

# *Eliksir*

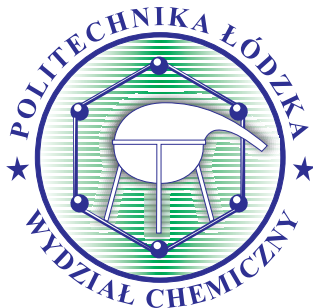
ISSN 2449-5476

*czasopismo naukowo-dydaktyczne Wydziału Chemicznego PŁ*



*2/2015*





## Drodzy Czytelnicy,

po półrocznej przerwie ponownie spotykamy się na łamach „Eliksiru”, w którym kolejni młodzi Autorzy prezentują swoje zainteresowania naukowe. Tym razem „na topie” są synteza oraz badania nowych substancji i materiałów o znaczeniu farmakologicznym i technicznym. Zamieszczamy też relacje z tegorocznych konferencji, których organizatorem był nasz Wydział. W bieżącym numerze członkowie Studenckiego Koła „Trotyl” działającego na Wydziale Chemicznym zachęcają do studiowania chemii. Czy robią to przekonująco? Naszym zdaniem – tak. Zbliżają się ku końcowi obchody 70-lecia powstania Politechniki Łódzkiej, a my kontynuujemy opowieść o historii naszego Wydziału. W bieżącym numerze szczególnie polecamy wspomnienia Prof. dr hab. Henryka Bema o organizatorce i pierwszym dziekanie Wydziału Chemicznego – prof. Alicji Dorabalskiej. W tym jubileuszowym dla Uczelni roku nie zapominamy o smutnej rocznicy. Mija właśnie czterdzieści lat od kiedy Pani Profesor nie ma wśród Jej ukochanych uczniów. Nadchodzi okres świąteczny, czas radości, ale i skłaniający do refleksji. Życzymy wszystkim studentom naszego Wydziału, aby spotkali na swojej drodze życzliwych nauczycieli o takim autorytecie, jakim cieszyła się prof. Alicja Dorabalska. Naszym Kolegom życzymy natomiast, żeby po latach byli wspominani przez swoich uczniów z taką sympatią i szacunkiem, z jaką o Swojej Nauczycielce wyraża się Autor wspomnień.

**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 Ułański, 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 Jacek Szabela

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 2/2015

Wszystkie artykuły zostały zrecenzowane przez promotorów/opiekunów prac



# Spis treści:

## HISTORIA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO ..... 5

## ARTYKUŁY ..... 9

- Kontrola aktywności katalizatora o nośniku z węgliku krzemu ..... 9
- Przegląd metod recyklingu opon ..... 12
- Renesans peptydów a nowe cele terapeutyczne ..... 15
- Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi  
oraz działania prewencyjne ..... 22
- Cukrzyca – choroba cywilizacyjna XXI wieku. Opatrunki polimerowe w leczeniu .....  
zespołu stopy cukrzycowej ..... 28
- Niestereidowe leki przeciwzapalne – dawniej i dziś ..... 31
- Czy warto stosować biopolimery i ich modyfikację? ..... 34
- Zastosowanie i synteza materiałów zeolitowych ..... 36
- Samooczyszczające się powierzchnie ..... 40
- Lantanowce – trzecia waluta świata ..... 44

## KOŁO NAUKOWE ..... 47

## KONFERENCJE ..... 49

## REKLAMA ..... 54



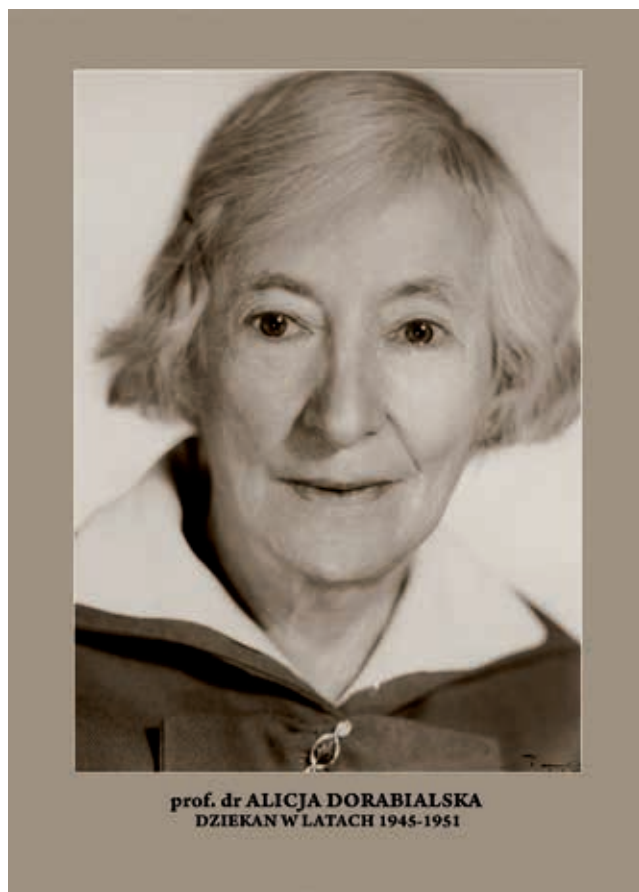


# Prof. Alicja Dorabialska

## 1897-1975

„Pozostawię Wam w testamencie  
płomień mojego optymizmu”...

*prof. dr hab. inż. Henryk Bem*



W dniu 7 sierpnia br. minęła 40 rocznica śmierci prof. Alicji Dorabialskiej współzałożycielki Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej i w zasadzie pierwszego dziekana naszego wydziału. Cztery dekady jakie upłynęły od Jej śmierci sprawiły, że tylko najstarsi członkowie obecnej Rady Wydziału mieli okazję poznać wyjątkowy urok, jaki wokół siebie roztaczała Pani Profesor. Wykładała trudny dla studentów przedmiot, jakim jest chemia fizyczna pięknym, melodyjnym językiem z nienaganną dykcją, bo podobno

w młodości marzyła o karierze solistki operowej. Jednak od tej oprawy artystycznej Jej wykładów ważniejsze były treści pozbawione nadmiaru wzorów matematycznych, co uwielbiają współcześni wykładowcy tego przedmiotu, za to pełne implikacji humanistycznych, które przekazywała słuchaczom. Bo całym swoim życiem poświęconym nauce i studentom dała nam niedościgniony wzór naukowca-humanisty mimo, że od początku Jej zainteresowania skupiały się na naukach ścisłych i wyższe wykształcenie rozpoczęła w październiku 1914 r. od Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Towarzystwa Kursów Naukowych w Warszawie.

Była to wprawdzie nieformalna wyższa uczelnia pod zaborem rosyjskim z językiem wykładowym polskim, ale wykładali w niej wybitni i zasłużeni dla polskiej nauki profesorowie tacy jak Marian Grotowski, Józef Boguski (brat cioteczny Marii Skłodowskiej – Curie), Ludwik Szperl i Tadeusz Miłobędzki. Gdy losy wojny skierowały Jej rodzinę do Moskwy, tam kontynuowała studia na Wydziale Fizyko-Matematycznym Wyższych Żeńskich Kursów, bo uniwersytety były wówczas w tej części Europy niedostępne dla kobiet, o czym wcześniej boleśnie przekonała się Jej późniejsza wielka nauczycielka Maria Skłodowska-Curie. Tamże, na zebraniu Komitetu Polskiej Młodzieży Akademickiej w Moskwie poznała wybitnego termochemika dr Wojciecha Świętosławskiego. Spotkanie to jak sama napisała „*było spotkaniem na dziesiątki lat wspólnej pracy i wspólnego myślenia*”. Tę wspólną pracę rozpoczęła 1 sierpnia 1918 r. jako asystentka prof. Świętosławskiego w Zakładzie Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej.

Niewątpliwie osobowość prof. Świętosławskiego i twórcza oraz przyjazna atmosfera pracy w tym zespole zwanym przez asystentów „Zakodem św. Wojciecha” ukształtowała Jej osobowość naukową i życzliwy stosunek do studiującej



młodzieży. Jednym z największych osiągnięć naukowych prof. Dorabalskiej była wspólna z prof. Świętosławskim idea i konstrukcja kalorymetru adiabatycznego, pozwalającego na pomiary niewielkich efektów cieplnych przemian fazowych i reakcji chemicznych. Tak więc prof. Świętosławski mógł podczas wizyty Marii Skłodowskiej-Curie z okazji położenia kamienia węgielnego pod budowę Instytutu Radowego w Warszawie w 1925 r., zaproponować już wtedy dr Dorabalską jako stypendystkę w laboratorium Marii Curie w Paryżu, co wielka uczona natychmiast zaakceptowała.

Dwa semestralne pobyty Pani Profesor w laboratorium paryskim (drugi w 1929 r. już po habilitacji) wytworzyły u niej niestychanie mocną emocjonalnie więź, przywiązanie i adorację osoby i osiągnięć Marii Skłodowskiej-Curie. Pamiętam jej wręcz alergiczne reakcje na wszelkie próby jakiegokolwiek podważenia osiągnięć naszej noblistki. *"Przecież to Maria, a nie Becquerel wpadła na pomysł, aby zbadać promieniowanie z starych preparatów uranowych z muzeum mineralogicznego. To ona stwierdziła, że niektóre preparaty wykazują silniejsze promieniowanie niż czysty uran. To ona samodzielnie wysunęła koncepcję, że muszą tam być inne promieniotwórcze pierwiastki. To ona w oparciu o doświadczenia zdobyte podczas zajęć w Towarzystwie Kursów Naukowych przeprowadziła własnoręcznie rozdział blendy smolistej na frakcje zawierające polon i rad"*. I nie sposób było nie zgodzić się z Jej argumentacją.

Seria publikacji wyników badań w Paryżu rozstrzygnęła o wygraniu przez Nią konkursu na stanowisko profesora Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej. Z powodu niewłaściwej wówczas płci i nieodpowiednich poglądów (Pani Profesor podpisała słynny tzw. „Protest Brzeski”) profesurę we Lwowie odwlekano przez dwa lata. Sprawę rozstrzygnęła pozytywna decyzja marszałka Piłsudskiego: I tak została pierwszą kobietą profesorem politechniki w Polsce! Jak wspominał ojciec prof. Ewy Hawlickiej, na Jej pierwszy wykład we Lwowie przyszyły tłumy studentów, aby zobaczyć i posłuchać, co powie pierwsza profesor kobieta na politechnice. Ale usłyszeli tylko Jej niepowtarzalny głos, bo była ledwie widoczna za wysokim stołem – katedrą w auli tej uczelni. We Lwowie szybko swoją postawą zdobyła sympatię środowiska, przede wszystkim wybitnych profesorów: Bartła i Piłata. Kontynuowała tam badania promieniotwórczości metodą termochemiczną i radiometryczną. Badania te zmierzały do poszukiwania nowych długo żyjących radionuklidów naturalnych. I zgodnie z życzeniem, które usłyszała od konduktora podczas pierwszej jazdy tramwajem w tym mieście, pokochała Lwów. Bo, jak śpiewali Szczepcio i Tońcio na radiowej lwowskiej fali, „czy

mogło być na świecie miasto miłsze od przedwojennego Lwowa” Jednak w tym czarownym Lwowie spotkała się także z haniebnymi nacjonalistycznymi i rasistowskimi ekscesami części młodzieży akademickiej. Pani Profesor była tam kuratorem Związku Polskiej Młodzieży Demokratycznej, ale była zrozpaczona i bezsilna wobec fali nienawiści i antysemityzmu zatruwającej życie akademickie w 1939 roku, zresztą nie tylko tam.

Po zajęciu Lwowa przez Sowieców skorzystała z pierwszej możliwości powrotu do ukochanej, choć okupowanej przez innego najeźdźcę – Niemców, Warszawy. Dzięki tej decyzji uniknęła losu zamordowanych kolegów, profesorów lwowskich, po zajęciu Lwowa przez Niemców latem 1941 roku.

Okupację profesor Dorabalska przeżyła w Warszawie. Wykładała na tajnych kompletach akademickich razem z innymi wybitnymi polskimi chemikami. Ciężko przeżyła bohaterską śmierć Tadeusza Zawadzkiego „Zośki”, syna zaprzyjaźnionego z nią prof. Zawadzkiego, jednego z *„kamieni przez Boga rzuconych na szaniec"*. Klęska Powstania Warszawskiego i zagłada dużej części polskiej inteligencji, w tym przede wszystkim Jej ukochanej młodzieży, wywołała u Niej gorzkie refleksje, ale i wtedy w obliczu strasznych krzywd wymawiała słowa modlitwy:

*„Od krzywd – lecz i od zemsty za nie, uchron nas Panie  
Uchron od zła i nienawiści,  
niechaj się odwet nasz nie ziści"*

Jakże to humanistyczne przesłanie jest ciągle aktualne...

Po wyzwoleniu Warszawy wspólnie z prof. Zawadzkiem rozpoczęła nieformalne zajęcia dla studentów byłej Politechniki Warszawskiej. Jednak wobec początkowo niepewnych losów i dalszej przyszłości kompletnie zrujnowanej uczelni, przyjęła propozycję prof. Stefanowskiego, rektora nowo utworzonej w maju 1945 r. Politechniki Łódzkiej, i wspólnie z prof. Osmanem Achmatowiczem zajęła się organizacją Wydziału Chemicznego.

Jak barwnie opisuje *„w parku na ławeczce pod kwitnącą magnolią odbyło się pierwsze trójosobowe posiedzenie Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej"*. Trójosobowe, bo zdecydowali, że będzie to kontynuacja Politechniki Warszawskiej i zaprosili do swojego grona ostatniego przed wojną dziekana wydziału chemicznego prof. Tadeusza Woyno. Jednak wkrótce zapadła decyzja o reaktywowaniu Politechniki Warszawskiej i prof. Woyno powrócił do Warszawy, a funkcję dziekana objęła prof. Dorabalska.

Dzięki swojemu autorytetowi i cechom charakteru w krótkim czasie ściągnęła do Łodzi wielu wybitnych chemików technologów: twórcę polskiego kauczuku prof. Stanisława Kiełbasińskiego, światowej sławy kolorystę prof.

Edmunda Nekanda Trepkę i pracującego w Szwajcarii prof. Wincentego Wojtkiewicza. W przydzielonych Politechnice budynkach dawnej fabryki Rosenblatta dzięki wysiłkom i zdolnościom organizacyjnym takich ludzi jak profesorowie Stefanowski, Achmatowicz i Dorabialska w dniu 1 października 1945 r. ruszyły zajęcia na trzech w wydziałach: Mechanicznym, Elektrycznym i Chemicznym.

W nowej, zupełnie obcej jej ideowo rzeczywistości, w jakiej znalazła się Polska w 1945 r. profesor Dorabialska z charakterystycznym dla niej entuzjazmem poświęciła swoje życie rozwojowi Wydziału Chemicznego i kształtowaniu moralnych postaw młodzieży. Często powtarzała nam słowa Aleksandra Świętochowskiego: *„Niech rzesze ludzkie będą uczone przez tych, którzy je kochają, a nie gnane przez tych, którzy nimi rządzić pragną”*.

W ciągu 23 lat kierowania Katedrą Chemii Fizycznej Politechniki Łódzkiej Pani Profesor stworzyła znany w kraju naukowy ośrodek radiochemii. I podobnie, jak w Jej ukochanym „Zakonie św. Wojciecha”, stworzyła atmosferę koleżeńskiej współpracy i życzliwości dla studentów. Ale

parafrazując znane powiedzenie wybitnego matematyka ze słynnej szkoły lwowskiej Hugo Steinhausa *„Moim największym odkryciem...był Stanisław Banach”*, tak Pani Profesor mogła powiedzieć, że Jej największym odkryciem był Jerzy Kroh, twórca łódzkiego ośrodka chemii radiacyjnej o światowej renomie.

Jej książka „Jeszcze jedno życie” to nie tylko napisana piękną polszczyzną autobiografia ale również, a może przede wszystkim, przekaz dla następnych pokoleń o tym jak zachować godność człowieka i naukowca nawet w trudnych okresach naszej historii.

Już podczas pierwszego powojennego posiedzenia Łódzkiego Towarzystwa Naukowego, gdy młody, nawiedzony marksista oznajmiał, że odtąd w nauce zapanuje jedyna słuszna metodologia materializmu dialektycznego, to w dyskusji jako pierwsza zabrała głos prof. Dorabialska. Powiedziała krótko: *„jestem fizykochemikiem i znam np. kilkanaście metod oznaczania ciężarów cząsteczkowych. Jedne są dobre dla gazów, drugie dla cieczy mało lotnych, a zupełnie inne stosuje się do ciał stałych. Więc jeśli ktoś*



Fot. Prof. Alicja Dorabialska ze studentami 1966 rok (pierwsza z prawej Ewa Hawlicka)





Wam mówi, że w nauce może być jakaś jedynie słuszna metodologia, ten jest kiep". Oklasków od przestraszonych jej odwagą słuchaczy nie dostała, ale ku niezadowoleniu prelegenta, na tym dyskusja się zakończyła.

Podobnie na początku lat 60. w odpowiedzi na idiotyczną ankietę ministerstwa rozesłaną do profesorów z zapytaniem, w jakim stopniu w swoich wykładach uwzględniają idee marksizmu-leninizmu, odpisała krótko: „*uprzejmie zawiadamiam, że nie znany jest mi jakkolwiek wkład tych panów do chemii fizycznej*". Była to chyba jedyna rzeczowa odpowiedź, jaka nadeszła do ministerstwa, a my młodzi Jej asystenci byliśmy dumni, że los pozwolił, aby taka osoba kształtowała nasze akademickie charaktery.

Profesor Dorabalska była sumieniem Wydziału Chemicznego i całej Politechniki w końcu lat 60. ubiegłego wieku. Jako rzecznik dyscyplinarny nie zawahała się i stanęła w obronie studenta, który podczas kolokwium w ramach studium wojskowego napisał prawdę o tym co myśli na temat bojowych środków chemicznych. W odpowiedzi na wniosek o skreślenie go z listy studentów podkreśliła, że w całej swojej karierze akademickiej nikogo za słowa prawdy nie ukarała. Niestety, nie uchroniło to studenta od natychmiastowego wcielenia do karnej kompanii wojskowej – taka była reakcja Studium Wojskowego PŁ.

Również w pamiętnym marcu 1968 r. stanęła w obronie dr Jana Kapuścińskiego, który jako opiekun roku odważył się zwrócić uwagę władzom uczelni na to, że decyzja o relegowaniu ze studiów jego podopiecznego ukazała się w prasie przed zebraniem odpowiedniej komisji dyscyplinarnej, której członkiem powinien być z urzędu. Niestety, potraktowano to jako wystąpienie polityczne i mimo sprzeciwu prof. Dorabalskiej dr Jan Kapuściński został zwolniony z pracy. W ten sposób przerwano na kilka lat świetnie zapowiadającą

się karierę wybitnego naukowca, który na szczęście miał później szansę ją kontynuować w jednym z najlepszych instytutów badawczych w USA.

Profesor Dorabalska całe honorarium za swoją książkę przeznaczyła na pomnik – tablicę na warszawskich Powązkach poświęconą pamięci chemików, którzy zginęli na Wschodzie, głównie w Katyniu. Tablica zawiera 25 nazwisk profesorów i inżynierów zamordowanych na Kresach w latach 1939 -1945.

Profesor Dorabalska przeszła na emeryturę 30 września 1968 r. Ale nie porzuciła nas. Przyjeżdżała z Warszawy systematycznie co miesiąc i służyła wszystkim życzliwymi i cennymi uwagami. Promowała rozpoczęte wcześniej prace doktorskie. Niestety, po kilku latach wizyty prof. Dorabalskiej stawały się coraz rzadsze. Opuściła nas 7 sierpnia 1975 r. Spoczywa na Powązkach. Wspominamy ją, jako nauczyciela, wychowawcę i uczoną, ale przede wszystkim jako Człowieka. Jej imię nosił Zespół Szkół Chemicznych w Łodzi przy ulicy Tamki, a obecnie jedna z ulic na nowym osiedlu w Łodzi została nazwana Jej imieniem.

Na nagrobnej płycie zgodnie z Jej życzeniem umieszczono słowa: „*Ja nie umarłam – ja żyję z wami*". Tak – droga i niezapomniana Pani Profesor. Żyjesz w naszej pamięci, dziś niestety już nielicznych, Twoich uczniów. Ale przede wszystkim, na czym Ci najwięcej zależało, żyjesz w młodych adeptach chemii. To oni pełni młodzieńczego entuzjazmu idąc na wykład do chemicznej jedyнки i spoglądając na Twój wizerunek mogą być dumni, że wchodzą do audytorium, w którym ongiś, zgodnie z przysięgą składaną przez profesorów lwowskich „*nie dla marnego zysku ani pustej sławy*”, z pełnym oddaniem dla młodzieży wykladała Profesor Alicja Dorabalska.



Angelika Lenc

„Angelika Lenc” <201048@edu.p.lodz.pl>

Institut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

# Kontrola aktywności katalizatora o nośniku z węgliku krzemu

## Wstęp

W Polsce utylizacja ciekłych odpadów chloroorganicznych przy braku ich recyklingu jest realizowana metodą spalania w temperaturze około 1350°C z zapewnieniem czasu reakcji 2-3 s i innych, szczególnych warunków procesu, zwłaszcza intensywnej nebulizacji substratu przed spaleniem oraz szybkiego schładzania spalin [1, 2]. Warunki te mają na celu zapewnienie całkowitego utlenienia odpadów, ale także uniknięcie powstawania i emisji toksycznych związków, takich jak tlenek węgla, aldehydy czy polichlorowane dibenzo-p-dioksyny i polichlorowane dibenzofurany (PCDD/Fs) [2-5].

Alternatywą dla spalania wysokotemperaturowego jest utlenianie katalityczne, skuteczne przy utylizacji związków organicznych, w tym także zawierających atomy chloru w cząsteczkach, powstających w różnych przemianach przemysłowych. Proces ten polega na zastosowaniu katalizatora. Dzięki temu możliwe jest nawet trzykrotne obniżenie temperatury realizowanej reakcji względem wartości 1350°C [2, 5-15]. Katalizatory to substancje, które przyspieszają kinetykę reakcji, obniżając jednocześnie temperaturę realizacji procesu. Zmieniają one drogę reakcji, dzięki przejściowemu oddziaływaniu z substratem i tworzeniu kompleksu aktywnego. Katalizator obecny w układzie reagującym nie zużywa się i nie jest brany pod uwagę w równaniu stechiometrycznym reakcji [15, 16].

## Odczynniki i Metody Badawcze

Przedmiotem badań był roztwór wodny kwasu dichlorooctowego (kwasu DChO) o wzorze sumarycznym  $C_2H_2Cl_2O_2$ . Zastosowany związek wykazuje liczne niebezpieczne właściwości względem organizmów żywych [17]. Celem badań było określenie wpływu temperatury w zakresie 300-600°C na aktywność dwóch prób (porcji) katalizatora monolitycznego (pierwszego, tzw. **świeżego** oraz drugiego określanego jako **użytkowany**), w badaniach aktualnie i uprzednio

realizowanych w sumarycznym czasie 800 h, w procesach utleniania organicznych związków chloru (wodzian chloralu i kwasy chlorooctowe, tj. mono- i DChO) [18, 19]. Zadaniem było także porównanie krzywych uzyskanych z udziałem obu porcji katalizatorów, aby móc wnioskować o stabilności ich właściwości katalitycznych. Roztwór wodny modelowy kwasu DChO (substratu) o stężeniu 50 g/l (Sigma Aldrich,  $\geq 99,9\%$ ), dozowano do odparownika, do którego tłoczono także powietrze. Odparowany kwas DChO osiągał w fazie gazowej stężenie  $4000 \pm 200$  mg/m<sup>3</sup>. Katalizator spiekowy z węgliku krzemu – SiC, czyli handlowy filtr sadzy stosowany w komunikacji (fot. 1), został wyprodukowany w firmie Zakład Produkcji Katalizatorów „JMJ” Puchalski i Krawczyk w Kotowiecku koło Kalisza i przekazany do badań w Politechnice Łódzkiej. Kontakt ten zawierał metale aktywne: 0,13% Pd, 0,02% Pt i 0,02% Rh na warstwie pośredniej będącej mieszaniną:  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i  $ZrO_2$  (*wash coat*), osadzonej na nośniku z węgliku krzemu (SiC). Powierzchnia właściwa (BET) katalizatora fabrycznego oznaczona metodą niskotemperaturowej sorpcji/desorpcji azotu za pomocą aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics wynosiła 8,316 m<sup>2</sup>/g.

Obydwa katalizatory (fot. 2) składały się z trzech analogicznie umieszczonych jeden na drugim walców o średnicy 24,5 mm każdy i wysokości 25 mm, razem mających wysokość warstwy 75 mm. Kształtki spiekowego kontaktu z SiC zostały wycięte z oryginalnego bloku fabrycznego. Katalizatory przed pracą były aktywowane parą wodną i powietrzem w temperaturze 500°C w okresie 4 h. W wyniku procesu termokatalitycznego utleniania kwasu DChO w każdej temperaturze realizowanego co najmniej dwukrotnie, otrzymywano próby kondensatu wodnego oraz schłodzonych gazów spalinowych, które poddawano analizie. W spalinach oznaczano stężenia następujących produktów reakcji: chloru metodą kolorymetryczną [21], formaldehydu metodą kolorymetryczną z zastosowaniem chlorowodorku fenylohydrazyny [22], tlenku węgla, tlenu i ditlenku węgla za pomocą automatycznego analizatora gazów firmy Madur GA-20. W kondensacie m. in. oznacza-



no: stężenie jonów chlorkowych metodą miareczkowania argentometrycznego [23], stężenie formaldehydu metodą kolorymetryczną z chlorowodorkiem fenylhydrazyny i ogólny węgiel organiczny (OWO) za pomocą analizatora TOC 5050A firmy Shimadzu.

Doświadczenia były realizowane w aparaturze służącej do badań procesów termokatalitycznego utleniania związków chloroorganicznych zamieszczonej, m. in. w mojej pracy inżynierskiej [15] oraz w publikacji [20]. Czas kontaktu reagentów z katalizatorami wynosił 0,36 s, podobnie jak w wielu uprzednio realizowanych badaniach [13, 19, 20]. Natężenie dozowania roztworu utlenianego do odparownika wynosiło  $29,0 \pm 1,5$  g/h, a objętościowe natężenie tłoczenia powietrza do tej części aparatury  $340$  dm<sup>3</sup>/h.



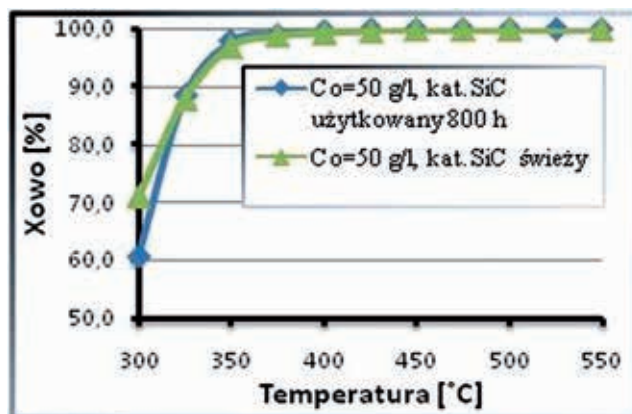
Fot. 1. Fragment powierzchni katalizatora o nośniku z SiC otrzymanego z firmy JMJ Puchalski i Krawczyk



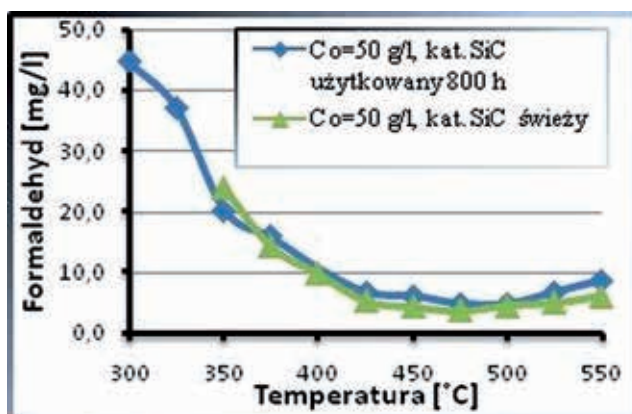
Fot. 2. Próby katalizatora o nośniku z SiC stosowane w badaniach reakcji utleniania kwasu dichlorooctowego; a) świeży, b) użytkowany przez 800 h pracy

## Wyniki i Dyskusja

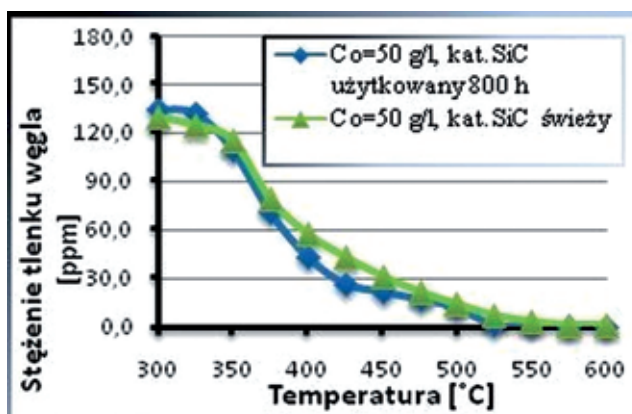
Ważniejsze rezultaty wykonanych doświadczeń w zakresie oceny aktywności katalizatora użytkowanego i świeżego o nośniku z węgliku krzemu (SiC) w procesie utleniania par kwasu DChO zamieszczono na rysunkach 1 – 3.



