000 – 2800 cm^{-1} , świadczy o pojawieniu się grup hydroksylowych O-H w obecności mostków wodorowych – charakterystycznych dla stearyny. Z kolei zmniejszające się pasmo dla hydrolizatu i adduktu w zakresie 1600–1690 cm^{-1} , odpowiada wiązaniom C=O oraz –NH. Wynika to z przecięcia wiązań peptydowych białka na skutek enzymatycznej reakcji hydrolizy. Wzrost intensywności pasm pochłaniania dla liczb falowych 1150 – 950 cm^{-1} , wynika z obecności grup C=O, prawdopodobnie pochodzących od stearyny wprowadzonej do hydrolizatu kolagenu w wyniku reakcji addycji.



Rys. 1 Widma w FTIR kolagenu, hydrolizatu oraz adduktu hydrolizatu enzymatycznego kolagenu

B. Charakterystyka filmów lateksowych napełnionych adduktem zhydrolizowanego enzymatycznie kolagenu.

Modyfikacja adduktem hydrolizatu kolagenu, wpłynęła na poprawę wytrzymałości na rozciąganie w chwili zerwania TS_b filmów lateksowych. Z danych wynika, że dodatek adduktu uelastycznia strukturę, co wynika ze wzrostu wartości parametru wydłużenia względnego przy zerwaniu (E_b).

Porównując wpływ PAW i żelatyny na właściwości filmów, to ten pierwszy przyczynia się do istotnej poprawy wytrzymałości na rozciąganie TS_b oraz twardości filmów (H), przy jednoczesnym spadku elastyczności. Wpływ żelatyny na właściwości materiałów okazał się być nieznaczny (Tab. 2).

Z pomiarów pęcznienia równowagowego przeprowadzonego w toluenie wynika, że poli(alkohol winylowy) obniża rozpuszczalność filmów w rozpuszczalniku organicznym (Z). Obecność pierścienia aromatycznego we fragmencie styrenowym zwiększa powinowactwo LBSK do toluenu. Natomiast hydrofilowy poli(alkohol winylowy) odporny jest na działanie rozpuszczalników organicznych. Żelatyna z kolei wpływa w niewielkim stopniu na zmniejszenie rozpuszczalności w toluenie. Najwyższym stopniem usieciowania (a.) charakteryzują się filmy o najwyższej wytrzymałości na rozciąganie, co może sugerować lepsze właściwości mechaniczne materiałów zawierających PAW.

Tab. 2 Właściwości mechaniczne, stopień usieciowania i zawartość zolu filmów lateksowych

	LBSK	LBSK/PAW	LBSK/Addukt/ PAW	LBSK/ Żelatyna	LBSK/Addukt/ Żelatyna
TS [MPa]	5	14	10	6	7
E _b [%]	651	233	280	597	611
ε̇	0,19	0,83	0,88	0,21	0,26
Z	9	5	7	7	9
H [ShA]	50	93	95	62	71

α_c – stopień usieciowania, Z – procentowa zawartość zolu; H – twardość wg Shore'a, skala A.

C. Przyspieszone starzenie termooksydacyjne

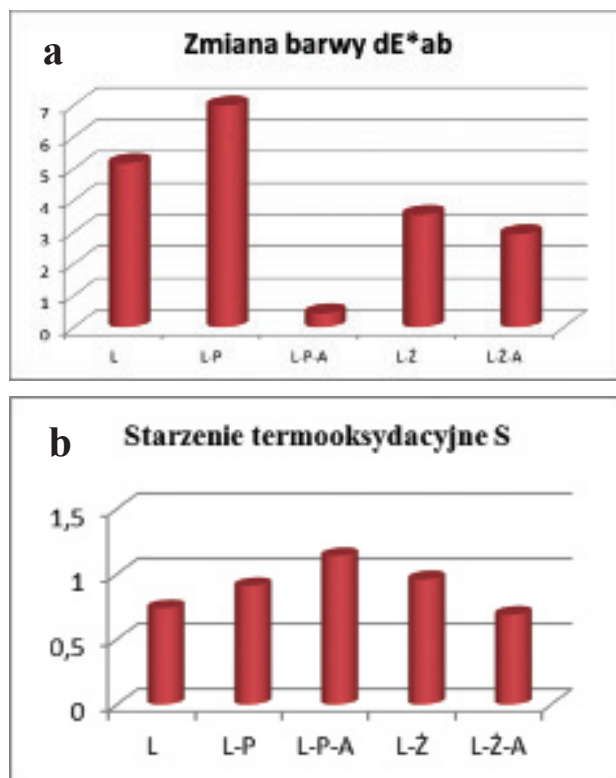
Filmy zostały poddane 7-dniowemu przyspieszonemu starzeniu termooksydacyjnemu w temperaturze 70 °C. Przy pomocy spektrofotometru zostały wyznaczone współczynniki dE*ab (równanie różnicy barw) (Rys. 2a) dla błon po starzeniu; jako wzorce przyjęte zostały próbki przed starzeniem. Mniejszy współczynnik dE*ab sugeruje, że próbki z adduktem będą prawdopodobnie wykazywały większą odporność na działanie promieniowania ultrafioletowego oraz czynników atmosferycznych. PAW jest podatny procesowi utleniania, w którym to grupa hydroksylowa -OH redukuje się do grupy karbonylowej C=O.

Współczynnik starzenia termooksydacyjnego S (Rys. 2b) nie wskazuje jednoznacznie ochronnego wpływu adduktu na filmy. Zadowalający wynik został osiągnięty w przypadku błon lateksowych z adduktem i PAW. Jednakże w zestawieniu z pomiarem spektrofotometrycznym, można przypuszczać, że kolagen będzie zmniejszał podatność filmów na starzenie termooksydacyjne.

D. Badanie podatności filmów lateksowych na biorozkład

Dodatek adduktu enzymatycznie zhydrolizowanego kolagenu znacznie przyczynia się do biorozkładu filmów.

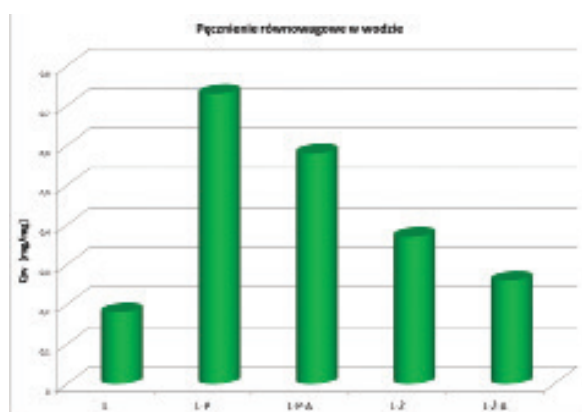
Pęcznienie równowagowe w wodzie Q_w wskazuje na to (Rys. 3), że filmy z poli(alkoholem winylowym), są bardziej podatne na biorozkład niż te, które były zmodyfikowane żelatyną. Wynika to z większej zawartości grup hydrok-



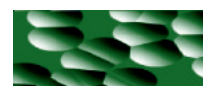
Rys. 2 Wpływ przyspieszonego starzenia termooksydacyjnego na zmianę barwy (a) oraz odporność filmów na przyspieszone starzenie termooksydacyjne wyrażone za pomocą współczynnika S (b). (L – LBSK; P – poli(alkohol winylowy); Ż – żelatyna, A – addukt)

sydowych obecnych w PAW, które to grupy są rozkładalne przez mikroorganizmy. Dodatkowo, PAW charakteryzuje się mniejszymi wielkościami cząsteczek niż żelatyna. W konsekwencji czynniki te powinny powodować szybszą degradację w środowisku naturalnym filmów lateksowych zawierających właśnie PAW.

Dodatek adduktu z kolei przyczynia się do częściowego zahamowania absorpcji rozpuszczalnika, może to wynikać z hydrofobowego charakteru stearyny oraz zwiększonego upakowania składników w filmach.



Rys. 3 Pęcznienie równowagowe w wodzie dla kompozycji lateksowych. (L – LBSK; P – poli(alkohol winylowy); Ż – żelatyna, A – addukt)



Podsumowanie

Zgodnie z oczekiwaniami, zmodyfikowany kolagen przyczynił się pozytywnie do zwiększenia podatności na biorozkład filmów lateksowych. Dodatek adduktu wpływa także na wzrost elastyczności oraz będzie prawdopodobnie stanowił ochronę przed promieniowaniem ultrafioletowym. Ponadto uzyskano dobre wyniki dla kompozycji zawierających poli(alkohol winylowy), którego aplikacja wpływa na polepszenie właściwości mechanicznych błon oraz zwiększenie ich podatności do biorozkładu.

Literatura

- [1] Leja K., Lewandowicz G., 2010, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, Polish Journal of Environment Studies 255-26.
- [2] Tshela Ntumba Y.-H., Przepiorkowska A., Prochoń M., 2014, The Effect of Enzymatic Keratin Hydrolyzate on the Susceptibility of Cellulosic-Elastomeric Material to Biodecomposition, International Journal of Chemical, Nuclear, Metallurgical and Materials Engineering 8(6), 557-561.

[3] Ghanbarzadeh B., Almasi H., Biodegradation – Life of Science, ISBN 978-953-51-1154-2, 2013.

[4] Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. J., 2009, Starch-based completely biodegradable polymer materials, eXPRESS Polymer Letters, 3(6), 366–375.

[5] Dorozhkin S. V., 2011, Biocomposites and hybrid biomaterials based on calcium orthophosphates, Biomater. 1(1), 3-56.

[6] Sionkowska A., Kozłowska J., 2010, Properties and modification of porous 3-D collagen/hydroxyapatite composites, International Journal of Biological Macromolecules, 52, 250–259.

[7] Pei Y., Yang J., Liu P., Xu M., Zhang X., Zhang L., 2013, Fabrication, properties and bioapplications of cellulose/collagen hydrolysate composite films, Carbohydrate Polymers, 92(2).

[8] Langmaier F., Mládek M., Mokrejš P., 2009, Hydrogels of collagen hydrolysate cross-linked with dialdehyde starch, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 98, 807–812.

[9] Langmaier F., Mokrejš P., Kolomaznik K., Mladek M., 2008, Biodegradable packing materials from hydrolysates of collagen waste proteins, Waste Management, 28(3), 549-556.