Rys. 1. Wpływ temperatury na stopień utlenienia węgla organicznego (Xowo) w procesie utleniania kwasu DChO o stężeniu 50 g/l, przy udziale badanych próbek katalizatora z SiC z zachowaniem czasu kontaktu 0,36 s i przepływu powietrza 340 dm<sup>3</sup>/h



Rys. 2. Wpływ temperatury na zmianę stężenia formaldehydu w kondensacie w procesie utleniania kwasu DChO o stężeniu 50 g/l z udziałem badanych próbek katalizatora z SiC



Rys. 3. Wpływ temperatury na stężenie tlenku węgla w spalinach podczas utleniania kwasu DChO o stężeniu 50 g/l (4000 mg/m<sup>3</sup>), z udziałem badanych próbek katalizatora z SiC

Proces utleniania substratu tlenem z powietrza realizowano oddzielnie w obecności każdej z dwóch próbek katalizatora o nośniku z SiC. Na rys. 1 przedstawiono wpływ temperatury na stopień utlenienia ogólnego węgla organicznego

(Xowo) kwasu DChO o stężeniu wlotowym w fazie gazowej około 4000 mg/m<sup>3</sup>, uzyskiwanego w wyniku odparowywania roztworu wodnego tego związku o stężeniu 50 g/l oraz początkowym OWO mieszczącym się w zakresie 9408-9586 [mgC/l]. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wartość stopnia utlenienia substratu w temperaturach 300 i 325°C była mniejsza od 90% zarówno dla procesu prowadzonego przy użyciu świeżej, jak i użytkowanej porcji katalizatora. Świadczy to o niepełnym przereagowaniu substratu w powyższych temperaturach. Jednak stopień utlenienia kwasu DChO rósł wraz ze wzrostem temperatury, a najkorzystniejsze wyniki w utlenianiu kwasu DChO otrzymano w jej zakresie 500-600°C, zapewniającej przereagowanie węgla w około 99,9%.

Na rys. 2 przedstawiono wpływ temperatury na stężenie formaldehydu – jednego z produktów pośrednich reakcji, odbieranego w zasadniczej części wraz z kondensatem, ale obecnego także w spalinach. Uzyskano porównywalne krzywe w procesie utleniania kwasu DChO z udziałem świeżej i użytkowanej porcji katalizatora SiC. Stężenie formaldehydu wykazywało tendencję spadkową w zakresie temperatury 300-475°C, w 500°C utrzymywało się na poziomie około 5 mg/l. Natomiast w granicach temperatury 525-550°C zawartość formaldehydu nieznacznie zwiększała się, co wymaga dodatkowych badań sprawdzających to zjawisko. Ponadto stężenie formaldehydu oznaczanego w spalinach przyjmowało wartości śladowe, nieprzekraczające 1 mg/l.

W pracy [15] stwierdzono również wpływ temperatury na stężenie jonów chlorkowych w otrzymanych kondensatach w zakresie 300-350°C i brak tego zjawiska powyżej 375°C. Podczas utleniania kwasu DChO zarówno przy udziale świeżej, jak i użytkowanej porcji katalizatora, otrzymane krzywe częściowo pokrywały się.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury na stężenie tlenku węgla w spalinach w zakresie 300-600°C. Podczas utleniania kwasu DChO przy udziale użytkowanej porcji katalizatora stężenie tlenku węgla malało wraz ze wzrostem temperatury pieca reakcyjnego. W tym przypadku stwierdzono maksymalną wartość – 135 ppm w temperaturze 300°C, a w temperaturze powyżej 525°C tlenku węgla już nie wykrywano. Stężenie tego zanieczyszczenia w spalinach uzyskanych w obecności świeżej porcji katalizatora osiągnęło najwyższą wartość – 130 ppm w temperaturze 300°C, po czym malało wraz ze wzrostem intensywności ogrzewania pieca aż do zakresu 1 – 2 ppm w temperaturach 575 i 600°C. Jednak analizując krzywą powstałą z użyciem świeżej porcji katalizatora można stwierdzić, że wykazywał on nieco niższą aktywność powyżej temperatury 350°C w porównaniu do użytkowanej porcji kontaktu. Zapewne jest to efekt dobrego

„wpracowania się” katalizatora użytkowanego w okresie 800 h w reakcjach katalitycznego utleniania organicznych związków chloru. Dostawcą nośników i producentem katalizatorów monolitycznych na osnowie z kordierytu i SiC, są m.in. firmy ZPK „JMJ” Puchalski i Krawczyk z Kotowiecka koło Kalisza [26] oraz NGK Ceramics Polska Sp z o.o. z Gliwic [27].

## Wnioski

Wykonane badania pozwoliły na wyciągnięcie poniższych wniosków.

1. Próba katalizatora, tzw. użytkowanego – na osnowie z SiC pomimo około 800 h pracy w procesach utleniania organicznych związków chloru, wodzianu chloralu [18] i kwasu monochlorooctowego [19], wykazywała aktywność porównywalną ze świeżą porcją tegoż kontaktu. Stwierdzono, że katalizator tzw. użytkowany zastosowany w badaniach objętych zakresem mojej pracy dyplomowej [15] i doświadczeń realizowanych uprzednio w IChOIe nie uległ procesowi dezaktywacji [18, 19].
2. Najkorzystniejsze wyniki w utlenianiu kwasu DChO otrzymano w zakresie temperatury 500-600°C – zapewniającej przereagowanie węgla w około 99,9%.
3. Wraz ze wzrostem temperatury obniżało się stężenie produktów pośrednich reakcji zawierających węgiel. Zastosowanie SiC jako nośnika może mieć znaczenie aplikacyjne, dzięki odporności termicznej oraz chemicznej tegoż materiału [24, 25], ważnej w procesach termicznego unieszkodliwiania organicznych związków chloru.
4. Metoda termokatalitycznego utleniania po uprzednich, pomyślnych testach w skali powiększonej, może pozwolić na korzystne ekonomicznie unieszkodliwianie ciekłych odpadów chloroorganicznych, m. in. w dużych zakładach syntezy organicznej, jak np. Anwil S.A. (Włocławek) czy PCC Rokita (Brzeg Dolny).

## Literatura

- [1] Lewandowski G., Milchert E., Doroczyński A., 2005, Spalanie odpadowych chloro pochodnych organicznych z odzyskiem chlorowodoru, *Przem. Chem.*, 84(7), 516-519.
- [2] Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2010, Możliwość usuwania związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalitycznego utlenienia, *Ochr. Środowiska*, 34(1), 49-54.
- [3] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Misiak M., 2002, Emisja dioksyn z procesów termicznych i jej przeciwdziałanie, *Przem. Chem.*, 81(9), 596-601.
- [4] Żarczyński A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2013, Utilization of light ends of chloroorganic wastes from PVC production with application of ferric-chromic catalyst – dioxins hazard, *Ecol. Chem. Eng. S*, 20(1), 109-116.





- [5] Finocchio E., Busca G., Notaro M., 2006, A review of catalytic processes for the destruction of PCDD and PCDF from waste gases, *Appl. Catal. B: Environmental*, 62, 12-20.
- [6] Agarwal S. K., Spivey J. J., Butt J. B., 1992, Catalyst deactivation during deep oxidation of chlorohydrocarbons. *Appl. Catal., A: General*, 82(2), 259-275.
- [7] Forzatti P., Letti L., 1999, Catalyst Deactivation, *Catal. Today*, 52, 165-181.
- [8] Musiałik-Piotrowska A., Mendyka B., 2004, Catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in two-component mixtures with selected VOCs, *Catal. Today*, 90, 139-144.
- [9] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., 2005, Utlenianie tetrachlorometanu w obecności katalizatorów monolitycznych, *Przem. Chem.* 84(12), 943-945.
- [10] Szynkowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryjczak T., 2008, Katalizatory stosowane w reakcji utlenienia związków złownych. *Przem. Chem.*, 87(8), 834-843.
- [11] Żarczyński A., Gorzka Z., Zaborowski M., Kaźmierczak M., Ciesielski R., 2009, Utlenianie mieszaniny aceton-woda (1:5) zawierającej kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy z udziałem katalizatora monolitycznego platynowo-rodowego, *Ecol. Chem. Eng. S*, 16(S1), 107-113.
- [12] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Zaborowski M., Gorzka Z., Paryjczak T., Ramadas D., 2010, Optymalizacja parametrów katalitycznego utleniania dichlorohydryny propylenowej. Wpływ temperatury i stężenia. *Przem. Chem.*, 89(8), 1092-1096.
- [13] Gorzka Z., Żarczyński A., Zaborowski M., Paryjczak T., Kaźmierczak M., 2011, Utlenianie związków chloroorganicznych występujących w ciekłych odpadach przemysłowych w obecności katalizatora palladowego, *Rocz. Ochr. Środ.*, 13, 557-570.
- [14] Pitkääho S., Nevanperä T., Matejova L., Ojala S., Keiski R.L., 2013, Oxidation of dichloromethane over Pt, Pd, Rh, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environmental* 138-139, 33-42.
- [15] Lenc A., 2015, Aktywność katalizatora z węgliku krzemu w aspekcie przeciwdziałania emisji do środowiska szkodliwych produktów utleniania kwasu dichlorooctowego. Praca inżynierska, IChOIe PŁ, Łódź.
- [16] Murzin D. Yu., *Engineering Catalysis*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston 2013.
- [17] Dichloroacetic acid. W: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. T. 84: Some Drinking-water Disinfectants and Contaminants, including Arsenic. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2004, ISBN 9283212843.
- [18] Pudłowska K., 2013, Ocena aktywności katalizatora monolitycznego w reakcji utleniania wybranego związku chloroorganicznego, Praca dyplomowa magisterska, IChOIe PŁ, Łódź.
- [19] Świerka M., 2014, Oznaczanie produktów ubocznych w reakcji katalitycznego utleniania kwasu monochlorooctowego, Praca dyplomowa magisterska, IChOIe PŁ, Łódź.
- [20] Żarczyński A., Kaźmierczak M., Gorzka Z., Zaborowski Z., 2005, Dioksyny w procesie utleniania 1,1,2,2-tetrachloroetanu w obecności wybranych katalizatorów, *Chem. Inż. Ekol.*, (12)S1, 113-122.
- [21] PN-75/Z-04037/03. Oznaczanie chloru na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną z oranżem metylowym, PKN, Warszawa 1975.
- [22] PN-76/Z-04045/02. Oznaczenie formaldehydu na stanowisku pracy metodą kolorymetryczną z fenylhydrazyną, PKN, Warszawa 1976.
- [23] PN-ISO 9297. Jakość wody. Oznaczanie chlorków. Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (metoda Mohra), PKN, Warszawa 1994.
- [24] Ledoux M. J., Pharm-Huu C., 2001, Silicon Carbide: A Novel Catalyst Support for Heterogenous Catalysis, *Cattech*, 5(4), 226-246.
- [25] Kurcz M., Huczko A., 2012, Węglik krzemu, Wczoraj, dziś, jutro, *Przem. Chem.* 91(6), 1152-1159.
- [26] Zakład Produkcji Katalizatorów „JMJ” Puchalski i Krawczyk, Kotowiecko, <http://www.jmj.com.pl/?lang=pl&page=oferta>, 02.07.2015.
- [27] NGK Ceramics Polska Sp z o.o., DPF z węgliku krzemu, [http://www.ngk.com.pl/index.php?page\\_id=10](http://www.ngk.com.pl/index.php?page_id=10), 02.07.2015. ●

**Aleksandra Smejda-Krzewicka, Anna Olejnik, Paulina Dmowska-Jasek**

aleksandra.smejda-krzewicka@p.lodz.pl

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

## Przegląd metod recyklingu opon

### Wstęp

Przemysł gumowy jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią przemysłu samochodowego. Wielkość produkcji przemysłu gumowego szacuje się na około 22,5 mln ton rocznie, a znaczący jego udział stanowią opony. Na polski rynek trafia około 180 tys. ton. Według danych Krajowego Planu Gospodarki Odpadami wynika, że w 2014 roku masa zużytych opon wynosiła 196,2 tys. ton. W tym roku ma to

być 198,1 tys. ton, natomiast w 2016, 199,4 tys. ton. Za kilka lat liczba ta będzie oscylowała wokół 212,4 tys. ton.

[1]. W krajach Unii Europejskiej, jak również w Polsce zużyte opony stanowią około 80 % użytkowych wyrobów gumowych. Ustawa z 2001 roku o obowiązkach przedsiębiorców w zakresie gospodarowania niektórymi odpadami oraz o opłacie produktowej i depozytowej nakłada na nie obowiązek odzysku aż 75 % tonażu wprowadzonych na rynek opon [2].



## Recykling opon

Opony po zakończeniu okresu użytkowania stanowią odpad wymagający zagospodarowania, co nastęrcza wiele trudności. Zużyte opony oraz dętki samochodowe nie ulegają biodegradacji ani nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych. Ze względu na swoją trwałość i znaczące ilości zostały zakwalifikowane do kategorii odpadów, które powinny być wykorzystywane przemysłowo. Obecnie na świecie w praktyce stosowanych jest zaledwie kilka metod zagospodarowania zużytych opon. Do najważniejszych należy: przedłużenie czasu ich użytkowania poprzez bieżnikowanie, recykling materiałowy, piroliza oraz odzysk energetyczny [3, 4].



Fot.1. Składowisko zużytych opon [5]

## Bieżnikowanie opon

Proces bieżnikowania polega na nałożeniu nowego bieżnika w miejsce zużytego, co pozwala na ponowne użycie ok. 80 % oryginalnego produktu z odzyskaniem pierwotnych właściwości opony. Nakładanie nowego bieżnika poprzedzone jest usuwaniem pozostałości zużytego przez szorstkowanie, usuwanie różnego rodzaju nacięć i innych uszkodzeń oraz uzupełnienie ubytków opony poprzez wklejenie plastrów [6].

Wyróżniamy dwie metody bieżnikowania. Pierwsza jest metodą tradycyjną, tzw. na ciepło, prowadzoną w temperaturze 423 – 453 K. Korpus opony, zwany karkasem, pokrywany jest warstwą kleju, a następnie niezwulkanizowaną mieszanką kauczukową. Tak przygotowaną oponę umieszcza się w formie i poddaje wulkanizacji w temperaturze 423 – 453 K, pod ciśnieniem. Zwulkanizowanie karkasu z nowym bieżnikiem trwa ok 1,5 godziny. Istotną zaletą metody jest możliwość pokrycia gumą boków i barków

opony. Natomiast sporym ograniczeniem jest konieczność stosowania oddzielnych form do każdego rozmiaru opony i wzoru bieżnika, co wymaga dużych nakładów inwestycyjnych [4, 6-7]. Druga metoda, tzw. na zimno, polega na nałożeniu na przygotowany karkas cienkiej warstwy kleju oraz amortyzującej warstwy mieszanki kauczukowej. Następnie tak przygotowany karkas ulega połączeniu poprzez docisk za pomocą specjalnych kopert gumowych z wytłoczonym i wstępnie zwulkanizowanym bieżnikiem. Produkt poddaje się wulkanizacji w temperaturze ok. 370 K w czasie od 4 do 5 godzin. Metoda ta cieszy się większym zainteresowaniem wśród zakładów bieżnikowania niż metoda na gorąco, ze względu na dość prostą technologię, większe bezpieczeństwo prowadzenia procesu, a także niższe koszty inwestycyjne związane z brakiem konieczności stosowania różnych rozmiarów form wulkanizacyjnych [4, 6-7]. Procesowi bieżnikowania poddawane są opony, których stan techniczny zostaje zakwalifikowany do tego rodzaju regeneracji, przy zastosowaniu specjalistycznych urządzeń. Metoda ta stosowana jest w przypadku opon samochodów ciężarowych, natomiast w przypadku opon samochodów osobowych jest niedopuszczalna za względu na małą grubość bieżnika [3].



Fot. 2. Bieżnik i karkas [8]

## Recykling materiałowy opon

Recykling materiałowy dotyczy ponownego przetwarzaniu odpadów gumowych w produkt o wartości użytkowej, zazwyczaj o innym przeznaczeniu niż materiał pierwotny. Zebrane i posortowane odpady przetwarzane są w celu wytworzenia surowca wtórnego, a w dalszej kolejności produktu finalnego z surowca wtórnego bądź też z jego udziałem. Podstawowym procesem umożliwiającym recykling materiałowy opon jest ich rozdrabnianie. Istotne znaczenie ma materiał, z jakiego była wykonana guma, me-



toda rozdrabniania, rozmiar i kształt cząstek, powierzchnia właściwa oraz to, w jaki sposób guma była modyfikowana. W wyniku rozdrabniania opon razem z gumą otrzymywane są włókna oraz stal, które następnie należy rozdzielić. Stal może być kierowana do hut, gdzie ponownie zostanie wykorzystana. Natomiast włókna mogą być wykorzystane do sporządzania izolacji termicznych. Rozdrobnioną gumę rozdziela się na frakcje i ewentualnie ponownie rozdrabnia, jeśli to konieczne. Najczęściej rozdrabnianie następuje w sposób mechaniczny (cięcie, rozcieranie), w temperaturze otoczenia lub po zamrożeniu w ciekłym azocie (metodą kriogeniczną) oraz metodą Berstorffa [4, 6].

Rozdrabnianie opon w temperaturze otoczenia odbywa się w specjalnych młynach, granulatorach lub walcarkach, w wyniku czego otrzymuje się miął i/lub granulaty o nieregularnych kształtach, rozwiniętej i postrzępionej powierzchni oraz wielkości cząstek około 420  $\mu\text{m}$ .

Rozdrabnianie metodą kriogeniczną polega na schłodzeniu ciekłym azotem (poniżej temperatury kruchości) wstępnie pociętych opon. Otrzymuje się miął o regularnym kształcie, gładkiej powierzchni, ostrych krawędziach i średniej wielkości 250  $\mu\text{m}$ .

Rozdrabnianie metodą Berstorffa polega na ulepszeniu procesu rozdrabniania mechanicznego dzięki wstępnemu rozcieraniu rozdrobnionej gumy za pomocą walcarki lub wyłuszczarki dwuślimakowej. Otrzymany miął charakteryzuje się małą wielkością cząstek i dość silnie rozwiniętą powierzchnią [4, 6].



Fot. 3. Linia do rozdrabniania opon samochodowych [9]

Rozdrobniony miął gumowy pochodzący z opon znalazł zastosowanie jako dodatek do mieszanek kauczukowych przeznaczonych na wyroby, które mogą być wykonane z gumy o gorszych właściwościach (wycieraczki, dywaniki samochodowe, podeszwy do butów, maty podłogowe dla bydła,

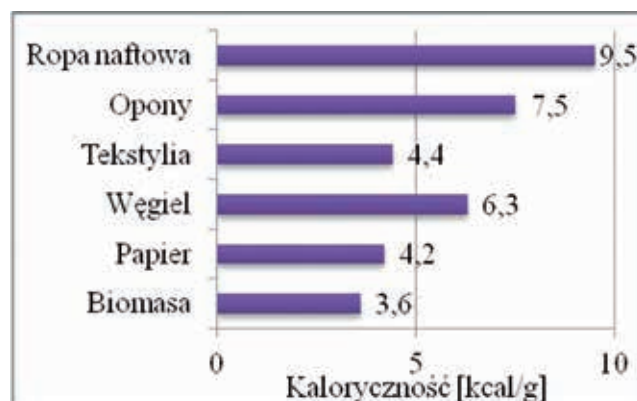
wykładziny podłogowe, pokrycia dachów). W drogownictwie stosowany jest do modyfikacji lepiszcza asfaltowego, co powoduje zwiększenie sprężystości, zapewnia dobrą adhezję i kohezję asfaltu, a dodatkowo przyczynia się do zmniejszenia hałasu na drogach [3]. Wykonanie 1 km drogi asfaltowej modyfikowanej gumą pochodzącą z zużytych opon pozwala na zagospodarowanie nawet od 400 do 1200 zużytych opon samochodowych. W Polsce wybudowano już ponad 100 km dróg z zastosowaniem lepiszcza gumowo-asfaltowego [10].

### Piroliza opon

W procesie pirolizy następuje ogrzewaniu całych lub rozdrobnionych opon w temperaturze 670-970 K bez dostępu tlenu. Powstające podczas tego procesu, produkty gazowe, ciekłe i stałe poddawane są dalszej obróbce w celu uzyskania produktów bardziej wartościowych. W skład fazy stałej wchodzi węglone pozostałości po oponach, tlenek cynku, siarczek cynku, ewentualnie stal i krzemionka. Faza gazowa składa się głównie z węglowodorów alifatycznych, siarkowodoru i wodoru, natomiast faza ciekła zawiera węglowodory aromatyczne. Metoda pirolizy jest wciąż rzadko stosowana w skali przemysłowej, ponieważ wymaga dużych nakładów finansowych związanych z kosztami instalacji i kosztami eksploatacyjnymi [3].

### Odzysk energii

Odzysk energii polega na odzyskiwaniu podczas spalania ciepła, które jest następnie wykorzystywane w procesach technologicznych (np. wypalanie klinkieru w piecach cementowych). Zużyte opony posiadają wysoką wartość kaloryczną (7,5 kcal/g), wyższą od węgla (6,3 kcal/g), tekstyliów (4,4 kcal/g) lub papieru (4,2 kcal/g), dlatego opony mogą być dobrym paliwem alternatywnym [3,4].



Rys. 1. Wartość energetyczna różnych paliw w porównaniu z oponami samochodowymi [11]

Podczas spalania wyrobów gumowych mogą powstawać szkodliwe substancje, co stanowi największy problem ekologiczny. Można temu jednakże zapobiec stosując do spalania zużytych opon obrotowe, bezdymowe piece cementowe do wypalania klinkieru. W temperaturze ponad 1273 K opona w piecu cementowym ulega całkowitemu spaleniu, nie pozostaje z niej popiół ani żużel, a dodatkowo zawarte w oponach metale są trwale związane z uzyskanym klinkierem, polepszając jego właściwości. Opony całe lub rozdrobnione mogą służyć jako paliwo podstawowe bądź dodatkowe do produkcji pary, energii elektrycznej, cementu, papieru, stali lub w spalarniach śmieci. Taki sposób spalania zużytych opon ma ważny aspekt ekologiczny z uwagi na to, iż pył zatrzymywany jest w elektro-filtrach, emisja dwutlenku siarki i związków organicznych nie zwiększa się, zmniejsza się natomiast emisja tlenków azotu [3, 4].

## Podsumowanie

Zużyte opony należą do odpadów silnie obciążających środowisko naturalne. Odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz działanie warunków panujących na drogach (temperatura, woda) to główne cechy decydujące o właściwościach użytkowych opony, ale jednocześnie odpowiedzialne za trudności związane z jej zagospodarowaniem po zakończeniu użytkowania. Dlatego też wciąż poszukuje się nowych metod mających na celu usunięcie takiego

rodzaju odpadu bez nadmiernego obciążenia środowiska naturalnego.

## Literatura

- [1] [http://www.biznes.newseria.pl/news/tylko\\_15\\_proc\\_zuzytych,p1444579517](http://www.biznes.newseria.pl/news/tylko_15_proc_zuzytych,p1444579517)
- [2] Parasewicz W., 2009, Odzysk i recykling opon samochodowych Elastomery, 4, 46-48.
- [3] Gronowicz J., Kubiak T., 2007, Recykling zużytych opon samochodowych, Problemy Eksploatacji, 2, 5-18.
- [4] Smejda-Krzewicka A., Bociong K., Skrodzka J., Piwowarczyk A., Rzymiski W. M., 2012, Przegląd metod recyklingu wyrobów gumowych, Przetwórstwo Tworzyw. 5, 518-522.
- [5] [http://panoramafirm.pl/%C5%9B%C4%85skie,tarnog%C3%B3rski,tarnowskie\\_g%C3%B3ry,stefana\\_batorego,11/gumpax-ayujzf\\_nwf.html](http://panoramafirm.pl/%C5%9B%C4%85skie,tarnog%C3%B3rski,tarnowskie_g%C3%B3ry,stefana_batorego,11/gumpax-ayujzf_nwf.html)
- [6] Januszkiewicz K., Melaniuk M., Ryms M., Klugmann-Radziemska E., 2010, Możliwość wykorzystania całych używanych opon, Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, 12.
- [7] Januszewicz K., Melaniuk M., Klugmann-Radziemska E., 2010, Zagospodarowanie zużytych opon w świetle prawodawstwa obowiązującego w Polsce, Elastomery, 2, 10-16.
- [8] <http://www.eprzewoznik.pl/technika-opony/opony-bieżnikowane-goodyear-kmax-krok-ku-oszczednosciom/>
- [9] <http://tworzywa.com.pl/Oferta/Oferta-184-Linia-dorozdrabniania-opon-samochodowych-354311.html>
- [10] <http://www.rynekinfrastruktury.pl/mobile/drogi-z-ekologiczna-nawierzchnia-48554.html>
- [11] Robaczyński T., 2009, Recykling opon. Cz. I. Źródła pozyskiwania zużytych opon 1, 22-23.

**Julia Krzywik, Joanna Katarzyńska**

joanna.katarzynska@p.lodz.pl

*Institut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

# Renesans peptydów a nowe cele terapeutyczne

Peptydy spełniają w organizmie wiele ważnych funkcji: są hormonami, neuroprzekaznikami, immunomodulatorami, wpływają na metabolizm oraz odpowiadają za degradację białek mikroorganizmów, działając jako antybiotyki. Ich niewątpliwą zaletą jest wysoka selektywność przy stosunkowo niskiej dawce niezbędnej do wywołania efektu biologicznego. I jeśli dodać do tego brak toksycznych metabolitów, praktycznie bez możliwości akumulacji w organizmie – peptydy byłyby idealnymi lekami [1, 2]. Dlaczego więc mamy tak mało leków peptydowych?

Peptydy od lat wzbudzały zainteresowanie ze względu na potencjalne możliwości zastosowania w terapii wielu chorób. Najbardziej spektakularnymi przykładami, które funk-

cjonują na rynku farmaceutycznym od ponad pół wieku są insulina, oksytocyna czy cyklosporyna, ale na półkach aptek zadomowiły się już także: oktreetyd (analog somatostatyny, Sandostatin), leuprorelina (analog gonadoliberyny, Lupron), goserelina (kolejny analog gonadoliberyny, Zoladex), czy octan glatirameru (Copaxone). Warto dodać, że obecnie zarejestrowanych jest ponad 100 preparatów o strukturze peptydowej [3]. Wciąż jest to jednak jedynie niewielki procent zważywszy na liczbę wszystkich dostępnych obecnie na rynku preparatów. Jakie są główne wady peptydów, które nie pozwalają na ich skuteczne zastosowanie w terapii? Przede wszystkim niska stabilność enzymatyczna, krótki okres półtrwania, szybki klirens wątrobowy i nerkowy, ale





i niedostateczny transport bierny przez błonę komórkową czy też problemy z formulacją, wszystko to drastycznie obniża absorpcję i dystrybucję leku peptydowego w organizmie. Jednocześnie ekskrecja nietoksycznych metabolitów aminokwasowych następuje stosunkowo łatwo i szybko. Wysoka wrażliwość peptydów na działanie enzymów proteolitycznych obecnych w przewodzie pokarmowym (endo- i egzopeptydaz, amino- i karboksypeptydaz, których w ludzkim układzie pokarmowym jest ok. 600, więc oczekiwany efekt biologiczny często nie trwa dłużej niż 1 min) osłabiała penetrację śluzówki jelita i praktycznie wykluczała możliwość ich doustnego podania, często pozostawiając dożylną drogę podania jako jedyną do wyboru [4].