Justyna Wróbel, Magdalena Długosz-Lisiecka

justwrob@wp.pl, mdlugosz@mitr.p.lodz.pl

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Badanie rozkładu stężeń ^{210}Po i ^{210}Pb w mchach i porostach

Streszczenie:

W ramach badań dokonano analizy rozkładu stężeń dwóch radionuklidów ^{210}Pb i ^{210}Po w wybranych biomarkarach: mchach *Pleurozium schreberi*, *Polytrichum commune* i porostach z gatunku *Hypogymnia physodes*. W mchach aktywności radionuklidów zależą od możliwości akumulacyjnych poszczególnych części morfologicznych biomarkera. Zarówno stężenie ^{210}Pb jak i ^{210}Po wykazują charakterystyczne tendencje, przy czym największe ich zawartości, sięgające nawet wartości 850 Bq/kg zidentyfikowano w chwytниках mchów. Stosunki stężenia $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ wykazują sezonowe zmiany, co wskazuje na różny udział źródeł emisji tych izotopów w okresie letnim i zimowym. W przypadku gatunku porostu największe stężenie ^{210}Po sięgające około 250 Bq/kg zidentyfikowano we fragmentach plechy o największej powierzchni.

Słowa kluczowe: biomonitoring, ^{210}Pb i ^{210}Po w powietrzu, radionuklidy w środowisku

Wstęp:

W powietrzu atmosferycznym występuje cały szereg pierwiastków promieniotwórczych różnego pochodzenia. Dominującą część stanowią izotopy z naturalnych szeregów promieniotwórczych, głównie uranowo-radowego i torowego, które w wyniku działalności przemysłowej ulegają wzbogaceniu [1]. Szczególnie mocno wzbogacane są pierwiastki polonu i ołowiu. Polon ma wiele izotopów promieniotwórczych, spośród których najważniejszym i najtrwalszym jest ^{210}Po o czasie połowicznego zaniku 138,4 dni. ^{210}Po powstaje w powietrzu naturalnie w wyniku rozpadu ^{222}Rn , ale emitowany jest również w wyniku energetycznych procesów spalania i wysokotemperaturowych procesów technologicznych [2]. W wyniku takich procesów polon tworzy lotne związki i szybko kondensuje na drobnych pyłach, które łatwo przedostają się do atmosfery pomimo stosowania wielopoziomowych systemów odpylania [3]. Ponadto polon okazuje się być pierwiastkiem szkodliwym

w dwojaki sposób: jest promieniotwórczy (emiter cząstek α) i toksyczny.

Ołów wykazuje podobne pochodzenie jak polon. Związki tego pierwiastka są truciznami i kumulują się w organizmie. Szczególnie interesującym jest izotop promieniotwórczy ^{210}Pb o czasie połowicznego zaniku 22,3 lata. Emituje on głównie promieniowanie β . Oba izotopy ^{210}Pb i ^{210}Po , choć związane z tymi samymi źródłami pochodzenia, wykazują różne zachowanie w środowisku, w tym również w organizmach roślinnych takich jak mchy, czy porosty [4].

Mchy i porosty jako klasyczne biomonitory wykazują ograniczoną amplitudę ekologiczną. Do pewnych zanieczyszczeń mogą się przystosować, jednak niektóre zmiany w ich środowisku, zbyt drastyczne, powodują często ich śmierć. W zależności od stopnia zanieczyszczenia dany teren zamieszkują wyłącznie te organizmy, których amplituda ekologiczna akceptuje stan skażenia. Mchy i porosty mają zdolność akumulowania różnych związków z powietrza, w tym toksycznych i promieniotwórczych. Analiza radiochemiczna różnych fragmentów organizmów mchów i porostów pozwala określić stężenie pochłoniętych radionuklidów ^{210}Po i ^{210}Pb oraz zbadać ich korelacje [5].

Celem pracy była ocena korelacji ^{210}Pb i ^{210}Po w strukturach morfologicznych mchów i porostu. Biorąc pod uwagę dostępność i różnorodność gatunkową do oceny stężenia tych radionuklidów wybrano mchy *Pleurozium schreberi*, *Polytrichum commune* i porost *Hypogymnia physodes*.



Zdjęcie 1. Wyszuszona próbka *Hypogymnia physodes*
(fot. Justyna Wróbel)

Metodyka badań

W celu przeprowadzenia analiz pobrano około ~10 próbek bioindykatorów, wykonano ich selekcję gatunkową, a następnie poddano analizie radiochemicznej. W ramach badań próbki zostały zebrane na terenach lasów, parków.

Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej, każda próbka została odważona i poddana pomiarowi spektrometrycznemu na zawartość ^{210}Pb , a następnie ^{210}Po .

Metodyka oznaczania ^{210}Pb :

Mchy *Pleurozium schreberi*, *Polytrichum commune* zostały podzielone na 3 części tj. chwytniki, łodygi i listki, a następnie odważone po ok. 2g. Plecha porostu *Hypogymnia physodes* została podzielona na dwie części tj. część dużą i małą. Wyselekcjonowany materiał został sprasowany do postaci cienkich krążków o średnicy ok. 5cm i wysokości 2mm. Tak przygotowana próbka została poddana analizie na spektrometrze promieniowania γ w trybie antykoincydencji w czasie 80 000 sec. Przyjęty czas pomiarowy zapewniał błąd pomiarowy poniżej 10%.

Zastosowany spektrometr promieniowania γ z detektorem HPGe sprzężony z aktywną osłoną antykoincydencyjną zapewnił dobrą jakość pomiarową ^{210}Pb , dzięki nawet 10-krotnemu obniżeniu tła. Uruchomienie aktywnej osłony jest szczególnie istotne dla oznaczeń niskich aktywności w małych próbkach.

Metodyka oznaczania ^{210}Po :

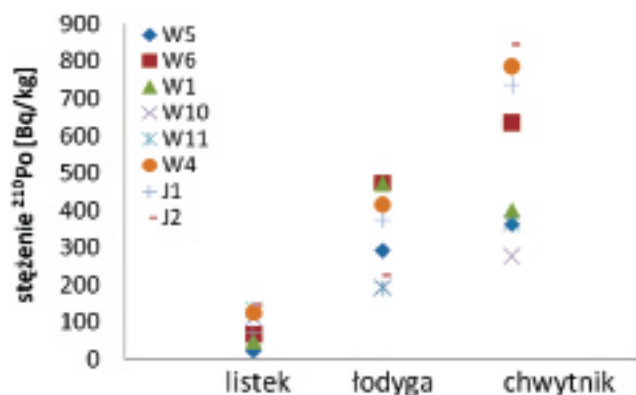
Po zakończonym pomiarze na spektrometrze promieniowania gamma próbka została umieszczana w zlewce i zalewana 5 ml stężonego kwasu HCl oraz 3ml stężonego kwasu HNO₃. Po odparowaniu pozostałość zalewano 100 ml 1M HCl. Do wydzielenia ^{210}Po wykorzystano jego zdolność do osadzania się na metalach szlachetnych. W obecności srebra i w temperaturze 70°C następuje spontaniczna depozycja polonu. W naczyniu umieszcza się również wewnętrzny materiał referencyjny ^{208}Po dla oceny wydajności depozycji. Pomiar spektrometrią promieniowania α izotopu ^{210}Po obejmuje zwykle 80 000 sec. Względny błąd pomiarowy w tych analizach był w zakresie od 4-6%.

Wyniki:

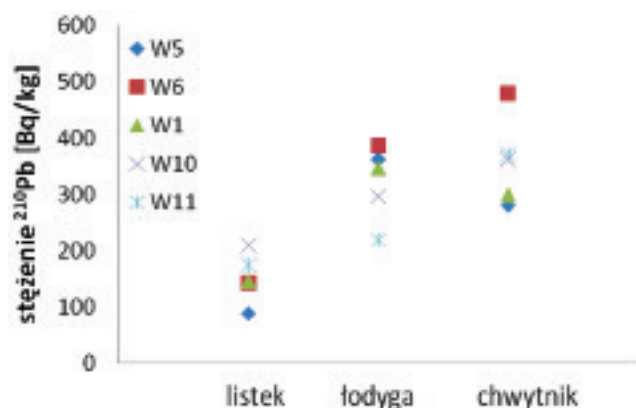
Dotąd przeanalizowano osiem próbek mchów z zachowaniem podziału na 3 części oraz dwie próbki porostów. Wstępne badania pozwalają zauważyć pewne prawidłowości:

- typowy rozkład stężeń aktywności zarówno ^{210}Po i ^{210}Pb zależny od części morfologicznej biomarkera (Rysunek 1 i 2),
- stosunek ^{210}Po do ^{210}Pb zależny od udziału źródeł emisji tych radionuklidów (Tabela 1),
- różny poziom stężeń ^{210}Po zależny od powierzchni plechy porostu (Tabela 2).





Rysunek 1. Zmiana stężenia ^{210}Po , A_{Po} w listkach, łodydze i chwytlikach mchów



Rysunek 2. Zmiana stężenia ^{210}Pb , A_{Pb} w listkach, łodydze i chwytlikach mchów

Zarówno stężenie ^{210}Po , A_{Po} jak i ^{210}Pb , A_{Pb} wykazuje ciekawą tendencję rozkładu w poszczególnych fragmentach morfologicznych badanych mchów (Rysunek 1 i 2). Wszystkie próbki zostały pobrane w jednej lokalizacji, w różnych porach roku, co pozwoliło na ocenę sezonowych zmian tych stężeń.

Tabela 1. Stosunek stężenia ^{210}Po i ^{210}Pb , $A_{\text{Po}}/A_{\text{Pb}}$ w pięciu próbkach mchów.

Część morfologiczna	$A_{\text{Po}}/A_{\text{Pb}}$				
	W5	W6	W1	W10	W11
listki	0,256	0,466	0,325	0,532	0,762
łodygi	0,805	1,220	1,359	0,658	0,869
chwytniki	1,291	1,319	1,335	0,768	0,980

Próbki W5, W6 i W1 zostały pobrane w okresie letnim, podczas gdy próbki W10 i W11, w okresie zimy. Zmiany sezonowe stężeń znalazły swoje odzwierciedlenie w charak-

terystycznej zmianie stosunków. W sezonie letnim średnio około 30% ^{210}Po względem ^{210}Pb zdeponowany jest w listkach, natomiast w okresie zimowym udział ^{210}Po podwaja się. Dla odmiany w chwytlikach w okresie lata obserwuje się średnio 30% nadwyżkę aktywności ^{210}Po względem ^{210}Pb . Zimą ta tendencja redukuje się. Zaobserwowane zmiany związane są z udziałem różnych źródeł emisji obu izotopów oraz dodatkowo transportem składników w obrębie rośliny.

Najlepsze możliwości akumulacyjne metali wykazują chwytniki, podczas gdy to listki odpowiadają za pobór składników odżywczych. W przypadku porostów najefektywniejsze pozyskiwanie składników wykazują duże fragmenty plechy (Tabela 2).

Tabela 2. Stężenie A_{Po} w porostach we fragmentach plechy o dużej i małej powierzchni

Wielkość plechy	A_{Po}	
	L10	L12
mała	120,6	167,8
duża	202,9	243,9

Podsumowanie:

Poszczególne fragmenty mchów i porostów wykazują różną zdolność akumulowania pierwiastków pobieranych z atmosfery. Na podstawie przeprowadzonych analiz można wnioskować, iż rozkład stężeń w sposób istotny zmienia się wraz ze zmianą sezonowych udziałów źródeł emisji oraz transportem składników mineralnych w obrębie rośliny.