Osiągnięciem ubiegłego wieku było opracowanie skutecznych metod poprawiających niską biodostępność i stabilność metaboliczną peptydów poprzez wprowadzenie różnego typu modyfikacji np. nienaturalnych aminokwasów (D-, N-metylo,  $\alpha, \alpha$ -dipodstawionych itp.), zastąpienie wiązań amidowych bioizosterycznymi odpowiednikami, cyklizację łańcucha peptydowego, czy wreszcie utworzenie koniugatów z polimerami itp. [1, 2]. Konstrukcja peptydomimetyków na skalę przemysłową była jednak kosztowna, niejednokrotnie niemożliwa do przeprowadzenia. Obecnie, dzięki możliwości sekwencjonowania genomu, rozwojowi inżynierii genetycznej, poznane zostały mechanizmy biosyntezy peptydów pochodzących z naturalnych źródeł, zawierających w swej strukturze nieproteinogenne aminokwasy. W ten sposób otwarto drogę do rozwoju nowych technologii syntetycznych, łączących techniki chemiczne, enzymatyczne, rekombinowane, wykorzystujące transgeniczne zwierzęta lub rośliny bądź układy ekspresji bez udziału komórek [3, 5]. Wraz z rozwojem nanotechnologii zoptymalizowane zostały oraz opracowane również nowe metody dostarczania leków peptydowych. Zaobserwowano np., że forma mikroemulsji skuteczniej zwiększa dostępność biologiczną i odporność na degradację enzymatyczną aniżeli klasyczna forma stała. Tak samo iniekcje podskórne, domięśniowe i dożylnie, które powodują dyskomfort i często prowadzą do słabego zdyscyplinowania pacjentów, są ograniczane kosztem alternatywnych dróg podania, czy to wykorzystujących błony śluzowe (leki podawane podjęzykowo, donosowe, wziewne), czy też systemy transdermalne (leki w postaci plastrów) [3, 6-8]. Najbardziej obiecująca wydaje się być enkapsulacja leku peptydowego w postaci mikro- i nanocząstek z zastosowaniem liposomów, dendrymerów, fulerenów czy nanorurek węglowych. W ten sposób peptyd chroniony jest przed działaniem enzymów, a jednocześnie ułatwiony zostaje jego transport przez błonę komórkową. Uwolnienie peptydu połączone z degradacją nanocząstki następuje

bowiem dopiero w założonym miejscu przeznaczenia [9].

Postęp w dziedzinie biologii molekularnej ułatwił rozumienie fizjologicznych i patologicznych funkcji peptydów i zapoczątkował nową erę w terapii z udziałem peptydów i białek. Rosnące zapotrzebowanie na nowe terapie przyczyniło się do ożywienia zainteresowania peptydami, głównie z powodu możliwości selektywnego wpływania na oddziaływania „białko-białko”, które to interakcje stanowią obecnie wyzwanie dla wielu badaczy. Jaka jest rola oddziaływań pomiędzy białkami w organizmie ludzkim? Ogromna, bo takie oddziaływania występują w większości procesów zachodzących na poziomie komórkowym, np. aby doszło do stanu zapalnego w tkankach, jako odpowiedzi układu immunologicznego np. na alergen, musi dojść do oddziaływania pomiędzy cząstką adhezyjną zlokalizowaną w komórkach śródbłonna naczyń krwionośnych (ICAM)-1 a antygenem związanym z funkcją limfocytów (LFA)-1, obecnym na powierzchni komórek odpornościowych, wówczas nastąpi ich migracja do sąsiadujących tkanek i „rozlanie” stanu zapalnego [10]. Poza tym układ immunologiczny nie obroni organizmu przed patogenem, jeśli nie dojdzie do aktywacji limfocytów T w wyniku uruchomienia ścieżki sygnałowej zależnej od fosfatazy białkowej – kalcyneuryny. Kalcyneuryna musi utworzyć kompleks z kalmoduliną i jonami wapnia, aby doszło do produkcji interleukiny 2 (IL-2), rezultatem czego jest wywołanie odpowiedzi komórkowej [11]. Innym przykładem jest aktyna, która utworzy mikrofilamenty odpowiedzialne za ruchliwość komórki, jeśli dojdzie do jej interakcji z profiliną. Wspomniane włókna białkowe zanikną, jeśli aktyna będzie oddziaływać z ADF/kofiliną [12]. Podobne przykłady można mnożyć – wszystkie dowodzą niezwyklej istotności interakcji „białko-białko” dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych (rys.1).



Rys. 1. Przykłady oddziaływań „białko-białko” na poziomie komórkowym [2]

Wspomnieć w tym miejscu należy, że stosowane w tej chwili metody leczenia, bazujące na klasycznych lekach



małocząsteczkowych nakierowane są głównie na takie, z reguły pojedyncze cele, jak enzymy, receptory sprzężone z białkiem G (GPCR s), nośniki i receptory hormonów jądrowych (NHR s) oraz kanały jonowe [13]. Jednakże w leczeniu chorób zakaźnych, serca, cukrzycy, nowotworów czy chorób autoimmunologicznych okazują się być one niewystarczające. Przyczyny można upatrywać w złożonej etiologii wielu chorób, których terapia musi obejmować kilka celów molekularnych, a nie jeden, jak dawniej przypuszczano. Poza tym stosowanie substancji leczniczych o masie poniżej 500 Da nie zawsze daje spodziewane rezultaty lecznicze, co często wynika z nieefektywnego oddziaływania z docelowymi białkami. Dlaczego? Otóż okazuje się, że powierzchnia interakcji „białko-białko” to obszar ok. 300-4800 Å<sup>2</sup>, podczas gdy lek małocząsteczkowy może co najwyżej stymulować fragment 300-1000 Å<sup>2</sup> [14, 15]. Dodatkowo struktura białka nie jest stała, przystosowuje się do oddziaływania z ligandem w momencie kontaktu, przy czym bezpośrednio za przekazanie sygnału odpowiedzialne są jedynie pewne krótkie fragmenty o powierzchni ok. 100 Å<sup>2</sup> (*hot spots* bądź *interfaces*). Ustalono, że składają się one zwykle od trzech do dziesięciu reszt aminokwasowych, wśród których najczęściej spotykanymi są reszty proliny, izoleucyny, tyrozyny, tryptofanu, asparaginy i argininy [16]. Jeśli *hot spots* są rozmieszczone blisko siebie, to mała cząsteczka jest w stanie efektywnie wywoływać założony efekt biologiczny, w przeciwnym wypadku, gdy miejsca oddziaływania są oddalone od siebie, odpowiedź pozostaje zakłócona.

Peptydy, z racji swojej budowy, są naturalnymi ligandami białek, mogą selektywnie modulować ich wybrane fragmenty w celu uruchomienia konkretnej ścieżki sygnałowej. Samo przekazanie sygnału to złożona sieć wzajemnej interakcji białek, które pośrednicząc w wewnątrzkomórkowej propagacji informacji biologicznej, wpływają na zachowanie homeostazy komórkowej. Sygnały mogą pochodzić z powierzchni komórki i są przekazywane do miejsca docelowego w komórce. Zdarzeniem inicjującym przekazanie sygnału jest rozpoznanie przez receptory specyficznych ligandów, w następstwie czego dochodzi do proliferacji, migracji, angiogenezy, odpowiedzi immunologicznej czy śmierci komórki. Sygnalizacja biologiczna wymaga utworzenia kompleksów białkowych aktywowanych i we właściwym czasie, i we właściwym miejscu, a ich powstawanie powinno być zarówno odwracalne, jak i przemijające, jeśli homeostaza komórkowa ma być zachowana. Moc i czas trwania sygnału ma kluczowe znaczenie dla działania hormonów, cytokin i czynników wzrostu oraz innych specyficznych cząstek regulatorowych, pośredniczących w ich działaniu. Procesy sygnałowe mają charakter przejściowy dzięki wtórnym

modyfikacjom białek, zachodzącym z udziałem tzw. negatywnych cząstek sygnałowych, cząstek efektorowych czy enzymów, regulujących tworzenie wyższych kompleksów białkowych. Jednak wysoka złożoność interakcji białek czyni często te oddziaływania podatnymi na zakłócenia, wynikające z mutacji elementów uczestniczących w mechanizmie przekazywania sygnału. Już sama zmiana w proporcjach i lokalizacji wspomnianych elementów wpływa na trwałość i stabilność powstających kompleksów białkowych. W wielu przypadkach stanowi to przyczynę rozwoju różnych chorób, dla których ukierunkowane sposoby leczenia obejmują hamowanie albo inicjowanie określonych oddziaływań „białko-białko” w celu utrzymania konkretnej odpowiedzi biologicznej przywracającej stan równowagi w komórce [17].

Obecne techniki badawcze dają możliwość uzyskania informacji o sekwencji i konformacji fragmentów białkowych odpowiedzialnych bezpośrednio za wzajemne interakcje. W pierwszej kolejności następuje wyłonienie „zastępczych” ligandów peptydowych (aptamerów) o dobrze zdefiniowanej strukturze I- i II-rzędowej. Izolacja i wykorzystanie aptamerów peptydowych jako inhibitorów poszczególnych elementów sygnalizacyjnych stanowi doskonały punkt wyjścia dla opracowania wysoce selektywnych leków [18]. W dalszym etapie bowiem konstruuje się peptydomietyki o działaniu antagonistycznym lub agonistycznym w stosunku do docelowych receptorów bądź substraty dla enzymów, które są w stanie sterować nieprawidłowymi procesami biologicznymi zachodzącymi w organizmie [2, 19]. Możliwość wpływania na interakcje „białko – białko” stanowi ważną strategię terapeutyczną, jednakże nie jest procesem prostym, głównie ze względu na dużą różnorodność takich oddziaływań (szacuje się je na ok. 300 000), jak również na fakt stosunkowo wysokiego stężenia białka w komórce (ok. 100 mg w 1 ml). Poza tym do wywołania zaburzenia wystarczają często „subtelne” zmiany w toku trwania samego eksperymentu, zwłaszcza w warunkach *in vivo*, co w konsekwencji może prowadzić do niewłaściwych wniosków. Utrudnienie stanowi też sama struktura białka, które może zawierać takie same lub różne podjednostki. Co więcej, oligomery mogą być tworzone już w trakcie syntezy białka na rybosomach jako „kompleksy obligatoryjne”, jak również mogą później formować „kompleksy nieobligatoryjne”, regulowane przez wtórne zmiany składników uczestniczących w ich tworzeniu. Złożoność kompleksów białkowych wraz z kompleksem transkrypcyjnym determinują dużą ilość różnych oddziaływań pomiędzy wieloma zaangażowanymi w te oddziaływania elementami składowymi, a skutki przerwania jednego oddziaływania są kompensowane



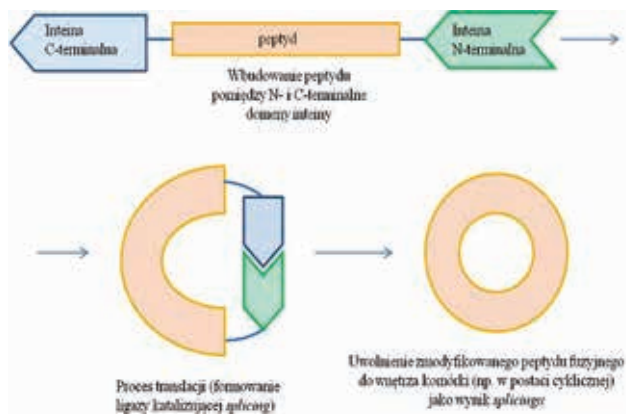
przez inne interakcje. Parametry kinetyczne, lokalizacja wewnątrzkomórkowa, dostępność struktury docelowej, immunogenność i stabilność konstrukcji białkowej, którą ligand peptydowy moduluje, decydują więc o jego potencjalnej użyteczności terapeutycznej. Najbardziej atrakcyjne wydaje się być zastosowanie peptydów jako inhibitorów konkurencyjnych dla każdej funkcjonalnej domeny białka docelowego, co znacznie zwiększa subtelność ukierunkowanej ingerencji [20, 21].

Badania interakcji „białko-białko” są obecnie możliwe dzięki rozwojowi nowych technologii, takich jak np. technika prezentacji fagowej (*phage display*), prezentacji mRNA (*mRNA display*) czy prezentacji rybosomowej (*ribosome display*) [22, 23]. Najczęściej używana i najstarsza technika prezentacji fagowej zakłada użycie bakteriofagów nitkowatych typu M13 i f1 infekujących *E.coli*, do genomu których wprowadza się odcinek DNA kodujący określony peptyd. Następuje ekspresja informacji genetycznej prowadząca do utworzenia peptydu fuzyjnego, połączonego z białkiem powierzchniowym, budującym otoczkę bakteriofaga. W ten sposób peptyd fuzyjny prezentowany jest na zewnątrz wirionu, podczas gdy wprowadzone DNA pozostaje wewnątrz cząstki faga. Technika ta (zwana też często biopanningiem) pozwala na analizę przesiewową ogromnej ilości różnych wariantów peptydowych struktur, z których każda ma swoją sekwencję DNA. Po selekcji fagów wiążących docelową cząstkę, dokonuje się ich amplifikacji w komórkach *E.coli*, a następnie ustala się sekwencję peptydu fuzyjnego na podstawie sekwencjonowania DNA faga. W ostatnich latach technika *phage display* była głównie stosowana do selekcji przeciwciał, wiążących się z docelowym białkiem. Metoda prezentacji mRNA zakłada z kolei transkrypcję DNA, kodującego określony peptyd, na mRNA, po czym następuje ligacja mRNA z fragmentem DNA wiążącym puromycynę. W dalszej kolejności selekcji peptydów dokonuje się po translacji mRNA prowadzonej *in vitro*. Prezentacja rybosomowa jest techniką podobną do *mRNA display*, ponieważ też polega na przepisywaniu cząstek mRNA na odpowiadające im peptydy, ale jednocześnie peptyd ciągle pozostaje związany z rybosomem. Dodać należy, że sekwencja nukleotydowa kodująca peptyd uzyskiwana jest na drodze odwrotnej transkrypcji z udziałem reakcji łańcuchowej polimerazy z odwrotną transkryptazą RTPCR. Ponieważ reakcja jest bardzo czuła, pojedyncza prezentacja rybosomowa może być wykorzystana do bardzo wielu testów. Biblioteki fagowe, mRNA, rybosomowe, są doskonałymi narzędziami umożliwiającymi testowanie licznych peptydów i białek.

Wykorzystując wspomniane metody, stworzono takie biblioteki peptydowe, które obejmowały sekwencje o zdefi-

niowanej strukturze II-rzędowej, złożone nie tylko z kodowanych, ale i również nienaturalnych aminokwasów. Możliwe stało się zaprojektowanie związków o zadanej stabilności, przenikalności przez błony komórkowe, i ewentualnie charakteryzujących się biodostępnością doustną (doustna forma podania nadal nastrocza problemów w przypadku związków o masie powyżej 500 Da). Pasaqualini et al. dzięki technice prezentacji fagowej wykonanej *in vivo* otrzymali peptydy, które były w stanie dotrzeć do naczyń krwionośnych mózgu i nerek i osiągnąć tam swój efekt biologiczny [24]. Arap et al. z kolei zastosowali technikę prezentacji fagowej w organizmie ludzkim, dzięki czemu odkryli peptyd kodowany przez gen Il-11, którego zwiększoną ilość zaobserwowano w nowotworowo zmienionych komórkach prostaty [25]. Firma PeptiDream, stosując metodę prezentacji fagowej, wygenerowała trylionową bibliotekę struktur makrocyklicznych mimikujących cyklosporynę [26, 27]. Z kolei Ra Pharmaceuticals wykorzystała technikę prezentacji mRNA w celu wyselekcjonowania potencjalnych antagonistów mcl-1 (białka różnicowania komórek białaczki szpikowej) i Ras (białka zaangażowanego w komórkową transdukcję sygnału), które okazały się zdolne do stosunkowo łatwego pokonywania bariery komórkowej, a co za tym idzie, do osiągnięcia trwałego efektu biologicznego [28, 29].

Odrębną techniką jest katalizowana przez inteiny ligacja peptydów i białek SICLOPPS (*Split Intein Catalyzed Ligation Of Proteins and PeptideS*), która pozwala otrzymać peptydy wewnątrz żywych komórek. Peptydy te sprzęgnięte z systemem selekcji genetycznej, głównie z genami repeterowymi, ułatwiają identyfikację inhibitorów enzymów bądź cząstek wiążących białka [22, 30]. Ideą metody jest inkorporacja danej sekwencji peptydowej pomiędzy N- i C-terminalne domeny białkowe naturalnej *split* inteiny, która uczestniczy w procesach posttranslacyjnych zachodzących w niektórych organizmach (klasycznym przykładem jest cyjanobakteria *Nostoc punctiforme* i jej gen *NpuDnaE* kodujący taką inteinę). Podczas ekspresji dwie domeny inteinowe łączą się, tworząc aktywną ligazę białkową, która katalizuje proces trans splicingu, prowadzący do uwolnienia peptydu, najczęściej w formie cyklicznej typu „głowa do ogona” (*head to tail*). Cykliczny peptyd tworzy się dzięki obecności reszt o charakterze nukleofilowym: cysteiny, seryny bądź treoniny, które mogą ulec ligacji dzięki możliwości tworzenia wiązań estrowych (depsipeptydowych) na skutek przegrupowań N O acylowych. Kritzer et al. zastosował metodę SICLOPPS do utworzenia biblioteki cyklopeptydów w komórkach drożdży. Z pięciomilionowej puli wyizolował dwa cykliczne peptydy, które efektywnie blokowały toksyczną  $\alpha$ -synukleinę, odpowiedzialną za rozwój choroby Parkinsona [31].



Rys. 2. Schemat przebiegu SICLOPPS [22]

Biorąc pod uwagę dokonany postęp w dziedzinie biotechnologii, peptydy po raz pierwszy od dziesięcioleci mają realną szansę na zawładnięcie rynkiem farmaceutycznym. Wiek XX należał do leków małowcząsteczkowych, które ze względu na hydrofobowy charakter oraz niską masę cząsteczkową idealnie dopasowywały się do zasad ustalonych przez Lipińskiego [32] i potwierdzonych przez analizę Vebra et al. [33]. Reguła Lipińskiego (*Lipinski's Rule of Five*, R05) wskazywała główne cechy fizykochemiczne, którymi powinien charakteryzować się lek o dobrej biodostępności po doustnym podaniu, a mianowicie

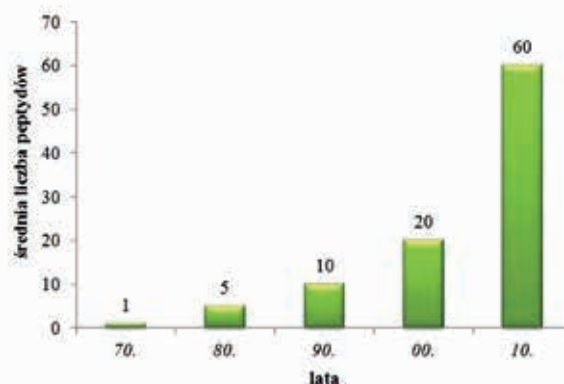
- nie więcej niż 5 donorów wiązań wodorowych,
- nie więcej niż 10 akceptorów wiązań wodorowych,
- masa molowa poniżej 500 Da,
- współczynnik podziału woda-oktanol ( $\log P$ ) poniżej 5.

Jednakże stosowanie się do reguły Lipińskiego doprowadziło w pewnym sensie do kryzysu innowacyjności w przemyśle farmaceutycznym. Pomimo odkrywania dużej liczby potencjalnych kandydatów, rynek środków leczniczych pozostawał do początków XXI wieku na stałym, niewysokim poziomie. Jak wynika z danych zamieszczonych w Annual Reports in Medicinal Chemistry za lata 1980-2011, do roku 1980 zarejestrowano 20 nowych leków i poziom ten pozostawał do 2011 roku niezmienny – pomimo rozwoju nowoczesnych technik badawczych i wzrastających nakładów finansowych.

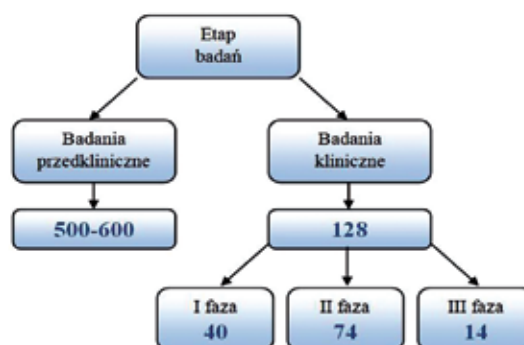
Początek XXI wieku to czas przeciwnał monoklonalnych, skądinąd nie stosujących się do klasycznych zasad wskazanych przez Lipińskiego, a mimo to sprawnie wprowadzonych do terapii chorób związanych z nieprawidłowym funkcjonowaniem układu odpornościowego. Jednakże stosowanie przeciwnał wiąże się z pewnymi ograniczeniami, wynikającymi z ich niskiej stabilności, biodostępności czy immunogenności oraz wysokich kosztów produkcji. W porównaniu do nich peptydy wydają się posiadać więcej

zalet. Mają wyższą aktywność na jednostkę masy, lepiej penetrują chorobowo zmienione tkanki, odznaczają się mniejszą immunogennością, są z reguły wolne od zanieczyszczeń mikrobiologicznych i nie tworzą dobrze rozwiniętych struktur III i IV-rzędowych, posiadają też lepszą stabilność w temperaturze pokojowej, jak również niższe są koszty ich produkcji. Peptydy mogą więc wypełnić brakującą lukę pomiędzy strukturami małowcząsteczkowymi a wielkowcząsteczkowymi, zwłaszcza, że (jak to już było wspomniane) są już metody usprawniające ich parametry farmakokinetyczne (absorpcję, dystrybucję, metabolizm, ekskrecję i toksyczność – ADMET) [2].

Liczba związków o budowie peptydowej w badaniach klinicznych wzrosła sześćdziesięciokrotnie w przeciągu 40 lat (rys. 3) [34]. Ale to w ostatnim dziesięcioleciu obserwowany jest znaczący wzrost liczby terapii peptydowych na rynku (tabela 1). Liczba zarejestrowanych leków peptydowych systematycznie rośnie – z grubsza podwaja się co dziesięć lat. Podczas gdy w latach 2001 – 2010 wprowadzono do obrotu ok. 10 leków peptydowych, to w ciągu ostatnich pięciu lat przybyło już 6 dodatkowych terapeutyków o budowie peptydowej, a ok. 500-600 peptydów jest na etapie badań przedklinicznych, przy czym tylko 14 dotarło do III fazy badań klinicznych (rys. 4) [34, 35].



Rys. 3. Średnia liczba peptydów w badaniach klinicznych na przestrzeni 40 lat [34]



Rys. 4. Schematyczne zestawienie liczby testowanych peptydów na etapie badań przedklinicznych i klinicznych [34, 35]

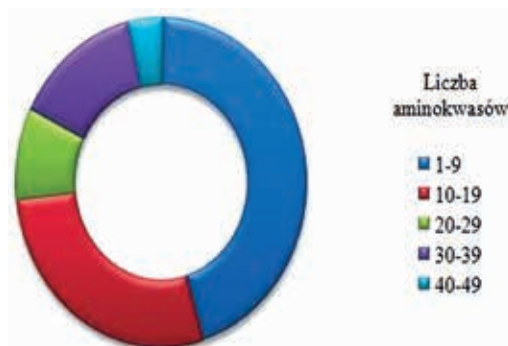


Tabela 1. Leki peptydowe zarejestrowane w latach 2002 – 2012 [2]

Nazwa handlowa	Nazwa zwyczajowa	Cel terapeutyczny	Schorzenie	Rok
Forteo	Teryparatyd	Agonista PTH1R parathormonu (1-34)	Zapalenie kości i stawów	2002
Fuzeon	Enfuwirtyd	Inhibitor oddziaływań białko-białko	HIV	2003
Prialt	Zykonotydyd	Inhibitor kanałów Ca <sup>2+</sup>	Analgezyja	2004
Byetta	Eksenatydyd	Agonista GLP-1 R peptydu glukagonopodobnego	Cukrzyca typu II	2005
Symlyn	Pramlintydyd	Analog amyliny	Cukrzyca typu I/II	2005
Somatuline	Lanreotydyd	Analog SSTsomatostatyny	Akromegalia	2007
Nplate	Romiplostym	Analog trombopoetyny	Hematologia – immunologiczna plamica małopłytkowa	2008
Egrifta	Tesamorelina	Agonista GHRF hormonu uwalniającego czynnik wzrostu	Lipodystrofia	2010
Victoza	Liraglutyd	Agonista GLP-1 R peptydu glukagonopodobnego	Cukrzyca typu II	2010
Bydureon	Eksenatydyd LAR	Agonista GLP-1 R peptydu glukagonopodobnego	Cukrzyca typu II	2011
Surfaxin	Lucinaktant	Surfaktant płucny	Zespół zaburzeń oddychania noworodka	2012
Omontys	Peginesatydyd	Analog erytropoetyny	Anemia–niedokrwistość nerkopochodna	2012
Signifor	Pazyreotydyd	Analog somatostatyny	Choroba Cushinga	2012
Kyprolis	Carfilzomib	Inhibitor proteasomu	Szpiczak mnogi	2012
Linzess	Linaklotydyd	Agonista cykazy guanylowej 2C	Zespół jelita drażliwego i przewlekłe zaparcia idiopatyczne	2012
Gattex	Teduglutyd	Analog peptydu glukagonopodobnego	Zespół krótkiego jelita	2012

Największy udział w rynku farmaceutycznym mają peptydy o sekwencjach krótszych aniżeli 20-aminokwasowe (75%). Przy czym zaznaczyć należy, że prezentowane dane nie uwzględniają przeciwciał, bo mimo peptydowej budowy posiadają zbyt duże masy cząsteczkowe, aby według definicji, mogły być zaliczane do peptydów (rys. 5) [1-3].

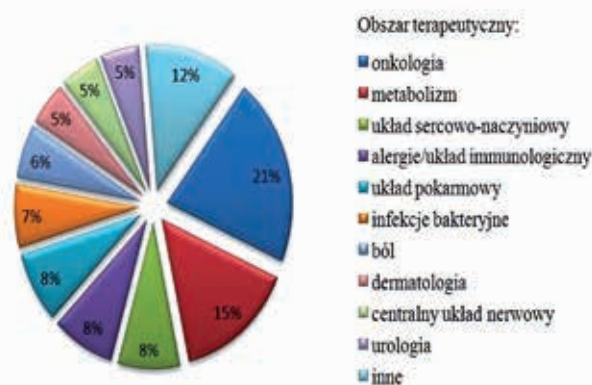
Największy odsetek wśród dopuszczonych do badań klinicznych stanowią związki do zastosowań w leczeniu nowotworów i zaburzeń metabolicznych, odpowiednio 21% i 15% (rys. 6) [36]. Terapie peptydowe, obejmujące schorzenia układu immunologicznego, to obecnie tylko 8%,



Rys. 5. Rozkład zależności pomiędzy długością sekwencji peptydowej a liczbą dostępnych na rynku preparatów peptydowych [3]



ale prezentowany rozkład uwzględnia również nakłady finansowe ponoszone na innowacyjne leki w poszczególnych obszarach terapeutycznych, a zarazem pomija przeciwciała monoklonalne. Dane literaturowe sugerują w każdym razie, że w 2014 roku badania kliniczne w obszarze immunologii przechodziło około 140 peptydów. Ich potencjał terapeutyczny może być rozważny pod kątem blokowania lub modulowania odpowiedzi immunologicznej bądź indukowania tolerancji immunologicznej [37].