Literatura:

[1] Uğur A., Özden B., Saç M. M., Yener G., Altınbaş Ü., Kurucu Y., Bolca M., 2004, Lichens and mosses for correlation between trace elements and ^{210}Po in the areas near coal-fired power plant at Yatağan, Turkey, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 259(1), 87–92.

[2] Mora J. C., Roblesa B., Corbacho J. A., Gascó C., Gázquez M. J., 2011, Modelling the behaviour of ^{210}Po in high temperature processes, Journal of Environmental Radioactivity, 102, 520-526.

[3] Emel Sert, Aysun Uğur, Banu Özden, Müslim Murat Saç, Berkay Camgöz, 2011, Biomonitoring of ^{210}Po and ^{210}Pb using lichens and mosses around coal-fired power plants in Western Turkey, Journal of Environmental Radioactivity, 102, 535-542.

[4] Murray Matthews K., Kimb Ch., Martin P., 2007, Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology, Applied Radiation and Isotopes, 65, 267-279.

[5] Bargagli R., Monaci F., Borghini F. Bravi F., Agnarelli C., 1995, Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on Hypnum cupressiforme and Parmelia caperata in a former mining district in Italy, Environmental pollution, 89, 169-175.



ERASMUS – pomysł na Europę

dr inż. Anna Gajda

Luty na Wydziale Chemicznym to jak co roku gorący okres – wiadomo sesja. Ale dla kilkunastu studentów naszego Wydziału to również czas podjęcia trudnej decyzji: jechać czy nie? A jeżeli tak, to gdzie? Luty bowiem to również czas rozpoczęcia rekrutacji na wyjazdy zagraniczne „sponsorowane” przez Unię Europejską w ramach programu ERASMUS+.

Studenci Wydziału Chemicznego chcący skorzystać z możliwości studiowania za granicą są w komfortowej sytuacji. Ze względu na szeroką współpracę międzynarodową, mamy do zaoferowania bogatą listę partnerskich uczelni – naprawdę jest z czego wybierać! A co więcej, nie tylko prymusi mogą skorzystać ze stypendium ERASMUSA. Również studenci z nieco niższymi notami z powodzeniem biorą udział w rekrutacji – pod jednym wszak warunkiem- muszą wykazać się znajomością języka obcego na poziomie co najmniej B2.

Śmiazków chcących posmakować życia i studiowania za granicą z roku na rok przybywa. W ubiegłym roku akademickim z możliwości studiowania i praktykowania poza granicami Polski skorzystało 26 studentów Wydziału Chemicznego. W tym roku liczymy na więcej, gdyż coraz większa konku-

rencja na rynku pracy, presja aby wykazywać się dodatkowymi osiągnięciami już na samym starcie kariery zawodowej są dobrą motywacją do podjęcia studiów lub praktyk zagranicznych. Dla przyszłego pracodawcy jest to bowiem sygnał, że kandydat na pracownika jest obeznany z wielonarodowym środowiskiem, biegle posługuje się językiem obcym, potrafi szybko dostosować się do zmieniających się warunków, pracować w międzynarodowym zespole. Wymienione kompetencje należą do tzw. kompetencji miękkich i są wysoko cenione przez pracodawców. Nie można także zapomnieć, że wizyta za granicą to również niesamowita przyгода – możliwość zwiedzenia, nawiązania nowych znajomości, nierzadko przyjaźni. Wielu byłych Erasmusów podkreśla, że okres spędzony za granicą był ich najważniejszym doświadczeniem życiowym. Tak silnym, że coraz częściej pojawiają się określenia „pokolenie Erasmus” czy „efekt Erasmus”.

Patrząc z perspektywy nauczyciela akademickiego, mogę potwierdzić, że Erasmusi wracają do kraju odmienieni. Po przyjeździe są pewniejsi siebie, dojrzałsi, bardziej samodzielni, z ambitnymi planami na przyszłość. Może zwyczajnie uwierzyli, że jak się chce to można wszystko?...



Ścieżki edukacyjne na Wydziale Chemicznym

dr inż. Agnieszka Mrozek



Ścieżka edukacyjna – 2013 r. (fot. J. Szabela)

Wydział Chemiczny od roku 2008 realizuje unikatowe na skalę kraju przedsięwzięcie pod nazwą „Ścieżka edukacyjna”. Impreza ma charakter popularno-naukowy i adresowana jest do osób dorosłych, młodzieży i dzieci. W szczególności, ścieżka edukacyjna skierowana jest do grup zorganizowanych ze szkół ponadpodstawowych oraz nauczycieli przedmiotów ścisłych. Co roku wybierany jest jeden temat przewodni (rok 2008-2009 „Kamienie milowe w rozwoju chemii”, 2010 „Jak raczkowała chemia przez świat antyczny”, 2011 „Chemia w bajkach”, 2012 „Chemiczny spadek po epoce dinozaurów”, 2013 „Śladami odkryć polskich chemików” oraz 2014 „Pierwiastki, które zmieniły świat”), a następnie aranżowane są stoiska, gdzie w często bardzo egzotycznej i bajkowej scenerii pracownicy wydziału wspólnie ze studentami prezentują gościom wybrane tematy. Każda z kolejnych edycji „Ścieżki edukacyjnej” cieszyła się ogromną popularnością, przyciągając corocznie około 2000 gości w ciągu trzech dni imprezy.

Tematyka realizowanych prezentacji jest dość szeroka, głównym celem ścieżek jest przekazywanie wiedzy o znaczeniu chemii w rozwoju ludzkości i jej roli w życiu codziennym. I tak przykładowo, w trakcie „Ścieżki edukacyjnej 2013” pt. „Śladami odkryć polskich chemików” młodzież mogła dowiedzieć się o historycznych postaciach związanych z polską chemią, zarazem przekonując się, jak ważna dla rozwoju społeczeństwa jest edukacja techniczna. Celem imprezy było również przełamywanie stereotypu trudnych i nudnych studiów technicznych oraz wskazanie, że rozwijają one w znacznym stopniu kreatywność, umiejętność pracy w zespole, umiejętność przyjmowania na siebie różnych ról. Dla rodziców, opiekunów, nauczycieli i osób zwiedzających indywidualnie, impreza była także źródłem wiedzy o znaczeniu chemii w rozwoju cywilizacyjnym i potrzebie działań innowacyjnych, jak również była to okazja do pokazania Łodzi jako miasta akademickiego, przyjaznego dla inicjatyw studentów i pracowników wybijających się ponad przeciętność, promującego samodzielne myślenie i podejmowanie działań łączących różne obszary nauki i tech-

niki. W tej edycji imprezy popularyzowano dokonania wielkich polskich chemików. Spójna tematycznie ścieżka składała się z 9 stoisk, symulujących pracownie następujących wybitnych chemików polskich lub polskiego pochodzenia: Michała Sędziwoja, Jędrzeja Śniadeckiego, Ignacego Łukasiewicza, Karola Olszewskiego, Zygmunta Wróblewskiego, Marii Skłodowskiej-Curie, Alicji Dorabalskiej, Ignacego Mościckiego, Jakuba Natansona, Stanisława Kiełbasińskiego, Harolda Kroto. Dekoracje przygotowane przez studentów wydziału odtwarzały w miarę możliwości oryginalne pracownie. W każdej pracowni studenci oraz pracownicy wydziału w strojach „z epoki” prezentowali osiągnięcia danej postaci oraz obszar chemii, z którym była związana. Zwiedzający, przechodząc od stoiska do stoiska, słuchali objaśnień i obserwowali doświadczenia chemiczne przeprowadzane na żywo, otrzymywali również broszurkę poświęconą każdej z postaci prezentowanej na stoisku. Rok 2013 został ustanowiony przez Sejm Rzeczypospolitej Polskiej rokiem Jana Czochralskiego i w związku z tym osobna prezentacja w postaci posteru dotyczyła osiągnięć tego uczonego. Wyjątkową atrakcją „Ścieżki edukacyjnej 2013” były eksponaty wypożyczone Wydziałowi przez Muzeum Marii Skłodowskiej-Curie w Warszawie. Zaprezentowana została wystawa planszowa poświęcona życiu i pracy Marii Skłodowskiej-Curie oraz autentyczny sprzęt laboratoryjny należący do uczoney. Stanowiło to wyjątkowe wydarzenie dla miasta, gdyż przedmioty te zostały pokazane w Łodzi po raz pierwszy. Przejście całej ścieżki zajmowało około jednej godziny, pod koniec zwiedzania uczniowie i goście otrzymywali upominki i materiały promocyjne Wydziału Chemicznego PŁ. Gośćmi imprezy w roku 2013 było ponad 1500 osób, spośród których większość stanowiły grupy zorganizowane ze szkół podstawowych i ponadpodstawowych województwa łódzkiego. Nie zabrakło również najmłodszych odbiorców z łódzkiego Uniwersytetu Dziecięcego oraz wielu gości indywidualnych, przybywających na imprezę „XIII Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki”. Naszymi gośćmi byli również zaproszeni dziekanowie łódzkich uczelni i przedstawiciele przemysłu. ●



Ścieżka edukacyjna – 2013 r. (fot. J. Szabela)



1945

fol. J. Szabela



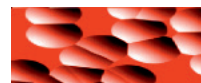
2015



I Konferencja

„Chemia: NAUKA – PRZEMYSŁ – DYDAKTYKA”

Wydział Chemiczny rozpoczął działalność naukową i dydaktyczną 70 lat temu, 24 maja 1945 roku. Od tego czasu nasze mury opuściło wielu uznanych w kręgach naukowych oraz biznesowych chemików i technologów. Dla uczczenia rocznicy powołania Wydziału, w dniu 24 kwietnia 2015 roku odbędzie się uroczyste posiedzenia Rady Wydziału połączone z odsłonięciem tablicy upamiętniającej postać Profesora Stanisława Kiełbasińskiego. Rocznicowy dzień zakończy I Konferencja: „Chemia: NAUKA - PRZEMYSŁ – DYDAKTYKA”, poświęcona współpracy z przemysłem. Celem spotkania jest nie tylko wzmocnienie dobrych relacji pracowników i studentów z przedstawicielami przemysłu chemicznego i branż pokrewnych, ale również zaprezentowanie potencjału badawczego jednostek Wydziału. Studenci i doktoranci zapoznają się z możliwościami zatrudnienia w przemyśle oraz z wymaganiami stawianymi przez przyszłych pracodawców. Zaproszeni prelegenci to przede wszystkim nasi absolwenci, którzy pracują lub zarządzają firmami produkującymi, konfekcjonującymi lub sprzedającymi produkty chemiczne w Polsce i na całym świecie. Podzielą się z nami swoim doświadczeniem zawodowym i zachęcą do jeszcze bliższej współpracy, a naszym młodszym kolegom wskażą możliwości zaplanowania i zrealizowania kariery zawodowej.