Rys. 6. Rozkład udziału potencjalnych leków peptydowych w badaniach klinicznych pod względem obszaru terapeutycznego zastosowania [36]

Reasumując, obecny renesans peptydów wydaje się być kompromisem przyjętym przez przemysł farmaceutyczny jako odpowiedź na coraz większe zapotrzebowanie na substancje lecznicze o masie pomiędzy 500 Da (klasyczne leki niskocząsteczkowe) a 5000 Da (przeciwciała) ze względu na koszty *versus* spodziewany efekt biologiczny. Rynek leków o budowie peptydowej (w tym przeciwciała) szacowany jest na ok. 40 bilionów dolarów rocznie, co stanowi ok. 10% udziału w całym światowym rynku farmaceutycznym i ma tendencję zwyżkową (dwukrotnie wyższą aniżeli leki niskocząsteczkowe) [3, 36]. Jest to niewątpliwie związane z rozwojem biologii molekularnej, lepszym zrozumieniem fizjologicznych funkcji peptydów, ich stabilności metabolicznej, sposobów podania i technologii formułacji leków peptydowych, jak również z postępem w metodach syntezy peptydomimetyków.

### Literatura

- [1] Sewald N., Jakubke H.-D., Peptides: Chemistry and Biology, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2009.  
 [2] Dunn B.M., Peptide Chemistry and Drug design, 1<sup>st</sup> Edition, John Wiley&Sons Inc. 2015.  
 [3] Craik D.J., Fairlie D.P., Liras S., Price D., 2013, The Future of Peptide-based Drugs, Chem. Biol. Drug Des., 81, 136 – 147.  
 [4] Vlieghe P., Lisowski V., Martinez J., Khrestchatsky M., 2010,

Synthetic therapeutic peptides: science and market, Drug Discov. Today, 15, 40 – 56.

[5] Witt K.A., Gillespie T.J., Huber J.D., Egleton R.D., 2001, Davis T.P., Peptide drug modifications to enhance bioavailability and blood-brain barrier permeability, Peptides, 22, 2329 – 2343.

[6] Antosova Z., Mackova M., Kral V., Macek T., 2009, Therapeutic application of peptides and proteins: parenteral forever?, Trends Biotechnol., 27, 628 – 635.

[7] Yin N., Brimble M.A., Harris P.W.R., Wen J., 2014, Enhancing the Oral Bioavailability of Peptide Drugs by using Chemical Modification and Other Approaches, Med. Chem., 4, 763 – 769.

[8] Uhlig T., Kyprianou T., Martinelli F.G., Oppici C.A., Heiligers D., Hills D., Calvo X.R., Verhaert P., 2014, The emergence of peptides in the pharmaceutical business: From exploration to exploitation, EuPA Open Proteom., 4, 58 – 69.

[9] Sanvicens N., Marco M.P., 2008, Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine., Trends Biotechnol., 26, 425 – 433.

[10] Lawson, C. and Wolf, S., 2009, ICAM-1 signaling in endothelial cells, Pharmacology Reports, 61, 22–32.

[11] Liu, J.O., 2009, Calmodulin-dependent phosphatase, kinases, and transcriptional corepressors involved in T-cell activation, Immunological Reviews, 228, 184–198.

[12] Bernstein, B.W., Bamburg, J.R., 2010, ADF/cofilin: a functional node in cell biology, Trends in Cell Biology, 20, 187 – 195.

[13] Betz, U.A., Farquhar, R., Ziegelbauer K., 2005, Genomics: success or failure to deliver drug targets?, Curr. Opin. Chem. Biol., 9, 387 – 391.

[14] Pal A., Chakrabarti P., Bahadur R., Rodier F. Janin J., 2007, Peptide segments in protein – protein interfaces, J. Biosci., 32, 101 – 111.

[15] Smith M.C., Gestwicki J.E., 2012, Features of Protein-Protein Interactions that Translate into Potent Inhibitors: Topology, Surface Area and Affinity, Expert Rev. Mol. Med., 14, e16.

[16] Jones, D.S., Silverman, A.P., Cohran J.R., 2008, Developing therapeutic proteins by engineering ligand – receptor interactions, Trends Biotechnol., 26, 498 – 505.

[17] Sillerud, L.O. and Larson, R.S., 2005, Design and structure of peptide and peptidomimetic antagonists of protein – protein interaction. Curr. Protein Pept. Sci., 6, 151 – 169.

[18] Baines, I.C. and Colas, P., 2006, Peptide aptamers as guides for small – molecule drug discovery. Drug Discov. Today, 11, 334 – 341.

[19] Hummel G., Reineke U., Reimer U., Translating Peptides into Small Molecules in Exploiting Chemical Diversity for Drug Discovery, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2006, 184-200.

[20] Seet, B.T., Dikic I., Zhou M.M., Pawson T., 2006, Reading protein modifications with interaction domains, Nat. Rev. Mol. Cell Biol., 7, 473 – 483.

[21] Chene P., 2006, Drugs targeting protein – protein interactions, ChemMedChem, 1, 400 – 411.

[22] Bhat A., Roberts L.R., Dwyer J.J., 2015, Lead discovery and optimization strategies for peptide macrocycles, Europ. J. Med. Chem., 94, 471 – 479.

[23] Lipovsek D., Pluckthun A., 2004, In-vitro protein evolution by ribosome display and mRNA display, J. Immunol. Methods, 290, 51 – 67.



- [24] Pasqualini R, Ruoslahti E., 1996, Organ targeting in vivo using phage display peptide libraries, *Nature*, 380, 364 – 366.
- [25] Arap W, Haedicke W, Bernasconi M, Kain R, Rajotte D, Krajewski S, Ellerby HM, Bredeisen DE, Pasqualini R, Ruoslahti E., 2012, Targeting the prostate for destruction through a vascular address, *Proc Natl Acad Sci U S A*; 99, 1527 – 1531.
- [26] Terret N., 2013, Producing orally bioavailable biologics, *Drug Discov. Dev.*, <http://www.dddmag.com/articles/2013/05/producing-orally-bioavailable-biologics>, 30.10.2015.
- [27] Passioura T., Suga H., 2013, Flexizymes mediated genetic reprogramming as a tool for noncanonical peptide synthesis and drug discovery, *Chem. Eur. J.*, 19, 6530 – 6536.
- [28] Funamoto S, Sasaki T, Ishihara S, Nobuhara M, Nakano M, Watanabe-Takahashi M, Saito T, Kakuda N, Miyasaka T, Nishikawa K, Saido TC, Ihara Y., 2013, Substrate ectodomain is critical for substrate preference and inhibition of g-secretase, *Nat. Commun.*, 4, 3529 – 3541.
- [29] Josephson K., Ma Z, Wang Z., Sun Y., Tobe S., Perlmutter S., Vyasamneni R., Ye P., Boyer N., Arata M., Pattavina K., Seyb K., Zheng H., Sollomoni I., Nims E., de Koning E., Ricardo A., Treco D., 2013, Discovery of high affinity cyclic peptidomimetics binding Mcl-1 and Ras, *Mol. Cancer Ther.*, 12, C212.
- [30] Scott C.P., Abel-Santos E., Wall M., Wahnon D.C., Benkovic S.J., 1999, Production of cyclic peptides and proteins in vivo, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 13638 – 13643.
- [31] Kritzer J.A., Hamamichi S., McCaffery J.M., Santagata S., Naumann T.A., Caldwell K.A., Caldwell G.A., Lindquist S., 2009, Rapid selection of cyclic peptides that reduce alpha-synuclein toxicity in yeast and animal model, *Nat. Chem. Biol.* 5, 655 – 663.
- [32] Lipiński, C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J., 1997, Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 23, 3 – 25.
- [33] Veber, D.F., Johnson S.R., Cheng H.-Y., Smith B.R., Ward K.W., Kopple K.D., 2002, Molecular Properties that Influence the Oral Bioavailability of Drug Candidates, *J. Med. Chem.* 45, 2615 – 2623.
- [34] Lax R., 2013, The Future of Peptide Development in the Pharmaceutical Industry, *PharManufacturing: Int. Peptide Rev.*, 10 – 15.
- [35] Kaspar A.A., Reichert J.M., 2013, Future directions for peptide therapeutics development, *Drug Discov. Today* 18, 807 – 817.
- [36] Tsomaia N., 2015, Peptide therapeutics: Targeting the undruggable space, *Eur. J. Med. Chem.*, 94, 459 – 470.
- [37] Zhou Ch., Lu R., Lin G., Yao Z., 2011, The latest developments in synthetic peptides with immunoregulatory activities, *Peptides* 32, 408 – 414.

### Katarzyna Klemba

„Katarzyna Klemba” <175030@edu.p.lodz.pl>

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

# Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne

## Wstęp

W ostatnich dziesięcioleciach następuje dynamiczny rozwój technologii biogazowych w różnych krajach i regionach świata (Stany Zjednoczone, Niemcy, Szwecja, kraje Azji Południowo-wschodniej), którego celem jest produkcja energii ze źródeł odnawialnych. Podczas beztlenowej fermentacji biomasy pochodzącej z rolnictwa lub innych źródeł wydziela się biogaz, czyli mieszanina metanu i ditlenku węgla, zawierająca także niewielkie stężenia siarkowodoru, amoniaku, wodoru, tlenu, pary wodnej (zwykle w zakresie 45-85% CH<sub>4</sub>, 14-48% CO<sub>2</sub>, 0,05-0,8% H<sub>2</sub>S, 0,005-0,04% NH<sub>3</sub>, 0,2-1% H<sub>2</sub>, do 2% O<sub>2</sub> i 2-7% H<sub>2</sub>O), ślady siloksanów i innych substancji. Zawartość poszczególnych składników biogazu otrzymywanego w procesach fermentacji biomasy nie jest stała, lecz zależy od specyfiki realizowanego procesu tech-

nologicznego oraz rodzaju materiału wsadowego [1-12]. Dostawa surowców do biogazowni, proces ich fermentacji, pozyskiwanie i oczyszczanie biogazu mogą być potencjalnym źródłem szeregu uciążliwości i zagrożeń dla otoczenia, zwłaszcza jeżeli występują błędy w projekcie instalacji lub jej wykonaniu, uchybienia w procedurach BHP, a także ogólnie niska kultura techniczna w firmie [13, 14].

Celem niniejszej pracy jest analiza zagrożeń odorowych, powodowanych przez uciążliwe związki chemiczne siarki i azotu zawarte w biogazie. Oprócz aspektów dotyczących tego problemu należy pamiętać, iż główny składnik biogazu – metan jest wybuchowy. Zagrożenie eksplozją w przypadku mieszaniny utworzonej z metanu, powietrza i gazu obojętnego (N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>) istnieje w granicach zawartości metanu od 4,9% (DGW – dolna granica wybuchowości) do 15,4% GGW (górną granicą wybuchowości). Jeżeli do

mieszaniny metanu i powietrza wprowadzamy gaz obojętny jak azot lub ditlenek węgla, to następuje zawężenie granic wybuchowości, tzn. DGW wzrasta, a GGW maleje. Nieostrożna eksploatacja biogazowni, bądź prace w zbiornikach niewystarczająco przewietrzonych mogą być przyczyną zatrucia a nawet wybuchu, co wynika z analiz wieloletnich zestawień zdarzeń, które były przyczyną poważnej awarii przemysłowej [15, 16]. Wyróżniamy co najmniej dwie grupy czynników utrudniających wykorzystanie biogazu i wymuszających jego oczyszczanie. Są to:

- oddziaływanie toksyczne lub szkodliwe składników zanieczyszczających biogaz na ludzi, a także destrukcyjne na stan biogazowni i urządzeń wykorzystujących jej produkty;
- oddziaływanie odorowe biogazowni na załogę obiektu i okolicznych mieszkańców.

### Składniki biogazu oddziałujące niekorzystnie na człowieka, wyposażenie biogazowni i jej otoczenie

#### Siarkowódór i inne związki siarki

Siarkowódór powstaje w procesie fermentacji metanowej na skutek biologicznego rozkładu białek i innych związków siarki, takich jak: tiole, disiarczki, sulfotlenki i kwasy sulfonowe oraz w procesie biologicznej redukcji siarczanów [14]. Siarkowódór jest gazem toksycznym dla człowieka, który w odpowiednio wysokim stężeniu może doprowadzić go do śmierci [17, 18]. Wywołuje on inhibicję oksydazy cytochromowej niezbędnej do oddychania i oddziałuje na układ nerwowy [19]. Wpływ stężenia siarkowodoru na zdrowie człowieka opisuje tabela 1. Siarkowódór jest trucizną dla większości katalizatorów utleniania, posiada także silne właściwości korozyjne objawiające się podczas sprężania, magazynowania i wykorzystania biogazu, zwłaszcza w silnikach spalinowych [3, 4]. Po utlenieniu daje ditlenek siarki, związek wysoce niebezpieczny dla środowiska, który w powietrzu jest utleniany do bezwodnika kwasu siarkowego(VI). Związek ten po przyłączeniu cząsteczki wody powoduje degradację środowiska naturalnego, m.in. poprzez zakwaszenie gleb i niszczenie szaty roślinnej [3]. Ditlenek siarki jest też składnikiem smogu typu londyńskiego, a także powoduje korozję wielu materiałów konstrukcyjnych.

W biogazie siarka może występować w postaci związków nieorganicznych (przede wszystkim w formie siarkowodoru, ale także disiarczku lub tlenosiarczku węgla) jak również i organicznych – tiofenu, merkaptanów, tioeterów, siarczku dimetylu [18, 19]. Z wyjątkiem siarkowodoru związki te

Tabela 1. Wpływ stężenia siarkowodoru w powietrzu na zdrowie człowieka [13, 18]

Stężenie H <sub>2</sub> S w powietrzu [mg/m <sup>3</sup> ]	Reakcje człowieka i normatywy higieniczne
> 0,18	próg wyczuwalności przez człowieka
4-7	silny zapach zepsutych jaj
7	najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)
14	najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh)
14-70	odczuwalne podrażnienie oczu
70-140	odczuwalne podrażnienie układu oddechowego
>140-280	brak wyczuwalności siarkowodoru przez człowieka
140-280	kaszel, ból oczu i głowy
400-1000	nasilające się zagrożenie życia
> 1000	natychmiastowe zaślabnięcie z paralizem płuc

zwykle występują w śladowych stężeniach, niższych od 1 mg/m<sup>3</sup>.

#### Amoniak

W trakcie wytwarzania biogazu może powstawać również amoniak [20-22], co jest zjawiskiem niepożądanym, wywiera on bowiem hamujący wpływ na proces fermentacji [3]. Zazwyczaj amoniak powstaje w wyniku niekorzystnego stosunku C/N we wsadzie. Proces może zostać zatrzymany całkowicie przy łącznym stężeniu amoniaku i jonu amonowego w pulpie przekraczającym 3,00 g/dm<sup>3</sup>. W stężeniach powyżej 0,15 g/dm<sup>3</sup> amoniak działa szkodliwie na bakterie i hamująco na mikroorganizmy [23]. Amoniak emitowany do atmosfery przechodzi cykl przemian chemicznych, których efektem jest ujemne oddziaływanie na środowisko wodne i glebę, takie jak eutrofizacja zbiorników wodnych oraz zakwaszanie gleb [1]. U ludzi wdychanie amoniaku





Tabela 2. Wpływ stężenia amoniaku zawartego w powietrzu na zdrowie człowieka [21, 24]

Stężenie amoniaku w powietrzu [mg/m <sup>3</sup> ]	Reakcje człowieka i normatywy higieniczne
> 0,4	próg wyczuwalności przez człowieka
14	najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS)
28	najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh)
300-500	podrażnienie gardła i oczu
1750 – 3150	możliwe zatrucie śmiertelne w okresie 30 min
3500 – 7000	śmierć przez uduszenie w ciągu kilku minut

powoduje zwężenie oskrzelików, działa drażniąco na płuca i może powodować zmiany w ich funkcjonowaniu oraz powstawanie obrzęków [22]. Działa on też silnie drażniąco na skórę i oczy, ponieważ jego pary łatwo ulegają rozpuszczeniu na powierzchni błon śluzowych, co prowadzić może nawet do oparzenia i martwicy tkanek w przypadku dużych stężeń [24]. Skutki oddziaływania amoniaku na człowieka przedstawia tabela 2.

#### Tlenowe związki węgla

Ditlenek węgla jest drugim pod względem ilościowym składnikiem biogazu, usuwanym w celu otrzymania biometanu [1]. W obecności wilgoci może przyczyniać się do korozji stali, na skutek tworzenia się słabego kwasu węglowego, który dysocjując tworzy kwaśne środowisko. Jako naturalny składnik powietrza ditlenek węgla nie ma bezpośredniego szkodliwego wpływu na środowisko naturalne, jednak wzrost jego stężenia w atmosferze uznaje się za jedną z przyczyn globalnego ocieplenia. Ditlenek węgla nie jest gazem trującym dla człowieka, jednak w przypadku nadmiernego nagromadzenia w źle wentylowanym pomieszczeniu może być przyczyną niewydolności oddechowej, a nawet uduszenia [1, 25].

W biogazie zwykle występują ślady monotlenku węgla (CO) [1], chociaż większym problemem jest ten związek chemiczny w produktach niepełnego spalania paliw. Monotlenek węgla jest skrajnie łatwopalny, tworzący z powietrzem mieszaniny wybuchowe [25]. Związek ten wchłania się do organizmu człowieka przez układ oddechowy tworząc karboksyhemoglobinę w reakcji z hemoglobiną i oksyhemoglobiną, która jest 250-300 razy trwalsza od oksyhemoglobiny i blokuje transport tlenu do tkanek [17, 24].

#### Węglowodory chlorowane

Przeciętna zawartość węglowodorów chlorowanych w biogazie nie przekracza 10 mg/m<sup>3</sup> [20]. Pochodzą one głównie z zanieczyszczeń zawartych w ściekach oraz środków wykorzystywanych w procesie oczyszczania ścieków i uzdatniania wody. Przykładowymi związkami chloru wykrywanymi w biogazie są: chloroetan, dichlorofluorometan, trichlorofluorometan, chlorotrifluorometan, trichlorometan, tetrachloroetan, trichloroetan, dichlorometan, dichloroetan, dichloroeten, dichloropropan, tetrachlorometan, chlorobenzen, dichlorobenzen, tetrachloroetylen i chloroeten. Chlorowcopochodne węglowodory charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną, a po spaleniu w silniku tworzą w połączeniu z wodą mocne kwasy, które są przyczyną korozji elementów instalacji: chlorowodorowy (HCl), bromowodorowy (HBr) i fluorowodorowy (HF) [19, 20].

Dodatkowo przy spalaniu w niższych temperaturach mogą powstawać wysoce szkodliwe dioksyny, o właściwościach rakotwórczych [24, 26]. Większość chlorowanych węglowodorów uważa się za związki zanieczyszczające środowisko lub niebezpieczne. Różne węglowodory chlorowane mogą mieć odmienny wpływ na zdrowie człowieka, przykładowo tetrachlorometan jest toksyczny w przypadku wdychania i spożycia, a także powoduje uszkodzenie wątroby i nerek oraz zaburzenia pracy układu nerwowego, natomiast chloroeten (chlorek winylu) oprócz właściwości rakotwórczych powoduje uszkodzenia układu nerwowego, krwionośnego i limfatycznego oraz wątroby [17]. Negatywny wpływ wielu substancji zawierających związki chloru nie został jeszcze do tej pory wystarczająco zbadany.

## Siloksany

Siloksany to związki krzemooorganiczne powszechnie występujące w kosmetykach, szamponach, dezodorantach, lakierach, a także w farbách, klejach, smarach i farmaceutykach. W biogazie najczęściej spotykane są siloksany liniowe, o wysokich temperaturach wrzenia i niskiej prężności par [6, 26-28]. Biogaz pochodzący z biogazowni rolniczych zwykle nie zawiera ich w swoim składzie, natomiast przeciętna zawartość w biogazie wytwarzanym z odpadów i osadów ściekowych mieści się w przedziale 3-300 mg/m<sup>3</sup> [20]. Obecność siloksanów w biogazie utrudnia procesy spalania i jest niekorzystna dla instalacji [5]. Spalanie organicznych związków krzemu w silnikach spalinowych prowadzi do powstawania ditlenku krzemu i krzemianów [3, 6, 27-29]. Mogą one tworzyć bardzo trudne do usunięcia powierzcnie krzemionkowe grubości kilku milimetrów, które mają właściwości wysoce ściernie i prowadzą do uszkodzeń silnika. Mogą także pośrednio powodować podwyższenie emisji związków szkodliwych do powietrza [3, 27, 29]. Krystaliczna krzemionka, osadzając się na aparaturze powoduje także jej przegrzewanie [6]. Przy stosowaniu turbin gazowych osadzające się związki krzemu mogą oprócz uszkodzeń mechanicznych łopatek turbiny powodować blokowanie drogiego katalizatora selektywnej redukcji tlenków azotu SCR, przez co proces przestaje spełniać standardy emisji. Zniszczenie katalizatora może nastąpić w okresie od kilku dni do kilku miesięcy [7, 27]. Nie jest dokładnie zbadany wpływ siloksanów na ogniwa paliwowe, jednak wiadomo, że powodują spadek napięcia i mocy dla danej gęstości prądowej [7]. Siloksany mogą ponadto wykazywać negatywny wpływ na zdrowie człowieka i środowisko naturalne. Wprowadzone do atmosfery lub gleby rozkładają się bardzo powoli, mogą być również przyczyną zmian w środowisku wodnym [27-29]. Niektóre związki krzemu, np. dodekametylopentasiloksan mogą wykazywać potencjalne działanie kancerogenne, jeszcze inne powodować obniżenie płodności (heksametylodisiloksan) [20].

## Oddziaływanie odorowe biogazowni na załogę obiektu i okolicznych mieszkańców

Obawa przed uciążliwością zapachową jest jedną z najczęstszych przyczyn występowania konfliktów w trakcie realizacji inwestycji związanych z otrzymywaniem biogazu. Stanowi ona 19,12% deklarowanych przyczyn protestów społecznych. Potencjalnymi źródłami odorów są głównie substraty używane do procesu fermentacji, ale także nie-

szczelność zbiorników, składowanie masy pofermentacyjnej bez przykrycia czy też nieprawidłowości w funkcjonowaniu instalacji [30]. Udowodniono, że proces fermentacji w sprawnie działającej instalacji biogazowej może przyczynić się do zmniejszenia uciążliwości zapachowej potencjalnych nawozów naturalnych z działalności rolniczej, np. wylewanej na pola gnojowicy czy obornika. Nawozy naturalne poddane procesowi fermentacji stają się znacząco mniej uciążliwe pod względem zapachowym, a przy tym odór odczuwalny jest przez krótszy okres niż w przypadku nawozów nieprzefermentowanych [1, 30]. Charakterystykę kilku wybranych substratów, potencjalnie uciążliwych zapachowo przedstawiono w tabeli 3.

Zapach biogazu nie jest stały, lecz zależny od składu chemicznego substratów używanych do fermentacji. Do składników biogazu najbardziej uciążliwych zapachowo należą merkaptany, amoniak, siarkowodór, siarczek dimetylowy, siarczek dietylowy, metyloamina, trimetyloamina oraz kwas butanowy [30]. Uproszczoną charakterystykę składników biogazu powodujących powstawanie odorów zawiera tabela 4.

W przypadku normalnie pracującej biogazowni rzadkie są sytuacje związane z emisją substancji złoonych, jednak ze zwiększoną intensywnością występują one w przypadku awarii. Niekiedy właściwości odorowe mają surowce dostarczane do biogazowni, a także masa pofermentacyjna. W celu uniknięcia protestów społecznych, kontroli, a nawet zamknięcia biogazowni zalecane jest zainwestowanie w dodatkowe środki zapobiegawcze. Koszty takich inwestycji zwykle nie przekraczają 2% całkowitych kosztów inwestycyjnych poniesionych na budowę biogazowni, a koszty eksploatacji stanowią nie więcej niż 0,5% kosztów całkowitych (według danych z rynku duńskiego). Istnieje wiele różnych metod ograniczania uciążliwości zapachowej, do przykładowych z nich należą:

- zachowanie odpowiedniej odległości od zabudowy mieszkaniowej;
- zmiana stosowanych substratów na inne, tj. o mniejszej uciążliwości odorowej;
- hermetyzacja linii i pomieszczeń produkcyjnych;
- zastosowanie technik oczyszczania gazów odlotowych;
- stosowanie technik eliminujących odory, np. biofiltrów, bioskruberów, biofluczek, metod fizyko-chemicznych, ozonowania, naświetlania promieniowaniem UV [30].

## Wnioski

Biogaz – cenny produkt utylizacji biomasy zwykle zawiera liczne zanieczyszczenia o właściwościach złoonych



Tabela 3. Uproszczona charakterystyka oddziaływania zapachowego wybranych substratów z procesu fermentacji metanowej [30]

Substrat	Charakterystyka zapachu	Wybrane produkty rozkładu biomasy odpowiedzialne za jej nieprzyjemny zapach
Kiszonka kukurydzy (zagniwająca)	zapach kwaśny (kwas masłowy), pleśniowy i stęchły	kwas masłowy, aminy biogenne, amoniak
Odpady poubojowe	zapach padliny	siarkowodór, merkaptany, aldehydy, kwasy tłuszczowe, aminy alifatyczne
Gnojowica	zapach kiszonych ogórków	merkaptany, aminomerkaptany, amoniak, indol, skatol, aminy i kwasy tłuszczowe, siarkowodór
Wywar gorzelniany	zapach chlebowy, fermentacyjny, gorzelniany	siarkowodór, amoniak

Tabela 4. Charakterystyka zapachowa najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń biogazu [30]

Nazwa substancji	Wzór sumaryczny	Charakterystyka zapachu
Tiole (merkaptany)	$\text{CH}_3\text{SH}$ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	zapach zgniłej kapusty lub czosnku
Siarkowodór	$\text{H}_2\text{S}$	zapach zgniłych jaj
Amoniak	$\text{NH}_3$	ostry, gryzący zapach amoniakalny
Siarczek dimetylu	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	zapach gnijących warzyw
Siarczek dietylu	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{S}$	zapach podobny do czosnku
Kwas butanowy	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	zapach zjełczałego tłuszczu
Metyloamina i trimetyloamina	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	zapach gnilny, rybi
Tiofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	zapach gnilny przypominający czosnek
Chlorofenol	$\text{ClC}_6\text{H}_5\text{O}$	leków, fenolowy
Indol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{NH}_2$	mdły, fekalny
Skatol (3-metyloindol)	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	mdły, fekalny
Tolilotiol (tiokrezol)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$	zapach skunksa, zjełczałego tłuszczu



i toksycznych, jak siarkowodór, merkaptany, amoniak, związki chloroorganiczne, siloksany, mono- i ditlenek węgla, z których związki siarki, azotu, chloru i krzemu powinny być usuwane do poziomu wynikającego z wymagań technologicznych.

Skład biogazu i zawartość w nim zanieczyszczeń zależą od rodzaju surowca i sposobu realizacji procesu fermentacji metanowej.

Ryzyko zatrucia w przypadku biogazu zależy przede wszystkim od ilości zawartego w nim siarkowodoru, natomiast do oceny zagrożenia wybuchem w praktyce wykorzystuje się wartość dolnej i górnej granicy wybuchowości dla czystego metanu, ponieważ dla biogazu granice te zależą w znacznym stopniu od jego składu i nie są łatwe do oszacowania.

W przypadku normalnie pracującej biogazowni rzadkie są sytuacje emisji substancji złownych i toksycznych, częściej zdarzają się one podczas awarii, ale można im zapobiegać przestrzegając przepisów BHP oraz stosując właściwe systemy zabezpieczające.

## Literatura

- [1] Klemba K., 2015, Ekonomiczne i ekologiczne aspekty odsiarczania biogazu. Praca inżynierska, IChOIe, Pł., Łódź.
- [2] Abatzoglou N., Boivin S., 2009, A review of biogas purification processes, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 3, 42-71.
- [3] Curkowski A., Mroczkowski P., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G., *Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie*. Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o. o., Warszawa 2009, [http://www.mae.com.pl/files/poradnik\\_biogazowy\\_mae.pdf](http://www.mae.com.pl/files/poradnik_biogazowy_mae.pdf), 26.10.2015 r.
- [4] Wilk J., 2011, Wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji biogazu, *Aura*, 5, 18-20.
- [5] Kociotek-Belawejder E., Wilk Ł., 2011, Przegląd metod usuwania siarkowodoru z biogazu, *Przem. Chem.*, 90(3), 389-397.
- [6] Gaj K., Ciołek J., Pakuluk A., Steininger M., 2014, Siloksany w biogazie – geneza, zagrożenia, problemy analityczne, *Gaz, Woda Techn. Sanit.* 10, 394-397.
- [7] Cebula J., *Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [8] Zajac G., Szyszlak-Bargłowicz J., Słowik T., 2013, Produkcja i wykorzystanie biogazu w oczyszczalni ścieków „Hajdów”, *Gaz, Woda, Tech. Sanit.*, 2, 93-95.
- [9] Aleksandrow S., Michalak D., 2013, Analiza potencjału regionu łódzkiego pod kątem budowy biogazowni, *Acta Innov.*, 7, 28-44.
- [10] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Wolf W., 2014, Praktyczne metody oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Cz. 1. Zastosowanie sorbentów stałych, *Acta Innov.*, 12, 24-35.
- [11] Zagdański D., 2014, Realizacja i funkcjonowanie biogazowni rolniczej. Przykład wybranego obiektu, *Aura*, 6, 16-18.
- [12] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W. M., 2015, Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych, *Acta Innov.* (w druku).
- [13] Wawer P., 2014, Bezpieczeństwo biogazowni rolniczej, *Ekol. Tech.*, 22(2), 64-69.
- [14] Trzebiński J., 2012, Biogazownia rolnicza zagrożenia dla środowiska, WIOŚ Rzeszów, referat na seminarium w Boguchwale, 02.03.2012. <http://www.forum.obywatelskie.net.pl/sites/default/files/szczepanjonko/BIOGAZOWNIA.pdf>, 02.07.2015.
- [15] 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.
- [16] Żarczyński A., Fret M., 2014, Niektóre aspekty oddziaływania stacji paliw na środowisko naturalne, *Gaz, Woda, Tech. Sanit.*, 1, 2-6.
- [17] Manahan S., *Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- [18] Stetkiewicz J., 2011, Siarkowodór, *Podst. Metody Oceny Środ. Pracy*, (70)4, 97-117.
- [19] Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B., *Odory*, PWN, Warszawa 2002.
- [20] Szłek M., 2012, Światowe trendy analityczne w oznaczaniu składników śladowych zawartych w biogazie, *Nafta-Gaz*, 11(68), 821-826.
- [21] Szykowska M., Wojciechowska E., Węglińska A., Paryczak T., 2009, *Odory. Aktualny problem w ochronie środowiska*, *Przem. Chem.*, 88(6), 712-720.
- [22] Szykowska M.I. (red), Zwoździak J. (red), *Współczesna problematyka odorów*, WNT, Warszawa 2010. ISBN 978-83-204-3674-7.
- [23] Gattermann H., Kaltschmitt M., Niebaum A., Schattauer A., Scholwin F., Weiland P. *Produkcja i wykorzystanie biogazu*, Institut für Energetik und Umwelt GmbH, 2010. <http://www.ieo.pl/pl/aktualnosci/183-produkcjabiogazu.html>, 10.12.2014.
- [24] Piotrowski J. (red.), *Podstawy toksykologii*, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2006.
- [25] Centralny Instytut Ochrony Pracy, [http://archiwum.ciop.pl/zasoby/0032\\_Tlenek\\_wegla.pdf](http://archiwum.ciop.pl/zasoby/0032_Tlenek_wegla.pdf) [dostęp: 28.11.2014 r.].
- [26] Żarczyński A., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Misiak M., 2002, Emisja dioksyn z procesów termicznych i jej przeciwdziałanie, *Przem. Chem.*, 81(9), 596-601.
- [27] Biegańska J., Stanuch I., 2014, Siloksany w biogazie. *Arch. Gosp. Odpadami Ochr. Środ.*, 16(2), 1-8.
- [28] Tansel B., Surita S.C., 2014, Oxidation of siloxanes during biogas combustion and nanotoxicity of Si-based particles released to the atmosphere, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 37, 166-173.
- [29] Wang D.G., Norwood W., Alaei M., Byer J.D., Brimble S., 2013, Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere* 93(5), 711-725.
- [30] Curkowski A., Michałowska-Knap K., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G., *Studium przypadku akceptacji społecznej i oceny ryzyka uciążliwości odorowej dla biogazowni rolniczych*, Instytut Energetyki Odnawialnej, Warszawa 2014.



**Konrad Łuzniak**

konrad.luzniak@gmail.com

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

# Cukrzyca – choroba cywilizacyjna XXI wieku. Opatrunki polimerowe w leczeniu zespołu stopy cukrzycowej

## Wstęp

W XXI wieku jednym z większych socjalno-ekonomicznych problemów, z jakimi przyszło się zmagać ludzkości, jest zespół chorób zwany cukrzycą. Problem ten jest tak poważny, iż możemy mówić o zjawisku swoistej, światowej epidemii. Jak donosi raport Międzynarodowej Federacji Diabetologicznej (IDF) w 2014 roku odnotowano 387 milionów przypadków zachorowań na cukrzycę. Szacuje się, że liczba zachorowań w 2035 roku znacząco wzrośnie i będzie wynosiła 587 milionów [1].

Cukrzycę (ang. *Diabetes mellitus* – DM) zdefiniować można jako zespół zaburzeń metabolicznych prowadzących do wystąpienia hiperglikemii, czyli podwyższonego stężenia glukozy we krwi. Wyróżnić można kilka typów tego schorzenia:

- a) Typ I (insulinozależna) – charakteryzuje się utratą zdolności produkcji insuliny przez komórki  $\beta$  wysp trzustkowych. Osoba chora do końca życia zmuszona jest przyjmować insulinę ze źródeł zewnętrznych (syntetyczny odpowiednik hormonu). Ten typ schorzenia, nieleczony doprowadza do śmierci chorego.
- b) Typ II (insulinoniezależna) – charakteryzuje się nieefektywnym działaniem insuliny. Organizm jest w stanie produkować hormon, ale jego odpowiedź jest nieodpowiednia lub niewystarczająca.
- c) Cukrzyca ciążowa występująca u zdrowych dotąd kobiet w okresie ciąży, u których stwierdzono podwyższony poziom glukozy we krwi. Choroba ta ma niekorzystny wpływ na rozwój płodu [1].

Długofalowe podwyższone stężenie glukozy we krwi prowadzić może do szeregu komplikacji. Najczęstszymi powikłaniami cukrzycy są: retinopatia, neuropatia, nefropatia, zaburzenia krzepnięcia krwi, ślepoty jak również najbardziej bolesne i uciążliwe z nich czyli zespół stopy cukrzycowej [2].

## Zespół stopy cukrzycowej

Zespół stopy cukrzycowej (ang. *Diabetic Foot Ulcer* – DFU) to owrzodzenie wywołane infekcją i/lub uszkodzenie głębokich tkanek w obrębie kończyn dolnych. Głównymi czynnikami patogenetycznymi DFU są: neuropatia cukrzycowa (uszkodzenie układu nerwowego), urazy mechaniczne oraz angiopatia (niedokrwienie związane z degradacją istniejących już naczyń krwionośnych oraz zaburzenie w tworzeniu nowych). Problem niedokrwienia tkanek jest czynnikiem determinującym wydłużony czas gojenia się owrzodzonej rany [3].

W procesie gojenia się tkanek niezwykle istotną rolę odgrywa angiogeneza czyli proces tworzenia nowych naczyń krwionośnych. Proces ten jest skomplikowany i składa się z kilku etapów. Sterowany jest poprzez czynniki wywołujące lub też hamujące neowaskularyzję. Do najważniejszych z nich zaliczyć możemy: naczyniowo–śródbłonkowy czynnik wzrostu (VEGF) oraz czynniki wzrostu fibroblastów (FGF) [4].

Badania statystyczne prowadzone przez IDF pokazują, że u około 20% pacjentów borykających się z zespołem stopy cukrzycowej konieczne jest przeprowadzenie amputacji kończyny w celu zahamowania dalszego rozprzestrzeniania się infekcji [1,3].

## Rodzaje opatrunków w leczeniu zespołu stopy cukrzycowej

Pierwsze opatrunki miały jedynie za zadanie chronić ranę przed czynnikami zewnętrznymi. Od współczesnych opatrunków oczekuje się znacznie więcej. Odkrycie tak zwanego „mokrego” opatrunku zrewolucjonizowało przemysł medyczny. Dowiedziono, iż opatrunek ten przyczynia się do szybszego i efektywniejszego gojenia się rany. Dobór odpowiedniego opatrunku do konkretnego rodzaju rany jest niezwykle istotnym procesem leczenia. Wyróżnić możemy co najmniej cztery rodzaje opatrunków stosowanych w leczeniu zespołu stopy cukrzycowej [5]:

**Hydrokolidy** – wilgotne opatrunki składające się najczęściej z warstwy podłoża (półprzepuszczalna folia, pianka, włóknina poliestrowa) oraz warstwy hydrofilowo/koloidalnej mogącej zawierać żele wykonane np. z kolagenu, żelatyny czy polisacharydów. Opatrunek taki w momencie kontaktu z wysiękiem z rany absorbuje płyn tworząc wilgotne środowisko. Opatrunki te są półprzepuszczalne dla wody i tlenu. Stosowanie tego rodzaju opatrunku zostało zakwestionowane przez środowisko medyczne, ponieważ dla silnie zainfekowanych ran istniało ryzyko wystąpienia niedotlenienia rany. Przykładem opatrunku hydrokoloidowego wytwarzanego na skalę przemysłową jest Granu-Derm™ (alginianowa warstwa hydrokoloidowa z warstwą poliuretanową) [5,6].

**Hydrożele** – opatrunki te są najczęściej stosowane w celu utrzymania wysokiej wilgotności środowiska rany. Hydrożele to trójwymiarowe sieci polimerowe, których wolne przestrzenie wypełnione są przez wodę. W składzie opatrunku może znajdować się jeden lub wiele różnych polimerów [7]. Hydrożele zdolne są zabsorbować znaczne ilości wody, wielokrotnie większe od ich suchej masy. Żele usieciowane kowalencyjnie lub niekowalencyjnie wykazywać mogą różne stopnie spęczenia. Tak samo, jak w przypadku opatrunków hydrokoloidowych, hydrożele zdolne są do promowania autolitycznych procesów oczyszczania z tkanki martwej, jak również są bardziej skuteczne w procesie osuszania rany z wysięków. Niekorzystne jest stosowanie tych opatrunków w ranach z dużą ilością wysięków. Prowadzić to może do maceracji (łac. *maceratio* – rozmoczenie) tkanek, a co za tym idzie do problemów w procesie gojenia. Opatrunek hydrożelowy ma unikalną właściwość, może być usuwany i nakładany na ranę bez ingerencji w jej strukturę. Dzięki częstej zmianie opatrunku wyeliminować można problem maceracji tkanek. Opatrunki te są: elastyczne, biogodne oraz przepuszczalne dla wody i tlenu. Przykładem opatrunku hydrożelowego wytwarzanego na skalę przemysłową jest AQUA-GEL® (kompozycja wodnych roztworów polimerów naturalnych i syntetycznych poddanych działaniu promieniowania jonizującego) [5,8].

**Pianki** – opatrunki o strukturze pianki zostały opracowane do zastosowań przy ranach potrzebujących średniego lub zwiększonego osuszenia. Ich zdolność do osuszania rany jest zależna od właściwości konkretnego materiału polimerowego oraz grubości pianki. Opatrunki te są bardzo chłonne, wykazują właściwości ochronne i amortyzujące. Przykładem komercyjnie wytwarzanego opatrunki typu pianka jest produkt kryjący się pod handlową nazwą Du-ODERM® CGF® (pianka wykonana z poliuretanu) [5,6].

**Folie** – opatrunki tego typu są zwykle trwałe, przezro-

czyste, łatwe w użyciu, przylegające do rany, tanie, jak również częściowo przepuszczalne dla tlenu i pary wodnej. Główną wadą tego typu opatrunków jest to, że mogą być stosowane tylko do ran z niewielką ilością wysięków. Stosowane są najczęściej w połączeniu z innymi typami opatrunków. Przykładem takiego połączenia jest produkt o nazwie: Biatain Ibu Foam Dressing Nonadhesive. Składa się on z poliuretanowej folii jak również z poliuretanowej pianki, polietylenu i ibuprofenu [5,9].

## Polimery stosowane w opatrunkach leczących DFU

Efektywność gojenia się ran zależy od kilku czynników, takich jak: rodzaj rany, stopień uszkodzenia tkanek głębokich, uwarunkowania pacjenta, a także efekt terapeutyczny (kontrola wilgotności rany, zdolność do pochłaniania wysięków oraz możliwość dostarczania substancji leczniczych). Istnieje wiele materiałów polimerowych, z których można wykonywać opatrunki do leczenia DFU.

Do pierwszej grupy zaliczyć możemy polimery naturalne takie jak chitozan, kolagen, alginiany, kwas hialuronowy (HA), fibryny, elastyny oraz dekstran. Natomiast na szczególną uwagę zasługują:

**Chityna** jest jednym z najliczniej występujących polisacharydów w przyrodzie. Znaleźć ją można między innymi w egzoszkielecie stawonogów, skorupiaków, mięczaków, a nawet w ścianach komórkowych pewnych grzybów. Pozyskanie tego polisacharydu nie wymaga dużych nakładów finansowych. Chityna podczas procesu termochemicznej deacetylacji w środowisku zasadowym przekształcana jest w chitozan. Właściwości chemiczne, fizyczne i biologiczne chitozanu zależą od stopnia deacetylacji, jak również od ciężaru cząsteczkowego. Chitozan jest polimerem biodegradowalnym, biokompatybilnym, nietoksycznym, antibakteryjnym, jak również wykazuje właściwości ściągające. Chitozan i jego pochodne zwiększają krzepnięcie krwi, przez co przyspieszają proces gojenia się ran [5,10].

**Kwas hialuronowy** jest naturalnym polisacharydem będącym głównym składnikiem macierzy zewnątrzkomórkowej (ECM). Kwas hialuronowy zbudowany jest z naprzemiennie występujących merów kwasu D–glukuronowego i N–acetylo–D–glukozaminy połączonych wiązaniami  $\beta(1\rightarrow4)$  i  $\beta(1\rightarrow3)$  glikozydowymi. HA jest zwykle pozyskiwany z pępowiny, płynu stawowego oraz z grzebieni kogutów. Właściwości tego polisacharydu silnie zależą od ciężaru cząsteczkowego. Kwas hialuronowy jest odpowiednim materiałem na opatrunki, ponieważ cechuje się biokompatybilnością, antyalergicznością, a co najważniejsze przyczynia się





do migracji i różnicowania się komórek nabłonka inicjując angiogenezę [5].

**Dekstran** składa się z reszt D–glukozy połączonych wiązaniami  $\alpha$ –1,6 glikozydowymi o różnym stopniu rozgałęzienia. Dekstran jest hydrofilowy, dobrze rozpuszczalny w wodzie, obojętny w układach biologicznych i łatwo funkcjonalizowalny dzięki występowaniu w swojej strukturze reaktywnych grup hydroksylowych. Dekstran jest dostępny w szerokim zakresie mas cząsteczkowych. Jest polimerem biodegradowalnym, biokompatybilnym, odpornym na adsorpcję białek i nie wpływa na żywotność komórek. Dlatego też jest dobrym polimerem do zastosowań medycznych. Wykorzystywany jest do regeneracji ubytków kości, skóry i tkanki podskórnej, a także w systemach dostarczania leków. Dekstran wykazuje właściwości angiogenne [5,11].

Do drugiej grupy materiałów polimerowych, z których można syntetyzować opatrunki do leczenia zespołu stopy cukrzycowej, należą polimery syntetyczne takie jak: poli(alkohol winylowy) (PVA), poli(glikol etylenowy) (PEG), poli(N – winylo piroolidon) (PVP), poliuretan (PU), poliester (PLA – poli(kwas mlekowy), PCL – polikaprolakton). Ze względu na swoje właściwości najpowszechniej stosowanymi polimerami są:

**Poli(alkohol winylowy)** jest hydrofilowym, nietoksycznym, niekancerogennym, biokompatybilnym polimerem uzyskanym na drodze hydrolizy octanu winylu. PVA znalazł szerokie zastosowanie w inżynierii tkankowej i w systemach dostarczania leków. Z polimeru tego można formować włókna, tkaniny, gąbki i folie. Wykazują one dobrą odporność chemiczną i enzymatyczną, jak również dobrą przepuszczalność tlenu. Opatrunki wykonane z PVA wykazują niekorzystne właściwości mechaniczne (niską wytrzymałość i elastyczność, a także stosunkowo niską trwałość termiczną). Właściwości te można poprawić poprzez zmieszanie PVA z innymi polimerami np. naturalnymi lub też poddać go procesowi chemicznego lub fizycznego sieciowania [5,12].

**Poli(glikol etylenowy)** – hydrofilowy, biokompatybilny, giętki, nietoksyczny i nieimmunogeny polimer, odporny na adsorpcję białek. PEG może być syntetyzowany metodą anionowej lub kationowej polimeryzacji tlenku etylenu. Poli(glikol etylenowy) wykazuje podobne korzystne i niekorzystne właściwości jak PVA. Zmieszanie PEG z innymi polimerami skutkuje otrzymaniem opatrunku o lepszych właściwościach użytkowych [5].

**Poli(N – winylopiroolidon)** jest polimerem hydrofilowym i biokompatybilnym tak samo jak opisane wcześniej PVA i PEG. Znalazł on szerokie zastosowanie w przemyśle biomedycznym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Opatrunki hydrożelowe wytworzone na bazie

PVP cechuje duży stopień pochłaniania wysięków z rany oraz dobra przepuszczalność tlenu. Po zmieszaniu PVP z innymi polimerami takimi jak PEG czy agar i poddaniu takiej mieszaniny sieciowaniu, uzyskać można materiał o bardzo dobrych właściwościach użytkowych (wysoka wytrzymałość, elastyczność i stabilność termiczna). Proces wytwarzania opatrunków hydrożelowych na bazie PVP jest łatwy i stosunkowo niedrogi. Radiacyjną metodą wytwarzania hydrożeli, stosowaną z powodzeniem w przemyśle, opracowano w zespole Chemii Radiacyjnej Stosowanej Politechniki Łódzkiej pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Janusza M. Rosiaka. Ogromną zaletą tej metody jest brak stosowania dodatkowych środków sieciujących mogących mieć niekorzystny wpływ na proces gojenia się rany. Metoda ta pozwala nie tylko wytworzyć, ale również wysterylizować opatrunek podczas jednego procesu [8].

Opatrunki stosowane w leczeniu trudno gojących się ran mogą zostać modyfikowane poprzez dodanie substancji leczniczej do opatrunku. Materiał taki będzie nie tylko wspomagał leczenie dzięki właściwościom materiału z jakiego jest wykonany, ale również dzięki obecności środków farmakologicznych będzie biologicznie aktywny. U osób cierpiących na zespół stopy cukrzycowej stwierdzono obniżony poziom czynników wzrostu takich jak VEGF czy FGF [13]. Ciekawą koncepcją stosowaną już w przemyśle jest uwalnianie substancji biologicznie aktywnych np. z opatrunku hydrożelowego. Opatrunek hydrożelowy może być doskonałym i łatwym sposobem na dostarczanie leku bezpośrednio w miejsce trudno gojącej się rany zespołu stopy cukrzycowej.

## Podsumowanie

Zespół stopy cukrzycowej jest powikłaniem choroby zagrażającej z roku na rok coraz większej grupie ludzi. Powikłanie to z powodu rozległego zakażenia prowadzić może do amputacji kończyny, a co gorsza w ekstremalnych przypadkach do śmierci chorego. Dlatego też konieczny jest rozwój nowych, lepszych i bardziej efektywnie działających opatrunków wykonanych na bazie polimerów.

## Literatura

- [1] IDF Diabetes Atlas (6<sup>th</sup> ed.) (2013).
- [2] Korzon-Burakowska A., 2008, „Zespół stopy cukrzycowej – patogeneza i praktyczne aspekty postępowania”, Forum Medycyny Rodzinnej, tom 2, nr 3, 234-241.
- [3] Strojek K., Fabian W., Koziarska-Rościszewska M., Szymczyk I., „Cukrzyca. Praktyka lekarza rodzinnego”, PZWL, 2008.
- [4] Siebert J., Reiwer-Gostomska M., 2009 „Rola czynników wzrostu w powstawaniu powikłań cukrzycy”, Kardiologia Pol; 67: 62-64.

[5] Moura Liane I.F. et al., 2013, „Recent advances on the development of wound dressings for diabetic foot ulcer treatment – A review” *Acta Biomaterialia* 9, 7093–7114.

[6] Hilton J.R., Williams D.T., Beuker B., Miller D.R., Harding K.G., 2004, “Wound dressings in diabetic foot disease”, *Clin Infect Dis*, 39(Suppl. 2): S100–103.

[7] Rosiak J., 1994, “Radiation formation of hydrogels for drug delivery”, *J. Controlled Release*, 31, 9–19

[8] Rosiak J.M. and Yoshii F., 1999, „Hydrogels and their medical applications”, *Nucl. Instr. and Meth., B*, 151(1-4), 56–64.

[9] Fonder M.A., Lazarus G.S., Cowan D.A., Aronson-Cook B., Kohli R., Mamelak A.J., 2008, „Treating the chronic wound: a practical approach to the care of nonhealing wounds and wound care dressings”, *J Am Acad Dermatol*; 58:185–206.

[10] Huang S., Fu X., 2009, “Naturally derived materials – based

cell and drug delivery systems in skin regeneration”, *J Control Release*; 142:149–59.

[11] Sun G., Zhang X., Shen Y., Sebastian R., Dickinson L.E., Fox-Talbot K., et al., 2011, “Dextran hydrogel scaffolds enhance angiogenic responses and promote complete skin regeneration during burn wound healing” *PNAS*, 108:20976–20981.

[12] Hwang M.R., Kim J.O., Lee J.H., Kim Y.I., Kim J.H., Chang S.W., et al., 2010, “Gentamicinloaded wound dressing with polyvinyl alcohol/dextran hydrogel: gel characterization and in vivo healing evaluation”, *AAPS PharmSciTech*; 11:1092–1103.

[13] Kulwas A. et al., 2015, “Circulating endothelial progenitor cells and angiogenic factors in diabetes complicated diabetic foot and without foot complications”, *Journal of Diabetes and Its Complications*, 29, 686–690.

### Michał Gacki

michal.gacki@dokt.p.lodz.pl

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

## Niesteroidowe Leki Przeciwzapalne – dawniej i dziś

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) należą do największej i najbardziej popularnej grupy leków o działaniu przeciwbólowym, przeciwgorączkowym i przeciwzapalnym [1]. Termin ten (niesteroidowe leki przeciwzapalne) pierwszy raz został użyty przez Withehausa w 1960 roku, podczas Międzynarodowego Kongresu Endokrynologii w Kopenhadze [2]. Jednakże naturalne preparaty o działaniu kojącym były stosowane od bardzo dawna. Już ponad 2500 lat temu leczono pacjentów roślinami zawierającymi w swoim składzie naturalne źródło salicylanów. Hipokrates zalecał stosowanie ekstraktu z kory wierzby w celu złagodzenia bólu porodu i obniżenia gorączki. Jako środek przeciwbólowy i przeciwgorączkowy stosowano również wywar z suszonych liści mitru czy wyciąg z topoli. Erę syntetycznych niesteroidowych leków przeciwzapalnych zapoczątkowało otrzymanie przez Kolbe kwasu salicylowego w 1859 roku [3, 4]. Masowa produkcja tego leku rozpoczęła się w 1860 roku. Jednak ze względu na toksyczność (drażniące błonę śluzową żołądka) oraz niedobry smak nie stosowanego go zbyt chętnie. Zsyntezowanie pochodnej kwasu salicylowego (kwas acetylosalicylowy) przez Feliksa Hofmana w 1897 roku zapoczątkowało poszukiwanie leków o silniejszym działaniu i mniejszej toksyczności [5, 6]. Prawdziwy przełom nastąpił w latach dziewięćdziesiątych XX wieku, kiedy to

John Vane odkrył mechanizm działania NLPZ, wydarzenie to zbiegło się z odkryciem dwóch izoform cyklooksygenazy (COX-1, COX-2) przez Simmondsa [4].

Zgodnie z zaleceniami Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) dotyczącej terapii bólowej, niesteroidowe leki przeciwzapalne są podstawowymi lekami zalecanymi w terapii bólu umiarkowanego i łagodnego. W przypadku bólów przewlekłych NLPZ znajdują się na pierwszym miejscu tzw. „drabiny analgetycznej” tj. schematu podawania leków w celu zmniejszenia bólu [3]. Ostatnie doniesienia wskazują, że NLPZ mogą zapobiegać powstawaniu raka jelita grubego, zmniejszając także ryzyko wystąpienia choroby Alzheimera [7, 8].

Niesteroidowe leki przeciwzapalne należą do najczęściej przepisywanych medykamentów na świecie, codziennie stosuje je ponad 30 milionów ludzi [9, 10]. Dowodem ich popularności są podawane w bilionach liczby sprzedawanych i przepisywanych tabletek. Każdego roku w USA sprzedaje się ok. 30 miliardów tabletek niesteroidowych leków przeciwzapalnych oraz ok. 70 milionów recept przepisywanych przez lekarzy [11]. Obecnie szacuje się, że rocznie wykorzystuje się 45 tysięcy ton kwasu acetylosalicylowego. Dochody ze sprzedaży NLPZ na świecie sięgają 14 bilionów dolarów rocznie [4]. Ogromna popularność tych leków



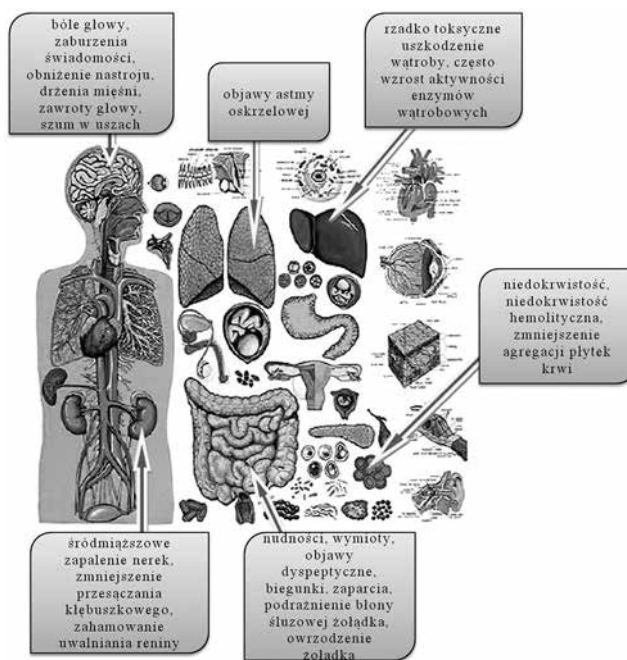


Rys. 1. Charakterystyka popularnych medykamentów [13]

może świadczyć o ich skuteczności [11] oraz zróżnicowanej aktywności przeciwbólowej, przeciwgorączkowej i przeciwzapalnej [12]. Do najbardziej popularnych NLPZ zaliczamy m.in. diklofenak, ketoprofen, kwas acetylosalicylowy, ibuprofen, naproxen [10]. Charakterystykę niektórych z nich przedstawia rys. 1.

Bardzo szerokie rozpowszechnienie i ogólnodostępność niektórych preparatów bez recepty wiąże się z dużą częstotliwością objawów niepożądanych [14]. Popularne działania niepożądane przedstawia rysunek 2. Jak wskazują obserwacje kliniczne, NLPZ są odpowiedzialne za przeszło ok. 20% wszystkich rejestrowanych corocznie na świecie działań niepożądanych i znajdują się w pierwszej piątce przyczyn hospitalizacji w wyniku ciężkich powikłań polekowych [15]. W USA corocznie jest 100 tysięcy hospitalizacji spowodowanych występowaniem powikłań na skutek stosowania niesteroidowych leków przeciwzapalnych. W większości są to krwawienia z przewodu pokarmowego i objawy pogorszenia funkcji nerek. Dotyczy to głównie osób po 65 roku życia [16].