Katedra Fizyki Molekularnej

zaprasza

pracowników, doktorantów i studentów
naszego Wydziału

do uczestnictwa w konferencji

PoWieFoNa

Konferencja ta jest dość dobrze znaną w Polsce imprezą naukową i zlecenie naszej Katedrze jej organizacji przez komitet organizacyjny jest dużym wyróżnieniem. Spodziewamy się udziału ok. 40-50 naukowców z czołowych ośrodków naukowych z kraju. Materiały konferencyjne (dwustronicowe streszczenia) chcielibyśmy wydrukować w specjalnym numerze *Zeszytów Naukowych PŁ*. Powyższe fakty świadczą, że ta impreza naukowa może się przyczynić do promocji naszego Wydziału w środowiskach naukowych w kraju. Tematyka konferencji obejmuje szeroko rozumianą Nanotechnologię, co pokrywa się z działalnością naukową wielu pracowników Wydziału oraz z tematyką kierunku Nanotechnologia. Planujemy udział studentów i doktorantów zarówno jako uczestników, jak i organizatorów tego wydarzenia.

Tradycją konferencji **PoWieFoNa** jest utrzymywanie opłat na możliwie niskim poziomie, aby umożliwić w niej udział młodym naukowcom i doktorantom. Aby spełnić ten warunek, wszystkie prace organizacyjne zostaną wykonywane przez pracowników i doktorantów naszej Katedry oraz współpracujących z nami pracowników innych jednostek organizacyjnych naszego Wydziału (zapraszamy do współpracy). Wobec powyższego planowana przez nas opłata konferencyjna została oszacowana na poziomie około 600 zł.

Konferencja organizowana będzie w Ośrodku Wypoczynkowym P.Ł. w Konopnicy w dniach 22-25 czerwca 2015 roku. Kontakt piotr.polanowski@p.lodz.pl z dopiskiem powiefona.



2-4.09.2015 Łódź

XXIII Ogólnopolska
Konferencja Metodyczna

„Ochrona Środowiska
na Studiach Przyrodniczych”

W dniach od 2 do 4 września 2015 roku

na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej
we współpracy z Wydziałem Biologii i Ochrony Środowiska
Uniwersytetu Łódzkiego odbędzie się

XXIII Ogólnopolska Konferencja Metodyczna

„Ochrona Środowiska na Studiach Przyrodniczych”.

Konferencja ta organizowana jest corocznie przez inny ośrodek akademicki
prowadzący studia na kierunku „Ochrona środowiska”.

Będzie ona okazją do wymiany poglądów przedstawicieli różnych ośrodków naukowych, związanych z edukacją w zakresie ochrony środowiska.

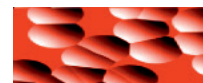
„Ochrona środowiska” jest interdyscyplinarnym kierunkiem studiów, prowadzonym na uczelniach przyrodniczych, technicznych, pedagogicznych i na uniwersytetach. W procesie dydaktycznym poruszane są problemy przyrodnicze, inżynierskie, prawne i etyczne.

Studia z zakresu „Ochrony środowiska” są prowadzone na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej od 1996 i od początku cieszyły się znacznym zainteresowaniem studentów. Wydział specjalizuje się w zagadnieniach związanych z analityką i monitoringiem środowiska, gospodarką odpadami, zaawansowanymi technologiami ochrony środowiska oraz technologiami oczyszczania ścieków i przeróbki osadów ściekowych.

Oprócz wykładów i dyskusji, które będą miały miejsce w dniu 3 września w I Domu Studenta PŁ, zgodnie ze zwyczajem, uczestnicy Konferencji wezmą udział w zajęciach terenowych. W dniu 2 września będą one dotyczyły problemów środowiskowych miasta Łodzi, natomiast w dniu 4 września uczestnicy Konferencji zapoznają się z ochroną środowiska zespołu obiektów należących do PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. w Bełchatowie.

Organizatorem Konferencji jest Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej.

Szczegółowych informacji udziela: dr inż. Jacek Krystek;
tel. 426313113, jacek.krystek@p.lodz.pl



**INSTYTUT CHEMII OGÓLNEJ
I EKOLOGICZNEJ POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ,
ZAKŁAD HIGIENY ŚRODOWISKA NARODOWEGO INSTYTUTU ZDRO-
WIA PUBLICZNEGO PAŃSTWOWEGO ZAKŁADU HIGIENY oraz SPEC-
TROLAB i ANCHEM – przedstawiciele FIRMY THERMO SCIENTIFIC**

mają przyjemność zaprosić
do wzięcia udziału

w XX KONFERENCJI „ZASTOSOWANIE METOD AAS, ICP-OES I ICP-MS
W ANALIZIE ŚRODOWISKOWEJ”,
która odbędzie się w dniach 4-6.11. 2015 r.
w Politechnice Łódzkiej.

xx Konferencja „Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej” jest kontynuacją formuły spotkań, podczas których spotykają się chemicy analitycy stosujący w swoich badaniach m.in. metody atomowej spektrometrii – atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją w piecu grafitowym i płomieniu (GF-AAS/F-AAS), spektrometrię emisyjną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) i spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Konferencja jest dedykowana analitykom z ośrodków akademickich, instytutów naukowo-badawczych, zakładów wodociągowych, stacji sanitarno-epidemiologicznych oraz inspektoratów ochrony środowiska, jak również z ośrodków związanych z przemysłem.