Skutki uboczne stosowania niesteroidowych leków przeciwzapalnych wynikają z mechanizmu ich działania [9], który polega na hamowaniu aktywności enzymów biorących udział w przemianie kwasu arachidonowego. Należą do nich cyklooksygenaza-1 (COX 1), cyklooksygenaza-2 (COX-2) oraz w mniejszym stopniu lipooksygenazy [11]. Forma indukowana COX-2 powstaje głównie w odpowiedzi na bodziec zapalny, natomiast konstytutywna COX-1 odpowiedzialna jest za tworzenie prostaglandyn (PG) w warunkach fizjologicznych m.in. w celu zapewnienia działania ochronnego PG na błonę śluzową żołądka [3]. Hamowanie



Rys. 2. Działania niepożądane NLPZ [15]

aktywności obu form cyklooksygenaz powoduje zmniejszenie wytwarzania prostaglandyn nasilających proces zapalny, jak również prostaglandyn o działaniu ochronnym [12]. Mechanizmy wpływu NLPZ na COX-1 i COX-2 są różne i zależą od budowy chemicznej poszczególnych leków [17]. Obecnie znane są preparaty działające wybiórczo i selektywnie względem obu form cyklooksygenazy (tabela 1) [18]. Zsyntezowanie wybiórczych inhibitorów COX-2, pozwoliło na zmniejszenie powikłań ze strony układu pokarmowego o 50% [16].



Tabela 1. Podział NLPZ względem selektywności działania na COX-1 i COX-2 [18]

Preparaty nieselektywne (klasyczne)	Preparaty selektywne	Preparaty wybiórcze (koksyby)
Siła działania na COX-1 i COX-2 podobna	Siła działania na COX-2 większa niż na COX-1	Siła działania na COX-2 >> COX-1
<ul style="list-style-type: none"> <li>– ibuprofen</li> <li>– indometacyna</li> <li>– ketoprofen</li> <li>– naproksen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– nimesulid</li> <li>– meloksykam</li> <li>– diklofenak</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– rofekoksyb</li> <li>– celekoksyb</li> </ul>

Wzrost świadomości oraz wiedzy na temat toksyczności NLPZ doprowadziły do zmniejszenia zużycia tych leków na świecie. Obserwuje się wzmożone badania farmakologiczne nad otrzymaniem bardziej skutecznych i bezpiecznych preparatów [19]. Obiecujące wyniki dają badania właściwości kompleksotwórczych NLPZ z metalami. Jak się okazuje kompleksy metali z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi wykazują niższą toksyczność i wyższą aktywność w porównaniu do wolnego leku [20, 21]. W ostatnim czasie badania połączeń koordynacyjnych metali z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi jest bardzo popularne. W dostępnej literaturze najczęściej badane były kompleksy z metalami: miedzią, manganem, cynkiem i srebrem. Sharma wraz z współpracownikami zbadali właściwości fizykochemiczne i biologiczne kompleksu cynku z naproksenem. Okazuje się, że otrzymany związek charakteryzuje się wyższą aktywnością i większą rozpuszczalnością w porównaniu do leku macierzystego. Ponadto jony cynku cechują właściwości przeciwrzodowe i przeciwzapalne. W konsekwencji otrzymany kompleks wykazywał znacznie mniejszą tendencję do działań niepożądanych [21]. W 2014 roku Feng i współpracownicy opracowali metodę syntezy szeregu kompleksów kwasu mefenamowego z manganem i zbadali ich efekt farmaceutyczny. Po wykonaniu testów okazało się, że wszystkie otrzymane związki wykazują wyższą aktywność hamującą względem lipooksygenazy (LOX-1), w porównaniu do wolnego liganda. Ponadto kompleksy te wykazują wyższą aktywność przeciwutleniającą. Prace te stanowią dowód doświadczalny, że kompleksy metali z NLPZ mogą wchodzić w interakcje z enzymami w sposób bardziej specyficzny i bardziej efektywny niż wolny lek [22].

W ramach badań eksperymentalnych wykonanych podczas realizacji pracy inżynierskiej opracowałem metody syntezy i otrzymałem w postaci stałej połączenia koordynacyjne cynku z ketoprofenem (nazwa handlowa ketonal)

nieopisane dotychczas w literaturze naukowej. Właściwości koordynacyjne otrzymanych połączeń zbadłem metodami spektroskopowymi w podczerwieni, które w sposób jednoznaczny potwierdziły tworzenie wiązania koordynacyjnego między atomem centralnym, a ligandem. Wykonane badania derywatograficzne metodą TG/DTG pozwoliły określić wpływ kompleksowania na właściwości termiczne.

Mając na uwadze fakt że, niesteroidowe leki przeciwzapalne wykazują właściwości kompleksujące jony metali, a otrzymane połączenia charakteryzują się lepszym działaniem farmakologicznym oraz mniejszą toksycznością. Można sądzić, że w najbliższym czasie chemia koordynacyjna stanie się nową ścieżką na drodze rozwoju niesteroidowych leków przeciwzapalnych.

### Literatura

- [1] Bloor K.M., 1996, Is there scope for improving the cost-effective prescribing of NSAIDs?, *Pharmacoeconomics*, 9(6), 484-496.
- [2] Buer J.K., 2014, Origins and impact of the term 'NSAID', *Inflammopharmacol*, 22, 263-267.
- [3] Międzybrodzki M., 2004, Kierunki poszukiwań i zastosowanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych, *Postępy Hig Med. Dośw.*, 58, 438-448.
- [4] Świerkot J., 2005, Czy można poprawić klasyczne niesteroidowe leki przeciwzapalne? *Reumatologia*, 43(3), 171-176.
- [5] Vonkeman H.E., 2010, Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs: Adverse Effects and Their Prevention, *Complications of Therapy*, 39, 294-312.
- [6] Patrono C., Rocca B., 2009, Nonsteroidal antiinflammatory drugs: Past, present, future, *Pharmacological Research*, 59, 258-289.
- [7] Etminan M., Gill S., Samii A., 2003, Effect of non-steroidal antiinflammatory drugs on risk of Alzheimer's disease: systematic review and meta-analysis of observational studies, *BMJ*, 327, 128-31.
- [8] Szekely C.A., Town T., Zandi P.P., 2007, NSAIDs for the chemoprevention of Alzheimer's disease, *Subcell Biochem*, 42, 229-48.
- [9] Lee M., Feldman M. 1997, The aging stomach: implications for NSAID, *Gastroenterology*, 41, 425-426.
- [10] Reguła J., Wocial T., Kraszewska E., 2011, Stosowanie niesteroidowych leków przeciwzapalnych w Polsce- badanie ankietowe



u 38 tysięcy chorych, *Gastroenterologia Kliniczna*, 3(2), 72-78.

[11] Wolfe M.M., Lichtenstein D.R., Singh G., 1999, Gastrointestinal toxicity of nonsteroidal antiinflammatory drugs, *New Engl J Med*, 340, 1888-99.

[12] Puskiewicz M., 2003, Nonsteroidal anti-inflammatory drugs, *Przewodnik lekarza*, 3, 32-38.

[13] <http://www.zdrownaturalnie.pl/2015/03/zestawienie-popularnych-lekow.html> 20.10.2015.

[14] Rell K., 2011, Wybrane aspekty bezpieczeństwa leczenia NLPZ, *Radiatr Med. Rodz*, 7 (1), 41-48.

[15] Korzeniowska K., Wietlicka I., Szałek E., 2010, Działania niepożądane w przewodzie pokarmowym po terapii NLPZ – opis przypadku, *Współczesna Farmacja*, 3, 102-107.

[16] Lisowska B, Rell-Bakalarska M, Rutkowska-Sak L., 2006, Niesteroïdowe leki przeciwzapalne – blaski i cienie, *Reumatologia*, 44, 106-11.

[17] Zejc A., Grczyca M., *Chemia Leków*. Warszawa : Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 1998.

[18] Claria J., 2003, Cyclooxygenase-2 Biology, *Current Pharmaceutical Design*, 9, 2177- 2190.

[19] Pereira-Leite., Nunes C., Reis S., 2013, Interaction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs with membranes: In vitro assessment and relevance for their biological actions, *Progress in Lipid Research* 52, 571–584.

[20] Edrissi M., Razzaghi N., Madjidi B., 2008, Interaction of mefenamic acid with kobalt (II) ions in aqueous media. Evaluation via classic and response surface methods, *Turk J. Chem.*, 32, 505-519.

[21] Sharma J., 2003, Zinc–naproxen complex: synthesis, physicochemical and biological evaluation, *Int. J. Pharm.*, 260, 217-227.

[22] Feng J., Du X., 2014, Manganese-mefenamic acid complexes exhibit high lipooxygenase inhibitory activity, *Royal Society of Chemistry*, 43, 10930-10939. ●

**M. Prochoń, Y-H. Tshela Ntumba**

mirosława.prochon@p.lodz.pl

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

## Czy warto stosować biopolimery i ich modyfikacje?

Dużym zainteresowaniem obecnie cieszą się materiały pozyskane z odnawialnych źródeł energii, co jest zgodne z jedną z zasad „zielonej chemii” określonej przez m.in. Paula T. Anastasa [1-2]. Mówi ona o redukcji lub eliminacji zarówno używania jak i wytwarzania niebezpiecznych substancji. Idee „zielonej chemii” jak najbardziej proklamują wykorzystanie biomasy pochodzącej z odnawialnych źródeł energii (Rys. 1). Dodatkowo, założenia te mówią również o poszukiwaniu i projektowaniu alternatywnych rozwiązań, które będą zapobiegały tworzeniu się nowych, czasami i szkodliwych odpadów, ograniczając przy tym stosowanie surowców pochodzących z nieodnawialnych źródeł energii.

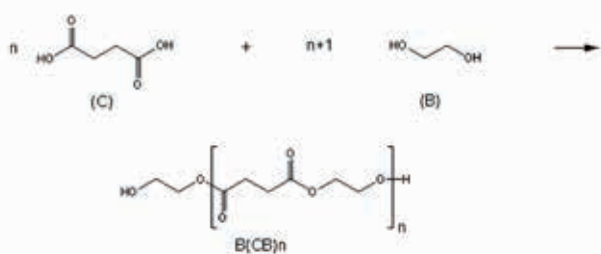
Obecnie szeroko prowadzone są wielokierunkowe badania opierające się na zastosowaniach biomasy czyli biodegradowalnej frakcji produktów lub pozostałości po produkcji rolniczej. Pod pojęciem biomasy najczęściej rozumie się biopolimery pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego. Należą do nich; keratyny, kolageny, chityna i chitozan,

skrobie, celulozy, ligniny czy chociażby soja. Często, aby je dalej przetwarzać, modyfikuje się w różny sposób w celu ich aplikacji całkowitej lub jako dodatków do innych komponentów. Niezwykle istotnym tutaj aspektem jest dobór metod ich modyfikacji zgodnie z późniejszym przeznaczeniem już gotowego wyrobu.

Bardzo często stosuje się metody opierające się na chemicznych modyfikacjach. Wykonuje się więc na przykład: estryfikacje, hydrolizy, pirolizy lub reakcje odwrotne czyli polimeryzacje, polikondensacje itd. Estry są to związki zawierające funkcjonalną grupę estrową – COO –, która jest związana z dwóch stron z grupą organiczną (R-COO-R<sub>1</sub>), powstałe w wyniku reakcji estryfikacji najczęściej kwasu karboksylowego i alkoholu przy użyciu katalizatora np. kwasu siarkowego (Rys. 2). Na drodze reakcji estryfikacji otrzymuje się często modyfikowaną celulozę, którą dalej wykorzystuje się jako surperabsorber w aplikacjach kosmetycznych, pieluchach etc.

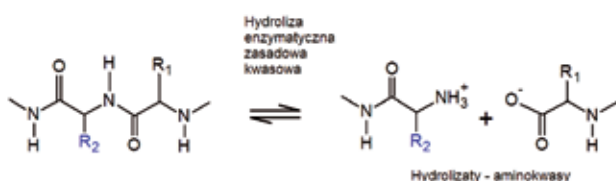


Rys. 1. Alternatywne źródła energii (elektrownie wiatrowe, solarne, wodne), biomasa [3]



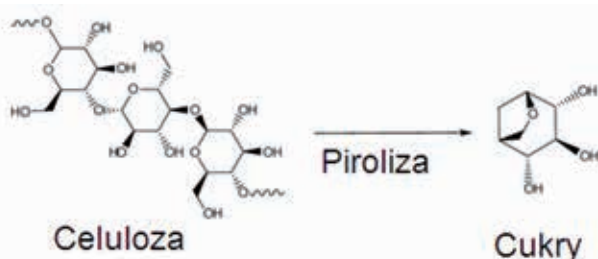
Rys. 2. Reakcja estryfikacji [4]

Natomiast reakcje hydrolizy prowadzą do uzyskania hydrolizatów białkowych stosowanych np. w kosmetyce, jako preparaty mleko zastępcze, odżywki białkowe w suplementach diety dla sportowców, pasze dla zwierząt i nie tylko. Hydrolizy są prowadzone zazwyczaj na drodze chemicznej czyli hydrolizy kwasowej, alkalicznej oraz na drodze enzymatycznej – przy użyciu enzymów kompatybilnych z rozkładanym białkiem. Ma to wszystko na celu zmniejszenie masy cząsteczkowej związków wielkocząsteczkowych, jakimi są m.in. białka. Defragmentaryzacja długich łańcuchów polipeptydowych (rys. 3) prowadzi do zmiany właściwości fizykochemicznych np. białek, a więc do uzyskania już nie białek lecz związków oligo – di- peptydowych lub zbudowanych z pojedynczych jednostek strukturalnych, jakimi są aminokwasy.



Rys. 3. Schemat reakcji hydroliz (enzymatycznej, kwasowej, alkalicznej), źródło ITPiB

Piroliza to proces rozkładu, degradacji, przebiegający w wysokiej temperaturze. Najczęściej stosowana jest w celu uzyskania węgla drzewnego, produkcji koksu. Jest swoistym procesem prowadzącym do utylizacji odpadów przemysłowych, komunalnych, produkcji materiałów ceramicznych oraz kompozytowych [5-7].



Rys. 4. Reakcja pirolizy [8]

Polimeryzacja jest to reakcja, w wyniku której związki chemiczne o małej masie cząsteczkowej (monomery) reagują ze sobą, w wyniku czego powstają cząsteczki o wielokrotnie większej masie cząsteczkowej od substratów – polimery. Szczególnym przypadkiem polimeryzacji jest kopolimeryzacja. Zachodzi ona z udziałem co najmniej dwóch różnych monomerów, prowadząc do uzyskania kopolimerów. Może polegać na inicjowaniu polimeryzacji łańcucha bocznego o odmiennej budowie chemicznej na łańcuchu głównym innego polimeru. Jest to kopolimeryzacja szczepiona i jest stosowana w przemyśle w celu modyfikacji np. żelatyny monomerami winylowymi żeby jej nadać elastyczności lub kazeiny akrylanami do produkcji środków wykończalniczych do skór.

Przy użyciu dodatku biomasy lub z samej biomasy uzyskuje się materiały, które są w części lub całkowicie biodegradowalne w środowisku naturalnym. Rozkład następuje w wyniku działania czynników atmosferycznych, biologicznych w tym także enzymów hydrolitycznych doprowadzając do wstępnej defragmentaryzacji długich łańcuchów polimerowych.

W celu zmiany podatności do rozkładu polimerów syntetycznych w środowisku naturalnym, a także ich innych właściwości użytkowych, modyfikuje się je poprzez zastosowanie polimerów naturalnych (przykład powyższa reakcja kopolimeryzacji szczepienia naturalnej kazeiny syntetycznym akrylanem etylu). Z kolei, aby polimery pochodzenia naturalnego były wytrzymałe i odporne na różne czynniki, należy je przekształcić tak, aby ich właściwości były porównywalne z syntetycznymi polimerami. W ten sposób otrzymuje się np. celofan – tworzywo oparte na regeneracji włókien celulozowych [9].

W ostatnich czasach modne stają się butelki, torby otrzymane z bio-PET-u czyli z bio poli(tereftalanu etylenu) i włókien wiskozowych uzyskanych z celulozy. Natomiast poli(kwas mlekowy) PLA uzyskany z glukozy, wykorzystuje się w produkcji tekstyliów meblowych i folii dla rolnictwa.

Podsumowując, biopolimery i ich modyfikacje znajdują bardzo szerokie zastosowania w różnych dziedzinach życia codziennego. Od produktów higienicznych i opakowań ze skrobi termoplastycznej (zdestrukturyzowanej), przez butelki z bio-PET, po poli(kwas mlekowy). Wszystkie te produkty są uzyskane ze źródeł odnawialnych i są biodegradowalne, tzn. nie stanowią obciążenia dla środowiska naturalnego i nie zalegają na wysypiskach śmieci. Warto więc je stosować choćby w trosce o naszą przyrodę poprzez zmniejszenie ilości zanieczyszczeń oraz z myślą o następnych pokoleniach.



## Literatura

[1] Beach E.S., Weeks B.R., Stern R., & Anastas P.T., 2013, Plastics additives and green chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1611-1624.

[2] Cote I., Anastas P.T., Birnbaum L.S., Clark R.M., Dix D.J., Edwards S.W., & Preuss P.W., 2012, Advancing the Next Generation of Health Risk Assessment. *Environmental Health Perspectives* 120, 1499-1502.

[3] [www.organiclifestylemagazine.com](http://www.organiclifestylemagazine.com); <http://homeguides.sfgate.com>; [www.dailyfinance.com](http://www.dailyfinance.com); [www.wodr.poznan.pl](http://www.wodr.poznan.pl); <https://euobserver.com/economic/117901>

[4] [www.ec.gc.ca](http://www.ec.gc.ca)

[5] Iwańska J., Martin M., Romkowska E., Siemiński B., *Leksykon naukowo-techniczny*, WNT, Warszawa 2001.

[6] Cynar Plastics to Diesel (ang.). Ricardo-AEA Ltd, 2013-07-02.

[7] Themelis N.J., Castaldi M.J., 2011, Energy and economic value of nonrecycled plastics (NRP) and municipal solid wastes (MSW) that are currently landfilled in the fifty states (ang.) EEC Study of non-recycled plastics. Columbia University.

[8] [biofuels.che.wisc.edu](http://biofuels.che.wisc.edu)

[9] Śprajcar M., Horvat P., Kržan A.; Biopolimery i biotworzywa tworzywa zgodne z naturą, PLASTICE Projekt Innowacyjny Łańcuch Wartości dla Rozwoju Zrównoważonych Tworzyw w Europie Środkowej 2012. ●

Renata Sadek<sup>1</sup>, Karolina Chałupka\*<sup>1</sup>, Stanisław Dźwigaj<sup>2</sup>

\* karolina.chalupka@p.lodz.pl;

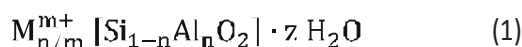
<sup>1</sup> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

<sup>2</sup> Laboratoire de Reactivite de Surface, University of Pierre and Marie Curie, CNRS

## Zastosowanie i synteza materiałów zeolitowych

### Wstęp

Zeolity zostały odkryte w 1756 roku przez szwedzkiego naukowca Axela Frederika Cronstedta. Ich nazwa stanowi połączenie dwóch greckich słów: zein – gotować i lithos – kamień, dające się przetłumaczyć jako „wrzący kamień” [1]. Zeolitami nazywamy krystaliczne glikokrzemiany należące do tektokrzemianów. Są one zbudowane z tetraedrów TO<sub>4</sub> (T= Si, Al) tworzących trójwymiarowe kanały, wewnątrz których może znajdować się m.in. tzw. woda zeolitowa. Zastąpienie Si<sup>4+</sup> przez Al<sup>3+</sup> powoduje powstanie ładunku ujemnego, który jest niwelowany poprzez wprowadzenie dodatnio naładowanych kationów, takich jak: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> [1-3]. Według zasady Lowensteina niemożliwe jest powstanie połączenia Al-O-Al, a jedynie wiązań Si-O-Al oraz Si-O-Si. Wynika stąd, że w zeolicie stosunek molowy krzemu do glinu (Si/Al) musi być równy lub większy od jedności. Skład zeolitów można opisać za pomocą wzoru (Równanie 1) [4,5]:



gdzie: M – kation metalu znajdujący się w pozycji pozasieciowej, n – liczba atomów metalu, m – wartościowość kationu metalu, z – liczba moli wody.

Poszczególne typy struktur tych materiałów są oznaczane za pomocą trzyliterowego kodu np. zeolit A to LTA.

Obecnie możemy wyróżnić ponad 150 zeolitów syntetycznych i 48 naturalnych. Naturalne zeolity w porównaniu do syntetycznych są wykorzystywane na znacznie mniejszą skalę. Wynika to z faktu, że materiały te często zawierają różnego rodzaju zanieczyszczenia np. inne minerały lub metale [1].

Ze względu na ich dobrze zdefiniowaną strukturę krystaliczną, ściśle określony rozmiar porów, dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą, jak również stabilność termiczną i hydrotermiczną zeolity znalazły zastosowanie w procesach przemysłowych jako: absorbenty, wymiennicze jonowe, nośniki metali i tlenków metali oraz heterogeniczne katalizatory [2]. Materiały te zostały także zbadane pod kątem ich wykorzystania w medycynie. Zeolity mogą być stosowane do usuwania z organizmu wielu toksycznych substancji takich jak: sole metali ciężkich, azotanów, azotynów, mykotoksyn. Nie mogą zastąpić pożywienia, ale są źródłem wielu makro- i mikroelementów niezbędnych do prawidłowego działania organizmu. Zeolity są również wykorzystywane do odkażania terenów z odpadów radioaktywnych [6,7].

### Preparatyka układów zeolitowych Metody syntezy zeolitów

Pierwsze próby syntezy zeolitów odbyły się w 1848 roku, kiedy to Wöhler przeprowadził rekryształizację apofyllitu, jednakże technologia produkcji tych materiałów na dużą skalę zaczęła się dopiero rozwijać w latach 40. XX wieku.



W tym okresie grupy Barrer'a i Milton'a jako pierwsze opracowały hydrotermalną syntezę zeolitów (ang. hydrothermal synthesis). Obejmuje ona kilka etapów, w wyniku których hydrożel glinokrzemianowy, cząsteczki organiczne i kationy metali ulegają przekształceniu do krystalicznego glinokrzemianu (Rysunek 1) [8,9].



Rys. 1. Etapy hydrotermalnej syntezy zeolitów

Synteza ta przeprowadzana jest w środowisku zasadowym w zakresie temperatury 50-200°C pod ciśnieniem 1-20 bar w szczelnie zamkniętym układzie. Hydrożel glinokrzemianowy jest najczęściej otrzymywany z mieszaniny związków zawierających glin (glinian, azotan (V) glinu, siarczan (VI) glinu) i krzem (szkło wodne, kaolinit, koloid  $SO_2$ ). Podczas trwania całego procesu krystalizacji powstają zarodki krystalizacji, jednakże największą szybkość ich tworzenia obserwuje się w początkowej fazie. Hydrotermalna synteza zeolitów prowadzona w temperaturze około 100°C z reguły prowadzi do powstania kryształów o wielkości od 0,1 do 10 μm. Ich rozmiar przede wszystkim zależy od [8,10-12]:

- rozpuszczalności zarówno substratów jak i produktów w rozpuszczalniku
- szybkości tworzenia się centrów krystalizacji.

Dużym zainteresowaniem cieszy się również synteza zeolitów z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego (ang. microwave synthesis). Została ona wykorzystana do otrzymania np.: zeolitu A, ZSM-5, faujazytu, analcymu,  $AlPO_4-5$  i VPI-5. Do zalet syntezy z użyciem promieniowania mikrofalowego należą [13-15]:

- znacznie szybsze ogrzanie mieszaniny reakcyjnej w porównaniu do konwencjonalnych metod
- duża wydajność reakcji
- możliwość kontroli morfologii, czystości fazy i rozmiaru porów
- szybkie powstawanie zarodków krystalizacji

- równomierne ogrzanie całej objętości mieszaniny reakcyjnej

Bonaccorsi i Proverbio zaobserwowali, że na wydajność syntezy z użyciem promieniowania mikrofalowego wpływa wielkość naczynia, w którym jest wykonywana oraz objętość mieszaniny reakcyjnej [16].

Zeolity można również otrzymać za pomocą syntezy wewnątrz obojętnego materiału mezoporowatego (ang. confined space synthesis), którym najczęściej jest węgiel. Powstałe w ten sposób kryształy oddzielane są od matrycy poprzez jej pirolizę w 550°C. Niewątpliwymi zaletami tej syntezy są [17,18]:

- warunki syntezy można dobrać tak, aby uzyskać wysokokrystaliczne zeolity
- duża powtarzalność
- możliwość kontroli maksymalnego rozmiaru kryształów przez wielkość mezoporów matrycy
- duża czystość otrzymanych próbek

Otrzymane za pomocą tej metody zeolity charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, jak również posiadają taką samą liczbę miejsc kwasowych jak w odpowiednich dużych kryształach zeolitu [19].

Park i współ. rozwinęli metodę syntezy zeolitów z zastosowaniem stopionej soli (ang. molten – salt method). Polega ona na reakcji mieszaniny  $NaOH-NaNO_3$  lub  $NaOH-KNO_3$  z popiołem lotnym w warunkach bezwodnych. Powstały produkt charakteryzuje się nieregularną budową morfologiczną. Metoda ta pozwala na syntezę zeolitów z różnego rodzaju odpadów mineralnych [20,21].

Niezmiernie interesująca jest również metoda otrzymywania zeolitów z wykorzystaniem suchego żelu glinokrzemianowego oraz będących w fazie gazowej amin i wody (ang. vapor phase transport synthesis) [22,23]. W pierwszym jej etapie para wodna skrapla się na mikroporach prekursora, w wyniku czego po pewnym czasie ustala się równowaga ciecz – para. Następnie obecna w żelu krzemionka reaguje z organicznymi kationami. Tworzenie się zarodków krystalizacji oraz wzrost powstałych kryształów zachodzi na zewnętrznej powierzchni prekursora. Budowa morfologiczna otrzymanych produktów zależy od [23]:

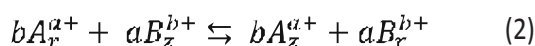
- czasu
- temperatury
- ilości sodu, glinu, krzemu i czwartorzędowej aminy w żelu prekursora
- rodzaju oraz ilości cząsteczek organicznych i wody będących w fazie gazowej
- homogeniczności zastosowanego prekursora

Kim i współ. syntezowali za pomocą tej metody m.in. analcym (ANA) i mordenit (MOR) [24].



## Metody modyfikacji układów zeolitowych

Zastąpienie  $\text{Si}^{4+}$  przez  $\text{Al}^{3+}$ , jak już zostało to wspomniane we wstępie, powoduje powstanie ładunku ujemnego, kompensowanego przez znajdujące się w porach zeolitu kationy, które mogą ulegać wymianie. Z tego względu do najczęściej wykorzystywanych metod modyfikacji zeolitów należy wymiana jonowa (ang. ion exchange). Proces ten można przedstawić następująco (Równanie 2) [25]:



gdzie: – a i b wartościowość jonów  $A^{a+}$  i  $B^{b+}$ , r i z – roztwór soli oraz zeolit.

Szybkość oraz ilość kationów wprowadzonych do sieci zeolitu zależy między innymi od następujących czynników:

- rodzaju rozpuszczalnika
- temperatury
- stężenia kationów
- rodzaju zeolitu
- rozmiaru oraz ładunku kationów

Ze względu na obecność w sieci zeolitu cząstkowego ładunku ujemnego aniony znajdujące się w roztworze nie są zazwyczaj wprowadzane w otwarte pory zeolitu. Wyjątek stanowi przypadek, gdy stężenie użytej soli przekracza  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  [25].

Kolejną metodą jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. chemical vapor deposition). Polega ono na reakcji zeolitu z prekursorem metalu będącym w fazie gazowej. Metoda ta obejmuje kilka etapów [26]:

- wprowadzenie prekursora
- transport prekursora do powierzchni nośnika
- reakcja nośnika z prekursorem

Prekursorami stosowanymi w chemicznym osadzeniu z fazy gazowej są m.in. halogenki oraz karbonylki metali oraz związki krzemooorganiczne [27-29].

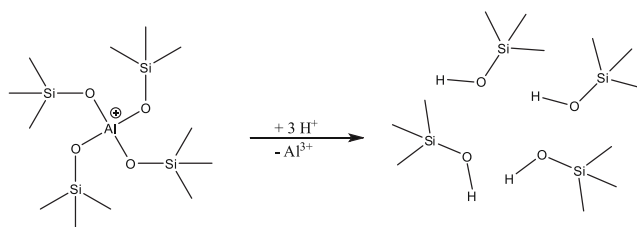
Układy zeolitowe mogą być również otrzymywane metodą mokrej impregnacji (ang. wet impregnation), która opiera się na zachodzącej w środowisku wodnym reakcji pomiędzy nośnikiem a solą metalu. Najczęściej stosowanymi w tej technice prekursorami są azotany (V) metali. Dużą zaletą mokrej impregnacji jest jej [30]:

- szybkość
- prostota
- efektywność

Ciekawym również sposobem wprowadzania metali w sieć zeolitu jest dwuetapowa metoda posyntezowa. Obejmuje ona następujące etapy:

- dealuminację zeolitu za pomocą kwasu np. azotowego(V), w wyniku której powstają tzw. „vacant T – sites”
  - wprowadzenie jonów metalu do sieci zeolitu
- Dzwigaj i współ. za pomocą tej metody wprowadził do zeolitu BEA takie metale przejściowe, jak np.: wanad oraz żelazo [31,32].

Interesujące właściwości zeolitów można uzyskać dzięki poddaniu ich procesowi dealuminacji. Usunięcie atomów glinu z sieci zeolitu można osiągnąć za pomocą pary wodnej, jak również kwasu np. HCl lub  $\text{HNO}_3$ . Proces dealuminacji został przedstawiony na rysunku 2. Usunięcie atomów glinu z sieci zeolitu powoduje powstanie gniazd hydroksylowych [33].



Rys. 2. Proces dealuminacji zeolitu za pomocą kwasu

Dealuminacja zeolitów niskokrzemowych prowadzi do zmniejszenia ich stabilności na skutek powstawania dużej ilości defektów strukturalnych. Przykładem może być faujazyt, którego struktura ulega całkowitemu załamaniu w wyniku podziałania na niego mocnymi kwasami mineralnymi. Z kolei Lee i Rees zaobserwowali, że struktura zeolitu Y nie ulega uszkodzeniu, jeśli ilość HCl nie przekracza  $10 \text{ mmol/g}$  zeolitu [34].

## Wnioski

W XXI wieku naukowcy poszukują katalizatorów łączących zarówno wysoką aktywność katalityczną i selektywność, jak również łatwość w recyklingu. Do materiałów mogących sprostać tym wymaganiom należą m.in. zeolity. Istnieje wiele metod ich syntezy, które są w dalszym ciągu udoskonalane. Możliwość modyfikacji centrów aktywnych zeolitów pozwala na otrzymanie katalizatorów o właściwościach pożądanых w określonej reakcji. Z tego powodu materiały te budzą duże zainteresowanie wśród naukowców. W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej prowadzone są badania nad właściwościami fizykochemicznymi oraz katalitycznymi zeolitów modyfikowanych różnymi metalami [35-37].

Wyjątkowe właściwości fizykochemiczne zeolitów powodują, że znalazły one zastosowanie w różnych dziedzinach nauki, nawet czasem ze sobą niezwiązanych na przykład: w medycynie, ochronie środowiska, a także przemyśle chemicznym.

## Literatura

- [1] Granda Valdés M., Pérez-Cordoves A.I., Díaz-García M.E., 2006, Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25, 1, 24-30.
- [2] Niwa M., Katada N., Okumura K., 2010, Introduction to Zeolite Science and Catalysis, Characterization and Design of zeolite Catalysts, Chapter 1, 1-8.
- [3] Bhatia S., 1989, Zeolite Composition And Structure, Zeolite Catalysts: Principles and Applications, Chapter 2, 7-19.
- [4] Payra P., 2003, Dutta P.K., Zeolites: A Primer, Handbook of Zeolite Science and Technology, Chapter 1, 1-19.
- [5] Pelmenchikov A.G., Paukshtis E.A., Edisherashvili M.O., Zhidomirov G.M., 1992, On the Loewenstein rule and mechanism of zeolite dealumination, *J. Phys. Chem.*, 96, 17, 7051-7055.
- [6] Tomašević-Čanović M., 2005, Purification of natural zeolite-clinoptilolite for medical application-Extraction of lead, *J. Serb. Chem. Soc.*, 70, 11, 1335-1345.
- [7] Misaelides P., 2011, Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 144, 1-3, 15-18.
- [8] Byrappa K., Yoshimura M., 2001, Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites, Handbook of Hydrothermal Technology, Chapter 6, 315-415.
- [9] Feng S., Li G., 2010, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Chapter 4, 63-96.
- [10] Cundy C., Cox P., 2005, The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 1-2, 1-78.
- [11] [pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/mod2/hydro.htm](http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/mod2/hydro.htm)
- [12] Kešelj D., Lazić D., Škudrić B., Penavin-Škudrić J., Perušić M., 2015, The possibility of hydrothermal synthesis of NaY zeolite using different mineral acids, *International Journal of Latest Research in Science and Technology*, 4, , 37-41.
- [13] Li Y., Yang W., 2008, Microwave synthesis of zeolite membranes: A review, *Journal of Membrane Science*, 316, 1-2, 3-17.
- [14] Slangen P.M., Jansen J.C., van Bekkum H., 1997, The effect of ageing on the microwave synthesis of zeolite NaA, *Microporous Materials*, 9, 5-6, 259-265.
- [15] Huang A., Caro J., 2011, Application of Microwave Heating on the Facile Synthesis of Porous Molecular Sieve Membranes, *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, Chapter 28, 641-672.
- [16] Panzarella B., Tompsett G.A., Ynqvesson K.S., Conner W.C., 2007, Microwave synthesis of zeolites. 2. Effect of vessel size, precursor volume, and irradiation method, *J. Phys Chem B.*, 111, 44, 12657-12667.
- [17] Schmidt I., Madsen C., Jacobsen C.J.H., 2000, Confined Space Synthesis. A Novel Route to Nanosized Zeolites, 39, 2279-2283.
- [18] Madsen C., Jacobsen C.J.H., 1999, Nanosized zeolite crystals – convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis, *Chem. Commun.*, 673-674.
- [19] Jacobsen C.J.H., Madsen C., Houzvicka J., Schmidt I., Carlsson A., 2000, Mesoporous Zeolite Single Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 7116-7117.
- [20] Chauhan Y.P., Talib M., 2012, A novel and green approach of synthesis and characterization of nano – adsorbents (zeolites) from coal fly ash: a review, *Sci. Revs. Chem. Commun.*, 2, 1, 12-19.
- [21] Park M., Choi C.L., Lim W.T., Kim M.C., Choi J., Heo N.H., 2000, Molten – salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. 37, 1-2, 91-98.
- [22] Matsukata M., Nishiyama N., Ueyama K., 1996, Crystallization of FER and MFI zeolites by a vapor – phase transport method, *Microporous Materials*, 7, 2-3, 109-117.
- [23] Thoma S.G., Nenoff T.M., 2000, Vapor phase transport synthesis of zeolites from sol – gel precursors, *Microporous and Mesoporous Materials*, 41, 1-3, 295-305.
- [24] Liu X., Li Y., Chen B., Wang Y., 2009, Cleaner process for synthesis of zeolite MCM – 22 by vapor – phase transport method, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 4, 607-611.
- [25] Kühl G.H., 1999, Modification of zeolites, *Catalysis and Zeolites. Fundamentals and Applications*, Chapter 3, 81-197.
- [26] Jones A., Hitchman M., 2008, Overview of Chemical Vapor Deposition, *Chemical Vapor Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Chapter 1, 1-37.
- [27] Liu F., Xie L., Shi X., He H., 2015, Emerging Applications of Environmentally Friendly Zeolites In the Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides, *Zeolites in Sustainable Chemistry. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*, Chapter 12, 393-432.
- [28] Homs N., de la Piscina P.R., 2009, Carbonyl Compounds as Metallic Precursors of Tailored Supported Catalysts, *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Chapter 8, 313-345.
- [29] Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J., 2007, Preparation, Secondary Synthesis, and Modification of Zeolites, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, Chapter 6, 345-395.
- [30] Schoeufeldt N.J., 2008, Introduction, Synthesis and characterization of Gamma – alumina supported Manganese Oxides prepared by grafting and impregnation for application in heterogeneous catalysis, Chapter 1, 1-35.
- [31] Dzwigaj S., Stievano L., Wagner F. E., Che M., 2007, Effect of preparation and metal content on the introduction of Fe in BEA zeolite, studied by DR UV-vis, EPR and Mössbauer spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 188-1891.
- [32] Dzwigaj S., Massiani P., Davidson A., Che M., 2000, Role of silanol groups in the incorporation of V in  $\beta$  zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 155, 169-182.
- [33] Hajjar R., Millot Y., Man P.P., Che M., Dzwigaj S., 2008, *J. Phys. Chem. C*, 112, 51, 20167-20175.
- [34] Beyer H.K., 2002, Dealumination Techniques for Zeolites, *Molecular Sieves*, 3, 204-255.
- [35] Chalupka K., Thomas C., Millot Y., Averseng F., Dzwigaj S., 2013, Mononuclear pseudo-tetrahedral V species of VSiBEA zeolite as the active sites of the selective oxidative dehydrogenation of propane, *Journal of Catalysis* 305, 46-55.
- [36] Trejda M., Ziolek M., Millot Y., Chalupka K., Che M., Dzwigaj S., 2011, Methanol oxidation on VSiBEA zeolites: Influence of V content on the catalytic properties, *Journal of Catalysis* 281, 169-176.
- [37] Chalupka K. A., Jozwiak W. K., Rynkowski J., Maniukiewicz W., Casale S, Dzwigaj S., 2014, Partial oxidation of methane on Ni<sub>x</sub>AlBEA and Ni<sub>x</sub>SiBEA zeolite catalysts: Remarkable effect of preparation procedure and Ni content, *Applied Catalysis B: Environmental* 146, 227- 236.



Wojciech Bartłomiej Zalech

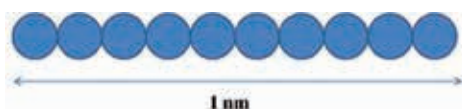
wojciechzalech.95@gmail.com

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

# Samooczyszczające się powierzchnie

## Wstęp

Nanotechnologia jest przykładem nauki interdyscyplinarnej i aby ją w pełni zrozumieć, należy poznać wiele różnych dziedzin takich jak: chemia, fizyka, biologia, matematyka, elektronika, inżynieria materiałowa, medycyna oraz to, jak ze sobą współdziałają w skali nano, czyli rzędu wielkości pojedynczych atomów. Jeden nanometr to  $10^{-9}$  metra, co w przybliżeniu odpowiada rozmiarowi dziesięciu atomów wodoru [2].



Rys. 1. Jeden nanometr odpowiada w przybliżeniu rozmiarowi 10 atomów wodoru

Nanotechnologia to projektowanie, tworzenie, badanie oraz posługiwanie się substancjami/materiałami, które posiadają co najmniej jeden wymiar w skali nano. Dzięki temu, że nanomateriały wykazują zupełnie inne właściwości niż ich makroskopowe odpowiedniki, możemy zaprojektować materiały o pożądanych przez nas właściwościach, mające grubość kilku nanometrów. Na przykład nanorurki to rurki zrobione z atomów węgla o średnicy 1-3 nm, wykazujące bardzo dużą wytrzymałość oraz zdolność przewodzenia prądu [2].

Jednym z ciekawszych działów nanotechnologii są samooczyszczające się powierzchnie. Standardowo dzielimy je na dwie podkategorie: powierzchnie superhydrofobowe oraz powierzchnie superhydrofilowe, czyli takie, które silnie odpychają cząsteczki wody i takie, które te cząsteczki silnie przyciągają. Kropla wody padając na powierzchnię superhydrofobową przyjmuje kształt zbliżony do kuli, dzięki czemu może swobodnie spłynąć po powierzchni zbierając jednocześnie osadzony na niej brud. Kropla, która spadnie na powierzchnię superhydrofilową, rozplywa się po niej oraz całkowicie ją zwilża. Pomysł na projektowanie i tworzenie samooczyszczających się powierzchni został zainspirowany naturą, a konkretnie liśćmi lotosu, u których po

raz pierwszy zaobserwowano te powierzchnie. Liście lotosu przez swoją unikalną budowę nie mogą zostać zamoczone czy zwilżone (Fot. 1). Dzięki temu roślina nigdy nie jest zanieczyszczona, a w wschodnich kulturach uważana jest za symbol czystości [2].



Fot. 1. Powierzchnia liścia lotosu pod mikroskopem. Źródło: <http://wiedza.alkahest.umcs.pl/wytworzono-nowy-material-do-ktorego-nie-przyczepia-sie-brud/>

Samooczyszczające się powierzchnie znalazły rozległe zastosowania w codziennym życiu. Można nimi pokrywać na przykład dachówki, ubrania (każdy kiedyś na pewno polał się sosem czy ketchupem), meble, okna, wytwarzać sprays, chronić narzędzia przed rdzewieniem. Zastosowań różnego typu jest bardzo wiele, ale by takie powierzchnie wytwarzać i stosować, najpierw trzeba zrozumieć podstawy zjawisk superhydrofobowości i superhydrofilowości [2].

## Podstawy samooczyszczających się powierzchni

Aby zrozumieć zasadę działania samooczyszczających się powierzchni należy zacząć od tego, czym będziemy zwilżać daną powierzchnię. Załóżmy, że płynem zwilżającym naszą powierzchnię jest woda. Przy samooczyszczających się powierzchniach główną rolę odgrywa kąt zwilżania danej powierzchni. Jest on zdefiniowany jako kąt utworzony przez powierzchnię płaską ciała stałego i płaszczyznę styczną do powierzchni cieczy graniczącej z tym ciałem stałym (Rys. 2) [1].





Rys. 2. Kąt zwilżania

Kiedy kąt zwilżania jest bliski  $0^\circ$ , powierzchnię możemy uznać za całkowicie zwilżalną, oznacza to, że jest powierzchnią superhydrofilową (Rys. 3) [2].



Rys. 3. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania bliskim 0 stopni

Jeżeli jednak kąt zwilżania jest wyraźnie większy od  $0^\circ$ , ale mniejszy od  $90^\circ$ , to mamy do czynienia z powierzchnią hydrofilową tzn. dobrze zwilżalną (Rys. 4) [2].

Rys. 4. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania pomiędzy  $0^\circ$  a  $90^\circ$ 

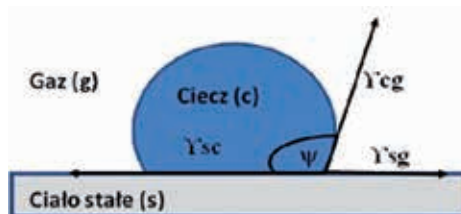
Jeżeli kąt zwilżania wynosi powyżej  $90^\circ$ , ale poniżej  $150^\circ$ , jest to już powierzchnia hydrofobowa tzn. słabo zwilżająca (Rys. 5) [2].

Rys. 5. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania pomiędzy  $90^\circ$  a  $150^\circ$ 

Kiedy kąt zwilżania wynosi powyżej  $150^\circ$  mamy do czynienia z powierzchnią superhydrofobową czyli całkowicie niezwilżaną (Rys.6), jednakże aby uzyskać ten ostatni efekt powierzchnia musi mieć specjalny skład chemiczny oraz odpowiednią strukturę. Idealnym przykładem powierzchni superhydrofobowej jest powierzchnia liścia lotosu [2].

Rys. 6. Kształt kropli wody przy kącie zwilżania powyżej  $150^\circ$ 

Podstawowym równaniem definiującym kształt kropli na powierzchni jest równanie Younga, które określa równowagę pomiędzy trzema działającymi siłami. Są to siły napięcia powierzchniowego, działające w płaszczyźnie styku trzech faz, czyli kontaktu ciała stałego z cieczą, cieczy z gazem oraz ciała stałego z gazem (Rys. 7) [3].



Rys. 7. Równowaga między siłami napięcia powierzchniowego między fazami stałą, ciekłą i gazową dla kropli spoczywającej na powierzchni

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \psi$$

$\gamma_{sg}$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz między ciałem stałym a gazem

$\gamma_{sc}$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz między ciałem stałym a cieczą

$\gamma_{cg}$  - napięcie powierzchniowe na granicy faz między cieczą a gazem

$\psi$  - kąt zwilżania

Zwilżalność powierzchni zwykle wzrasta wraz ze wzrostem chropowatości dla powierzchni hydrofilowych, natomiast pogarsza się dla powierzchni hydrofobowych. Jeżeli chcemy zwiększyć kąt zwilżania, oraz sprawić, aby kropla nie tonęła na powierzchni hydrofobowej (tak jak pokazano na Rys. 8), musimy ją zmodyfikować np. nano- lub mikrochropowatościami, tak jak to pokazano na Rys.9 poniżej [3].





Rys. 8. Kąt zwilżania na płaskiej powierzchni i powierzchni z dużymi porami



Rys. 9. Kąt zwilżania na powierzchni z nanochropowatościami

## Jak badać powierzchnie superhydrofobowe i hydrofilowe

Istnieje wiele metod badania struktury powierzchni superhydrofobowych i superhydrofilowych. Można stosować różne rodzaje mikroskopii, w tym na przykład elektronową mikroskopię skaningową (ang. *Scanning Elektron Microscope - SEM*). Mikroskop SEM został zbudowany przed prawie 80 laty, jego udoskonalanie doprowadziło do powstania wielu odmian tego urządzenia. Dzięki temu, zostały zwiększone możliwości wykonywania precyzyjnych obserwacji nanostruktur – obecnie rozdzielczość SEM wynosi ok. 5 nm. Wykonanie pomiarów badanych obiektów zostaje przeprowadzone w płaszczyźnie  $x,y$ . Uzyskiwane maksymalne powiększenie wynosi  $\sim 10^6$ , natomiast pewną wadą jest stosunkowo mała głębia ostrości. Środowiskiem do prowadzenia badań jest zwykle próżnia, a sposób przygotowania próbek jest dość złożony. Jeśli chodzi o próbki ich wymagane cechy to brak powierzchniowego ładunku elektrycznego oraz brak gazowania w próżni. Inną techniką przydatną do badania nanostruktury powierzchni jest mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy - AFM*) [3].

Do pomiaru kąta zwilżania wykorzystujemy metodę osadzania kropli. Krople wody na powierzchni umieszcza się za pomocą mikrostrzykawki Hamiltona. Pomiaru można wykonać np. za pomocą goniometru lub specjalnego aparatu wyposażonego w mikroskop i komorę o kontrolowanej temperaturze. Wielkość kąta zwilżania zależy przede wszystkim od składu chemicznego i struktury fizycznej badanej powierzchni, a niekiedy również od czasu, jaki upłynął pomiędzy umieszczeniem kropli na powierzchni a dokonaniem pomiaru [3].

## Powierzchnie superhydrofobowe

Powierzchnie hydrofobowe posiadają właściwości samooczyszczania oraz są przeciwkorozyjne, dlatego przyciągają uwagę naukowców i technologów. Hydrofobowość to przede wszystkim pochodna budowy chemicznej powierzchni, ale wpływ na tę właściwość może mieć również porowatość. Tę ostatnią można kontrolować poprzez tworzenie lub osadzanie na powierzchni nanostruktur lub nanocząstek. Jednym z najlepszych naturalnych przykładów powierzchni superhydrofobowych jest wspomniany już liść lotosu, natomiast najpopularniejszym, stworzonym przez człowieka - teflon [2].



Fot. 2. Kształt kropli na powierzchni hydrofobowej (płytki teflonowej, kąt zwilżania między  $90^\circ$  a  $120^\circ$ )

Jedną z metod wytwarzania hydrofobowych powierzchni jest zmiana porowatości materiału, który posiada niską energię powierzchniową. Drugą metodą jest nałożenie warstwy materiału o niskiej energii powierzchniowej na porowate podłoże. Do niektórych polimerów, aby zwiększyć ich superhydrofobowość (kąt zwilżania  $>130^\circ$ ), wprowadzane są grupy fluorowe, aby zmniejszyć energię powierzchni danego materiału. Prostym przykładem działania prowadzącego do wzrostu hydrofobowości powierzchni jest porysowanie tejże powierzchni. Wyobraźmy sobie, że jesteśmy w posiadaniu płyty teflonowej. Jeśli ją porysujemy, tym samym zwiększając, w danym miejscu, jej porowatość, zwiększy się jej hydrofobowość [3].

Powierzchnie superhydrofobowe posiadają cechy zapobiegające korozji oraz chronią przed oblodzeniem. Wytwarzają również kompletnie „suche powierzchnie”, przez co zmniejsza się ryzyko wystąpienia np. przepięcia na przewodach elektrycznych. W medycynie, powierzchnie superhydrofobowe nakładane są na przyrządy medyczne, przez co łatwiej jest utrzymać je w czystości. Kolejnymi cechami tych powierzchni jest to, iż są one antybakteryjne

i antyporostowe. Powierzchnie superhydrofobowe mogą też posiadać specjalne właściwości magnetyczne, a w niektórych przypadkach można kontrolować ich zwilżalność poprzez przyłożenie pola elektrycznego. Jeśli wylejemy wodę z olejem na powierzchnię superhydrofobową, obie te substancje zostaną od siebie oddzielone [2].



Rys. 10. Zastosowanie powierzchni superhydrofobowych

## Powierzchnie superhydrofilowe

Superhydrofilowe czyli - rzeczywiście lubiące wodę. Jest to stan, w którym ciecz maksymalnie zwilża powierzchnię na ile to tylko możliwe, gdy kąt zwilżalności zbliżony jest do  $0^\circ$ . Jest to poniekąd przeciwieństwo powierzchni hydrofobowych [2].

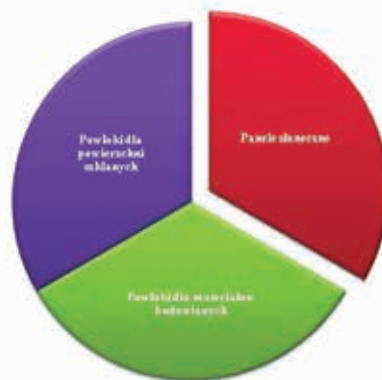


Fot. 3. Kształt kropli na powierzchni hydrofilowej (legitymacja studencka, kąt zwilżania pomiędzy  $90^\circ$  a  $50^\circ$ )

Jedną z metod modyfikacji powierzchni w celu nadania jej właściwości hydrofilowych jest zanurzenie próbki, np. krzemionki, w cieczy o silnych właściwościach utleniających, na przykład w tzw. roztworze „pirania” (mieszanka stężonego kwasu siarkowego i perhydrolu). Alternatywą do tego typu metod hydrofilizacji jest, w fazie ciekłej, umieszczenie szkła w plazmie powietrza na kilka minut [1].

Powierzchnie superhydrofilowe znajdują zastosowanie do pokrywania niektórych materiałów budowlanych, na

które oddziałują promienie słoneczne. Zapobiega to niszczeniu tych materiałów. Powierzchnie superhydrofilowe używane są również w panelach słonecznych, zwiększając ich efektywność. Stosuje się je także na powierzchniach szklanych w celu lepszego oczyszczania szyby z zanieczyszczeń i zapobiegania zaparowaniu szyb, na przykład lusterek samochodowych. Właściwości silnie hydrofilowe nadaje się również powierzchniom niektórych biomateriałów, upodabniając te powierzchnie do właściwości tkanek, z którymi mają się stykać podczas ich normalnego użytkowania [2].



Rys. 12. Zastosowanie powierzchni superhydrofilowych

## Wnioski

Samooczyszczające się, naturalne powierzchnie liścia lotosu zainspirowały naukowców do ich zbadania, a następnie, do stworzenia materiałów o podobnych właściwościach i zastosowania tych nowych materiałów i technologii w naszym życiu codziennym. Już teraz jest wiele zastosowań superhydrofobowych i hydrofilowych powierzchni. Można chodzić w stale suchych ubraniach podczas deszczu, chronić sieć elektryczną przed dużymi skokami temperatur, a nawet przed zamarznięciem, ewentualnie, używać wodoodpornych farb. To jedynie wierzchołek góry lodowej możliwych zastosowań takich materiałów. Samooczyszczające się powierzchnie to jeden z elementów, wywodzący się z powierzchni wielofunkcyjnych, które są dla naukowców nową przestrzenią do odkrycia nowych możliwości technicznych prowadzących do ulepszenia naszego codziennego życia.

## Literatura

- [1] Cademartiri L., Ozin G. A., Nanochemia Podstawowe Koncepcje, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2011.
- [2] Ragesh P., Ganesh V., A., Nair S. V., Nair A. S., 2014, A review on 'self-cleaning and multifunctional materials, Journal of Materials Chemistry A, 2(36), 14773-14792.
- [3] Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.





Anita Raducka

anita.raducka@dokt.p.lodz.pl

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

## Lantanowce – trzecia waluta świata

Nieuchronnym kierunkiem, w który zmierza świat jest High Tech, bez którego już dziś nie wyobrażamy sobie życia codziennego, jutro zaś, życie bez niego będzie wprost niemożliwe. Nieodmiennie od wielu lat stosowane w tej specjalistycznej dziedzinie są lantanowce, które zostały zakwalifikowane przez Amerykański Przegląd Geologiczny wraz ze skandem i itrem do grupy pierwiastków ziem rzadkich (REE-rare earth elements) [1]. To właśnie lantanowce znalazły się w centrum zainteresowania analityków i inwestorów, ponieważ z jednej strony REE mają mnóstwo zastosowań w najbardziej dynamicznie rozwijających się gałęziach przemysłu, z drugiej zaś istnieje poważna, realna groźba, iż popyt na nie trudno będzie zaspokoić. Lantanowce ze względu na ich unikalne, magnetyczne, fosforyzujące i katalityczne właściwości stały się niezastąpione w świecie High Tech. Japończycy nazywają te szczególne pierwiastki nasionami technologii, natomiast Amerykański Departament Energii określił je mianem metali technologii. W zasadzie nic w tym zadziwiającego, lantanowce towarzyszą każdemu aspektowi życia [2], a ich trudne nazwy rekompensują użyteczność i wszechstronność ich zastosowania. Pierwiastki te odgrywają kluczową rolę w procesie wytwarzania opartych o wysokie technologie systemów uzbrojeń wojskowych, czy też produkcji tak dziś wszechobecnych smartfonów. Bez nich również nie byłby możliwy ogólnosiwiatowy trend w pozyskiwaniu zielonej energii ze źródeł odnawialnych.



Fot. 1. Inne spojrzenie na układ okresowy pierwiastków [3]

Do roku 1948 najwięcej metali ziem rzadkich wydobywano w Indiach i Brazylii. W latach pięćdziesiątych XX wieku prym wiodła Republika Południowej Afryki. Następnie czołowym producentem aż do lat osiemdziesiątych XX wieku była Kalifornia (znajdowała się tam największa na świecie kopalnia REE w Mountain Pass). Obecnie metale nadal wydobywane są w kopalniach w Indiach i RPA, jednak nie może się to równać z produkcją chińską. W chińskiej prowincji Mongolia Wewnętrzna znajduje się największa na świecie kopalnia metali ziem rzadkich-Bayan Obo. W związku z tym Chiny stały się potęgą na arenie międzynarodowej [4, 5].