Podczas konferencji omówione będą istotne zagadnienia związane z wykorzystaniem różnych metod spektroskopowych w analizie środowiskowej, medycznej oraz kryminalistyce. Wygłoszone będą wykłady dotyczące aplikacji naukowych związanych z wykorzystaniem tego typu technik analitycznych oraz przedstawione zostaną perspektywy rozwoju tych metod oraz technik sprzężonych (łączonych). Uwzględnione zostaną zagadnienia związane z przygotowaniem próbek, mineralizacją mikrofalową, kontrolą jakości wyników analitycznych, metrologią oraz najnowszymi konstrukcjami aparatury.

Konferencja odbędzie się w sali kinowej Politechniki Łódzkiej.

Kontakt: malgorzata.szynkowska@p.lodz.pl ●

Kierunki studiów na Wydziale Chemicznym PŁ

Studia I stopnia – inżynierskie

Kierunek: Chemia

Specjalność:

- Analiza chemiczna w kontroli jakości i ochronie środowiska
- Chemia biologiczna
- Chemia i fizyka polimerów
- Synteza organiczna

Kierunek: Chemia budowlana

Kierunek: Inżynieria materiałowa

Specjalność:

- Materiały polimerowe

Kierunek: Nanotechnologia

Specjalność:

- Nanomateriały funkcjonalne
- Polimerowe materiały inżynierskie

Kierunek: Ochrona środowiska

Specjalność:

- Analityka środowiska
- Ekologiczne źródła energii

Kierunek: Technologia chemiczna

Specjalność:

- Inżynieria biomateriałowa i radiacyjna
- Technologia barwników i chemii gospodarczej
- Technologia chemiczna nieorganiczna
- Technologia chemiczna organiczna
- Technologia polimerów

Studia II stopnia – magisterskie

Kierunek: Chemia

Specjalność:

- Chemia analityczna i strukturalna
- Chemia i fizyka polimerów
- Chemia medyczna
- Nowoczesna synteza i analiza organiczna
- Techniki fizykochemiczne i obliczeniowe w chemii, biologii i medycynie

Kierunek: Chemia budowlana

Kierunek: Inżynieria materiałowa

Specjalność:

- Materiały polimerowe

Kierunek: Nanotechnologia

Kierunek: Ochrona środowiska

Specjalność:

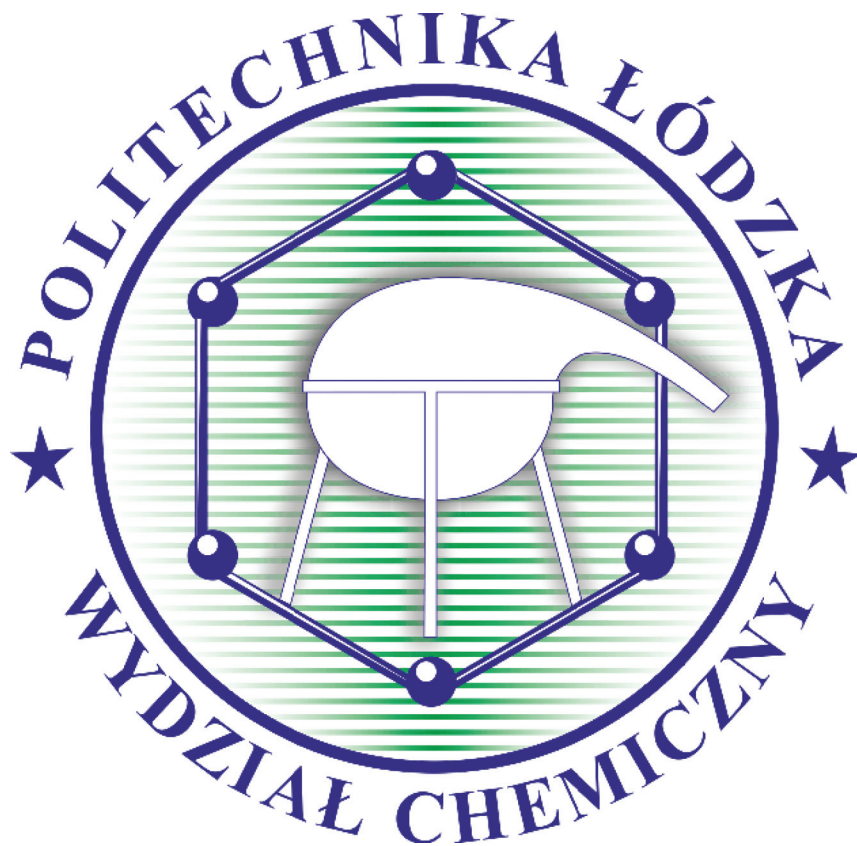
- Metody fotochemiczne i radiacyjne w ochronie środowiska
- Technologie oczyszczania ścieków i uzdatniania wody
- Zarządzanie i monitoring środowiska

Kierunek: Technologia chemiczna

Specjalność:

- Inżynieria biomedyczna i radiacyjna
- Kataliza przemysłowa
- Technologia barwników, środków pomocniczych i chemii gospodarczej
- Technologia leków i środków ochrony roślin
- Technologia polimerów

Kierunek: Chemia i inżynieria materiałów specjalnego przeznaczenia



www.chemia.p.lodz.pl

 www.facebook.com/Wydzial.Chemiczny