Fot. 2. Pracownik rozlewający lantan do form, w pobliżu miasta Damao, w Regionie Autonomicznym Mongolii Wewnętrznej w Chinach. Foto: David Gray / REUTERS

Rozwój technologii zarówno w zakresie elektroniki jak i zielonej motoryzacji, tak bardzo uzależniony od lantanowców, doprowadził do monopolizacji światowego rynku przez ChRL. Pierwiastki ziem rzadkich stały się przez to nie tylko niezbędnym surowcem do produkcji w nowoczesnych technologiach, ale elementem rozgrywek politycznych, stając się silną kartą przetargową. Manipulacja podażą zmusiła największe, światowe koncerny z dziedziny High Tech do przeniesienia swoich fabryk na terytorium Chińskiej Republiki Ludowej. Zarządzenie WTO (World Trade Organization – Światowa Organizacja Handlu) w sprawie zwiększenia kwot na dostawę REE przez Chiny nie zmieniła monopolistycznej



Tabela 1. Pochodzenie nazw lantanowców [6]

lantan	pochodzi od grec. słowa „lanthano”-schowany. Odkryty przez szwedzkiego chemika Carla Mosandera w 1839 roku, choć wyizolowano go do czystej postaci dopiero w 1923 roku
cer	pochodzi od asteroidy Ceres odkrytej w 1801 roku, która nazwana została z kolei na cześć rzymskiej bogini urodzaju. Odkryty w 1803 roku niezależnie przez trzech chemików: Berzeliusa, Hisingera i Klaprotha w próbkach skał znalezionych w Bastnas, w Szwecji.
prazeodym	pochodzi od greckich słów „prasios” i „didymos”, które znaczą „zielony” i „podwójny”. Odkryty został w 1885 roku, kiedy austriacki chemik Karl Auer von Welsbach wyodrębnił dydym od innego metalu ziem rzadkich, neodymu.
neodym	pochodzi od dwóch greckich słów „neos” i „didymos”, które oznaczają „nowy” i „podwójny”. Odkryty przez austriackiego chemika Karla Auera von Welsbacha w 1885 roku po rozdeleniu dydymu na dwie części, z których drugą był prazeodym.
promet	pochodzi od imienia Prometeusza, który w mitologii greckiej ukraść ogień ze słońca i przyniósł go na ziemię. Odkryty w 1902 roku, a otrzymany dopiero podczas analizy produktów ubocznych rozszczepienia uranu, jakie miało miejsce w reaktorze jądrowym.
samar	został wyizolowany przez francuskiego chemika Paula Emilę’a Lecoq de Boisbaudrana w 1879 jednak nie miał żadnego zastosowania komercyjnego aż do lat 50.
europ	został po raz pierwszy odkryty przez Paula Emilę’a Lecoq de Boisbaudrana w 1890 roku, choć dopiero Eugene-Anatole Demarcay udało się go wyizolować w 1901 roku. To jemu też przypisano to odkrycie i on nadał mu nazwę.
gadolin	nazwa pochodzi od minerału gadolinitu, który z kolei został tak nazwany na cześć Johana Gadolina, fińskiego geologa i chemika. Odkryty został w 1880 roku, kiedy Jean Charles Galissard de Merignac wyodrębnił jego tlenek. Jednak dopiero w 1886 roku Paul Emile Lecoq de Boisbaudran zdołał uzyskać sam metal.
terb	został odkryty w 1843 roku przez szwedzkiego chemika Karla Gustawa Mosandera. Choć nastąpiło to w 1843 roku, dopiero ponad sto lat później dzięki dostępności technik wymiany jonowej udało się go wyizolować do czystej postaci.
dysproz	pochodzi od greckiego słowa „dysprositos” ozn. „ciężki do zdobycia”, gdyż Paul Emile Lecoq de Boisbaudran podjął ponad 30 prób jego uzyskania, nim udało mu się go wyizolować poprzez działanie tlenkiem holmu. Odkryty przez Paula Emilę’a Lecoq de Boisbaudrana w 1886 roku, jednak jego czystą postać wyodrębniono dopiero w 1950 roku, kiedy Frank Spedding i jego współpracownicy opracowali metodę wymiany jonowej.
holm	nazwany został na cześć miasta, z którego wywodził się jego odkrywca. Właściwości absorpcyjne holmu zaobserwowali w 1878 roku dwaj szwajcarscy chemicy, Delafontaine i Soret, którzy ogłosili występowanie „pierwiastka X”. Szwedzki chemik Cleve w późniejszym okresie odkrył go niezależnie podczas pracy nad ziemią, zawierającą erb.
erb	choć Carl Mosander odkrył jego istnienie w 1843 roku na skutek wyodrębnienia itru z gadolinitu metodą wydzielenia trzech frakcji, które nazwał „yttria”, „terbia” i „erbia”, to aż do 1905 roku erb nie został wyizolowany do czystej postaci ( $Er_2O_3$ ). Wówczas udało się to Georgesowi Urbainowi i Charlesowi Jamesowi.
tul	został odkryty w 1879 roku przez Cleve’a Thulium i w niewielkich ilościach obecny jest obok innych metali ziem rzadkich w wielu minerałach. Dla celów komercyjnych uzyskuje się go z monocyту, który zawiera ok. 0.007% tego pierwiastka.
iterb	Marignac w 1878 roku odkrył nowy składnik ziemi, znany wówczas jako „erbia”, któremu nadał nazwę „iterb”. W 1907 roku Urbain wyizolował z niego dwa składniki, które nazwał „neoytterbia” i „lutecia”. Pierwiastki te dziś znane są pod nazwami „iterb” i „lutet”.
lutet	w 1907 Urbain opisał sposób, w jaki z odkrytego w 1879 roku przez Marignaca iterbu, można wyodrębnić dwa pierwiastki, mianowicie iterb (neoterb) i lutet. Metale te są równoważne z „aldebaranem” i „kasjopem”



Tabela 2. Zastosowanie lantanowców [7]



dysproz, cer, neodym



Prazeodym



neodym



neodym, dysproz, lantan



lantan, terb



lantan, holm, erb, iterb



europ, itr, gadolin, terb



itr, lantan, cer, europ, prazeodym, neodym, terb, gadolin, dysproz

polityki Chin, która swoim prostym zabiegiem utrzymała przewagę na rynku wydobycia i przetwarzania pierwiastków ziem rzadkich. Dała przy tym Chinom możliwość swobodnej regulacji cen cennych tych surowców na światowych giełdach [4].

Obecnie cały świat, pragnąc uniezależnić się od chińskiej dyktatury cenowej, stara się zdywersyfikować wydobycie, poszukując nowych źródeł REE na całym świecie. W tym celu Unia Europejska przy współpracy z WTO parafowała umowy o wydobyciu z takimi krajami jak: Argentyna, Urugwaj, Unia Afrykańska, Meksyk, Kolumbia, a także Grenlandia.

Osobnym, niebagatelnym źródłem pozyskiwania lantanowców jest wciąż słabo rozwinięty recykling, którego wartość szacuje się na około 100mld euro [5].

Nadchodzi czas na innowacyjne projekty z zakresu odzyskiwania REE.

Cytat: sir William Brookes-chemik XIX wiek o lantanowcach

*„W trakcie badań wprawiają nas w osłupienie, powodują konsternację, gdy chcemy na ich temat spekulować i strach, gdy zaczynamy snuć wokół nich marzenia” [8]*

#### Literatura

- [1]. Hedrick J. B., 1997, Rare-earth Metal Prices in the USA ca. 1960 to 1994, Journal of Alloys and Compounds, 250, 471-481.
- [2]. Humpries M., 2013, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, Congressional Research Service, 1-31.
- [3]. <http://www.google.pl/imgres?imgurl=http://newtimes.pl/wp-content/uploads/2014/06/REE-Made-in-China-Technology>
- [4]. [http://wyborcza.biz/biznes/1,101562,17212800,Chiny\\_znacza\\_ograniczenia\\_eksportu\\_metali\\_ziem\\_rzadkich.html](http://wyborcza.biz/biznes/1,101562,17212800,Chiny_znacza_ograniczenia_eksportu_metali_ziem_rzadkich.html)
- [5]. [http://forsal.pl/artykuly/637863,metale\\_ziem\\_rzadkich\\_europa\\_jest\\_w\\_stanie\\_wojny\\_z\\_chinami\\_o\\_grenlandie.html](http://forsal.pl/artykuly/637863,metale_ziem_rzadkich_europa_jest_w_stanie_wojny_z_chinami_o_grenlandie.html)
- [6]. <http://polskirynekmetaliziemrzadkich.pl/>
- [7]. <http://newtimes.pl/metale-ziem-rzadkich-strategiczne-surowce-w-rekach-chin/>
- [8]. <http://www.obserwatorfinansowy.pl/2011/06/22/surowce-metale-rzadkie-Chiny>

**Magdalena Brzezińska**

kolochem@info.p.lodz.pl

Koło Naukowe Studentów WCh PŁ „Trotyl”, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

## ...bo studiowanie nie musi być nudne!

Wspominając klasyka – jakie studia są, każdy widzi. Liczba przedmiotów przyprawiająca o zawrót głowy, przygotowania do ćwiczeń zabierające każdą wolną chwilę dnia i niekończący się strumień sprawozdań do zrobienia. Zapewne każdy w najcięższych momentach zadaje sobie pytanie – czy to wszystko musi tak wyglądać? Odpowiedź jest prostsza niż się wydaje. Nie wchodząc za bardzo w filozoficzne rozważania – studia można, a nawet warto sobie urozmaicić. Jednym ze sposobów jest zapisanie się do koła naukowego i właśnie o jednym z kół naukowych działających na naszym wydziale będzie ten tekst.

Jednym z kół działających na naszym wydziale jest Koło Naukowe Chemików „Trotyl”. Koło to powstało tuż po założeniu Wydziału Chemicznego PŁ i od tego czasu działa niemal nieprzerwanie już przez blisko 70 lat. Przez ten czas członkami Koła były różne znakomite osobistości świata nauki – dzisiejsi nauczyciele, inżynierowie, doktorzy oraz profesorowie. Od zawsze do Koła przychodziły osoby zakręcone na punkcie nauki, a szczególnie jednej dziedziny – chemii. Udowadniali, że chemia to nie tylko poważna nauka, ale również czysta magia, którą można się zachwycić.



Fot. 1. Członkowie Koła podczas pokazów w Manufakturze  
(fot. Klub Fotograficzny PŁ)

Tradycje te są podtrzymywane również przez aktualnych członków „Trotylu”. Świadczą o tym cotygodniowe spotkania, na których można wysłuchać fascynujących wykładów odkrywających tajniki kolejnych odgałęzień naszej ukochanej nauki. Dla osób, które preferują pracę laboratoryjną też się coś znajdzie – przy kole prętnie działa sekcja ekspery-

mentalna, która zapewnia doznania na wszelkich imprezach organizowanych przez naszą alma mater. Zobaczyć efekty naszej ciężkiej pracy można podczas Festiwalu Kół Naukowych i Drzwi Otwartych PŁ, Ścieżki Edukacyjnej w ramach Festiwalu Nauki, Techniki i Sztuki, podczas wykładów studentów I roku z Chemii ogólnej i nieorganicznej, czy też podczas pokazów organizowanych specjalnie dla uczniów szkół województwa łódzkiego.



Fot. 2. Przedstawiciele „Trotylu” na Ścieżce Edukacyjnej  
(fot. Magdalena Brzezińska)

Koło nie tylko zajmuje się przygotowaniem pokazów doświadczeń, czy promocji wydziału, ale także dba o to, by jego członkowie mogli poszerzać swoją wiedzę w interesujących ich dziedzinach. Na chwilę obecną członkowie uczęszczają na wolontariaty naukowe w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Instytucie Chemii Organicznej, Instytucie Polimerów i Barwników, a także w Międzyresortowym Instytucie Technik Radiacyjnych. Efektem ich ciężkiej pracy są wystąpienia ustne oraz posterowe na konferencjach o zasięgu ogólnopolskim. W ten sposób młodzi naukowcy przyzwyczajają się do pracy w zespołach badawczych, a także oswiają się z wystąpieniami publicznymi, które są przecież nieodłączną częścią pracy chemika.

Członkowie Koła co roku organizują Mikołajkowy Konkurs Chemiczny, podczas którego studenci naszej uczelni, Uniwersytetu Łódzkiego oraz Uniwersytetu Medycznego mogą sprawdzić swoją wiedzę nie tylko teoretyczną, ale także praktyczną w zakresie chemii. Nie jest to jedyna atrakcja,







Fot. 3. Grupowe zdjęcie uczestników Sesji w Konopnicy  
(fot. Beata Wieraszka)

którą gwarantuje Koło. Organizowana jest również coroczna Ogólnopolska Sesja Wykładowa KNS WCh PŁ „Trotyl”, która odbywa się w Konopnicy. Podczas niej zaproszeni goście i studenci z innych uczelni prezentują ich prace naukowe, nakłaniając do dyskusji nad otrzymanymi wynikami, czy po prostu poszerzając wiedzę uczestników Sesji.

Jak widać studiowanie nie musi być nudne – wystarczy znaleźć coś dla siebie. Jeśli uważasz, że uczestnictwo w pracach koła naukowego to coś, co Ci do szczęścia potrzebne – zapraszamy na zebrania w każdą środę o godzinie 17:15 w sali konferencyjnej WCh lub też w innych godzinach do pokoju naszego Koła – 166 na pierwszym piętrze.

**Przemysław Siarkiewicz, Justyna Wróbel**

kolochem@info.p.lodz.pl

Koło Naukowe Studentów WCh PŁ „Trotyl”, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

## VII Mikołajkowy Konkurs Chemiczny



Fot.1. Drużyna z Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
(fot. Ilona Bednarczyk)

Koło Naukowe „Trotyl” od 2010 roku organizuje międzyuczelniany konkurs o szeroko pojętej tematyce chemicznej. W pierwszych dwóch edycjach konkurs ten nosił nazwę Konkursu Chemicznego, jednakże od III edycji został przemianowany na Mikołajkowy Konkurs Chemiczny. W dniu 7 grudnia 2015 roku odbyła się już siódma edycja tej akcji, cieszyła się niesamowitym zainteresowaniem. Przyjętych zostało trzynaście zgłoszeń, w tym drużyny z Wydziału

Chemicznego i Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechniki Łódzkiej, z Uniwersytetu Łódzkiego oraz z Uniwersytetu Medycznego.

Konkurs otworzył osobiście Dziekan, dr hab. inż. Jerzy L. Gębicki, prof. PŁ. Konkurs podzielony był na cztery różnorodnie etapy. O przejściu drużyn do kolejnych etapów decydowała Komisja złożona z dr inż. Grażyny Leszczyńskiej z Instytutu Chemii Organicznej, mgr inż. Adama Łuczaka z Katedry Fizyki Molekularnej oraz Prezes KNS WCh PŁ „Trotyl” Aleksandry Gzowskiej. W pierwszych dwóch etapach udział brały wszystkie zgłoszone drużyny, lecz do trzeciego przystąpiło już tylko pięć zespołów. Do finałowego czwartego etapu przystąpiły dwie drużyny. Po zakończeniu finału zostały ogłoszone wyniki Konkursu. Trzecie miejsce w VII Mikołajkowym Konkursie Chemicznym zajęła drużyna z Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. Drugie miejsce zajął zespół z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Pierwsze miejsce również przypadło studentom Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Atrakcyjne nagrody, pamiątki i dyplomy zostały wręczone przez Dziekana WCh PŁ. Na koniec wykonano pamiątkowe zdjęcie uczestników, Komisji, Organizatorów i Dziekana WCh PŁ.



## Jubileusz 70-lecia powstania Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej



Dnia 24 kwietnia 2015 r. świętowaliśmy 70. rocznicę powołania Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej. W tym dniu, nie tylko pracownicy i studenci naszego Wydziału, ale również jego absolwenci i zaprzyjaźnieni z nami naukowcy oraz przedsiębiorcy, uczestniczyli w Uroczystym posiedzeniu Rady Wydziału. Zaproszenie na naszą uroczystość przyjął Rektor Politechniki Łódzkiej

prof. dr hab. inż. Stanisław Bielecki, który w swoim wystąpieniu podkreślał rolę naszego Wydziału w działalności naukowej i dydaktycznej Uczelni. Wzruszającą wycieczką do przeszłości okazało się wystąpienie prof. dr hab. inż. Tadeusza Paryjczaka, wieloletniego Dziekana Wydziału Chemicznego. Ważnym i podniosłym momentem naszego jubileuszowego spotkania było również wręczenie





statuetek „Przyjaciół Wydziału Chemicznego” przedstawicielom firm i stowarzyszeń, które aktywnie włączyły się w kształtowanie oferty naukowo-dydaktycznej naszego Wydziału oraz dostrzegły potencjał naszych absolwentów jako swoich pracowników. Mamy nadzieję, że rozwijając współpracę z przemysłem i renomowanymi ośrodkami naukowymi w Polsce i za granicą, uczynimy nasz Wydział wiodącą placówką dydaktyczno-naukową, a także miejscem pomocnym i przyjaznym przedsiębiorcom. Zakończeniem uroczystego posiedzenia Rady Wydziału było odsłonięcie tablicy pamiątkowej Profesora Stanisława Kiełbasińskiego, jednego z twórców Wydziału Chemicznego PŁ, organizatora i pierwszego kierownika Katedry Kauczuków i Mas Plastycznych.

Dla zacieśnienia współpracy w przedsiębiorcami oraz przedstawienia naszym studentom możliwości ich zatrudnienia w przemyśle chemicznym i branżach pokrewnych, zorganizowana została I Konferencja: „Chemia: NAUKA – PRZEMYSŁ – DYDAKTYKA”. Ponieważ najlepszymi ambasadorami Wydziału Chemicznego na rynku pracy są nasi absolwenci, właśnie ich poprosiliśmy o wygłoszenie krótkich prelekcji dla młodszych kolegów. Nasze zaproszenie przyjęli: Jacek Jankowski (ICHEM Sp. z o.o.), Jacek Olczak (Tri Men Chemicals S.A.), Jacek Michalak (ATLAS), Mirosław Sopek (MakoLab S.A.), Piotr Głąb (Hutchinson Polska Sp. z o.o.), Zbigniew Szamel (Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique S.A.), Paulina Kwintal-Ogórek (EcoHydroCarbon Sp. z o.o.), Bogdan Uznański (IFOTAM Sp. z o.o.), Marcin Łandwilt (Instytut Technologii Bezpieczeństwa „MORATEX”), Katarzyna Kołaczowska (BZPG „STOMIL” S.A.) oraz Marzena Wiczorkowska (Pharmena S.A.). Wszystkim prelegentom jeszcze raz dziękujemy za ciekawe wystąpienia i słowa inspiracji dla swoich młodszych kolegów, którzy dopiero wejdą na ścieżki kariery zawodowej.



Wszystkie fotografie autorstwa Jacka Szabeli





## W dniach 28-29 września 2015r. w Łodzi odbyła się konferencja naukowa 2<sup>nd</sup> Workshop on Progress in Bio- and Nanotechnology, której organizatorami byli Politechnika Łódzka i Technopark Łódź.



Fot. 1. Pierwszy dzień obrad w Technoparku (fot. Kamil Krysiak)

Warsztaty zorganizowane zostały z okazji zakończenia budowy nowych laboratoriów BioNanoParku w łódzkim Technoparku, które powstały na bazie projektu *Europejskiego Centrum Bio- i Nanotechnologii* (ECBNT) opracowanego w Politechnice Łódzkiej. Inicjatorem utworzenia tego nowoczesnego centrum badawczego w Łodzi był Rektor Politechniki Łódzkiej, prof. Stanisław Bielecki. Znakomity uczony, prof. Krzysztof Matyjaszewski z Carnegie Mellon University w Pittsburgu (USA) przez szereg lat pełnił obowiązki przewodniczącego Międzynarodowego Komitetu Doradczego, a prof. Jacek Ulański koordynował prace zespołu naukowców wywodzących się z niemal wszystkich wydziałów Politechniki. Budowa nowych laboratoriów BioNanoParku została w 85 procentach sfinansowana dzięki środkom z Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka. Projekt, dzięki któremu

udało się pozyskać fundusze opracował Technopark Łódź. Budowa BioNanoParku nie byłaby możliwa bez wsparcia władz Miasta Łodzi i Województwa Łódzkiego. Realizacją inwestycji kierował Zarząd Technoparku – Prezes dr Bogdan Wasilewski i Członek Zarządu prof. Krzysztof Józwik.

Wydarzenie to było okazją do wysłuchania światowej sławy specjalistów. Lista zaproszonych wykładowców obejmowała naukowców pochodzących z łódzkich uczelni, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi oraz wiodących ośrodków badawczych w Polsce, Europie i USA.

Jedną z sesji Warsztatów – „*In memoriam of Tadeusz Pakula*” – poświęconą była pamięci Profesora Tadeusza Pakuły w celu upamiętnienia 10 rocznicy przedwczesnej śmierci tego znakomitego uczonego pochodzącego z Łodzi. Algorytm *Dynamicznej Cieczy Sieciowej* (*Dynamic Lattice Liquid*), opracowany przez Prof. Pakułę, zainspirował dr. Jarosława Junga, dr. hab. Piotra Polanowskiego oraz innych badaczy z Politechniki Łódzkiej do zaprojektowania *Analizatora Rzeczywistych Układów Złożonych* – ARUZ-a. ARUZ jest unikalnym urządzeniem wykonanym w technologii cyfrowej, dedykowanym modelowaniu w skali molekularnej różnych zjawisk, takich jak reakcje chemiczne czy procesy krystalizacji, a potencjalnie może znaleźć zastosowanie w wielu innych dziedzinach nauki i techniki. Dzięki oryginalnej architekturze (opatentowanej przez naukowców z Politechniki w Polsce i w Europie) ARUZ będzie potrafił analizować procesy zachodzące w dużych, rzeczywistych układach składających się z wielkiej liczby oddziaływujących ze sobą elementów. Do jego budowy wykorzystano ponad 27 000 programowalnych układów logicznych FPGA, co



umożliwi sprzętowe przeprogramowywanie ARUZ-a i dostosowywanie go do potrzeb aktualnie rozwiązywanych problemów z różnych dziedzin nauki i techniki. Projekt koncepcyjny urządzenia ARUZ opracowany w Politechnice Łódzkiej przetwarza w rzeczywistość maszynę firma ERICPOL na zlecenie Technoparku Łódź.

Urządzenie ARUZ jest głównym elementem Laboratorium Symulacji Molekularnych; pozostałe laboratoria uruchomione w ramach projektu to: Laboratorium Autentyczności Żywności, Laboratorium Biosensorów i Elektroniki Organicznej, Laboratorium Badań Strukturalnych Nanomateriałów, Laboratorium Medycyny Spersonalizowanej oraz Laboratorium Biotechnologiczne.

Informacje o konferencji dostępne są na stronie [www.bionanoworkshop2015.pl](http://www.bionanoworkshop2015.pl).



Fot. 2. Podsumowanie drugiego dnia obrad w Politechnice Łódzkiej; prof. Jacek Ulański, prezes Technoparku dr Bogdan Wasilewski, prorektor PŁ prof. Piotr Paneth (fot. Krzysztof Hałagan)

## W dniach 22-25 czerwca 2015 roku odbyły się VI Warsztaty Nanotechnologicznie PoWieFoNa

Warsztaty zostały zorganizowane przez pracowników i doktorantów Katedry Fizyki Molekularnej. Organizatorzy chcieliby w tym miejscu podziękować za wsparcie finansowe udzielone przez Wydział Chemiczny. Obrady naukowe miały miejsce w Konopnicy w ośrodku wypoczynkowym Politechniki Łódzkiej. W warsztatach uczestniczyło 31 osób, w tym 20 młodych naukowców. W trakcie trwania warsztatów zostało wygłoszonych ponad 30 referatów, w tym 2 wykłady plenarne.

Warsztaty otworzył przewodniczący lokalnego Komitetu Organizacyjnego dr hab. Piotr Polanowski. Następnie kierownik Katedry Fizyki Molekularnej profesor Jacek Ulański wygłosił wykład plenarny „Kontrolowana krystalizacja półprzewodników organicznych w matrycach polimerowych”. Drugi dzień Warsztatów rozpoczął się od sesji poświęconej wybitnemu polskiemu uczonemu twórcy algorytmów symulacyjnych opartych o koncepcje ruchów kooperatywnych profesorowi Tadeuszowi Pakule (przewodniczył prof. M. Banaszak z U.A.M.). Następnie uczestnicy Warsztatów udali się na zwiedzanie łódzkiego Technoparku i zapoznali się ze stanem budowy Analizatora Rzeczywistych Układów Złożonych – ARUZ. Po obiedzie kontynuowano obrady

w ramach dwóch sesji prowadzonych przez profesorów B.T. Maruszewskiego z Politechniki Poznańskiej i A. Sikorskiego z U.W. Dzień zakończono imprezą integracyjną w formie ogniska. Trzeci dzień obrad poświęcony był głównie zagadnieniom Nanotechnologii. Przeprowadzono cztery sesje dwie przed i dwie po obiedzie, którymi kierowali prof. N. Guskos Z.U.T., dr J. Jung P. Ł., prof. K. Wojciechowski IFM PAN Poznań, dr P. Polanowski P. Ł. Wieczorem organizatorzy zaprosili uczestników Warsztatów na oficjalną kolację. Czwarty dzień warsztatów poświęcony był głównie młodym adeptom nauki, w ramach którego dyplomanci i doktoranci KFM zapoznali uczestników Warsztatów ze stanem swoich badań. Przeprowadzono cztery sesje kierowane przez dr M. Kozaneckiego P. Ł., prof. A. Sikorskiego U.W., dr P. Polanowskiego i dr J. Junga. Warsztaty zostały zakończone słowami podziękowań dla uczestników wygłoszonymi przez dr hab. P. Polanowskiego. Wszystkie wykłady stały na wysokim poziomie i zostały przyjęte z dużym zainteresowaniem. W ramach przeprowadzonych Warsztatów młodzi uczestnicy Kongresu mieli okazję przedstawienia wyników swoich badań i dyskusji z bardziej doświadczonymi naukowcami.



## W dniach 2-4 września 2015 roku odbyła się na Politechnice Łódzkiej, kolejna – XXIII Ogólnopolska Konferencja Metodyczna „Ochrona Środowiska na Studiach Przyrodniczych”.

W obradach brali udział przedstawiciele władz i pracownicy 15 Uczelni, na których realizowany jest kierunek studiów Ochrona Środowiska.

Uczestnicy konferencji wysłuchali 13 wykładów, których tematyka poruszała kwestie związane zarówno z rolą studiów na tym kierunku, jak i z konkretnymi zagadnieniami praktycznymi dotyczącymi szeroko rozumianej ochrony środowiska. Podczas obrad nauczyciele akademicy mogli wymienić się swoimi doświadczeniami na temat uatrakcyjniania formy proponowanych studentom zajęć dydaktycznych i metod realizacji treści programowych na tym interdyscyplinarnym kierunku. Innym poruszonym tematem było opracowanie i sposób wdrożenia systemu rozpoznawania i potwierdzania kompetencji zdobywanych przez studentów poza systemem edukacji formalnej (np. potwierdzania uzyskanych doświadczeń zawodowych). Kolejną część obrad dedykowana została dyskusji o rosnącym znaczeniu przyszłych absolwentów w kontekście wprowadzanych w ustawodawstwie polskim przepisów Ustawy o odnawialnych źródłach energii [1] oraz Ramowej Dyrektywy Wodnej [2].



(fot. Jacek Krystek)



(fot. Jacek Krystek)

Tradycją spotkań jest organizacja zajęć terenowych, które umożliwiają uczestnikom poznanie ciekawych rozwiązań i przedsięwzięć podejmowanych w zakresie ochrony środowiska. W tym roku zajęcia miały miejsce w PGE Kopalni Węgla Brunatnego Bełchatów, w której roczne wydobycie sięga 40 mln Mg [3]. Uczestnicy mogli w praktyce poznać, jak funkcjonuje kopalnia węgla brunatnego, ocenić działania podejmowane przez Dyрекcję zakładu na rzecz zminimalizowania oddziaływania przedsięwzięcia na środowisko. Wizyta była tym ciekawsza, że umożliwiono nam zjazd na dno odkrywki Szczerców i poznanie w praktyce procesu wydobywania tego surowca na potrzeby największej na świecie konwencjonalnej elektrowni.

### Źródła:

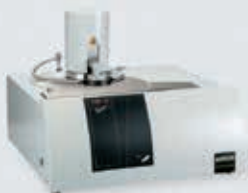
1. Dz.U. z 2015 r. poz. 478 Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii.
2. Dyrektywa 2000/60/WE tzw. Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW) (Dz.U. L 327, 22.12.2000, p.1).
3. Folder reklamowy Przedsiębiorstwa opracowany przez Dział Organizacji Systemów Zarządzania „PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A. Oddział Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów”.



# Smart Solutions – Thermal Analysis



Termograwimetria (TGA)



Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)



Przewodność cieplna (LFA)



Jednoczesna analiza termiczna (STA)



Kalorymetria adyabatyczna (MMC)



Dylatometria (DIL)

NETZSCH oferuje kompleksowe rozwiązania w zakresie aparatury do analizy termicznej. Możliwość wykonywania pomiarów w niskich i wysokich temperaturach oraz w specjalnych atmosferach gazowych pozwala na charakterystykę – nawet najbardziej zaawansowanych materiałów.

NETZSCH to gwarancja najwyższej jakości i innowacyjnej technologii w dziedzinie technik termooanalitycznych. Unikalne rozwiązania stwarzają szerokie możliwości zastosowań naszej aparatury w dziedzinach, takich jak kosmonautyka, nanotechnologia, nadprzewodnictwo czy energetyka jądrowa.

## NETZSCH

**NETZSCH Instrumenty Sp. z o.o.**

ul. Halicka 9  
31-036 Kraków  
Poland  
Tel.: +48 12 4240920  
Fax: +48 12 4240939  
[www.netzsch.com.pl](http://www.netzsch.com.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: 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: Nanotechnologia

### Kierunek: Ochrona środowiska

#### Specjalność:

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

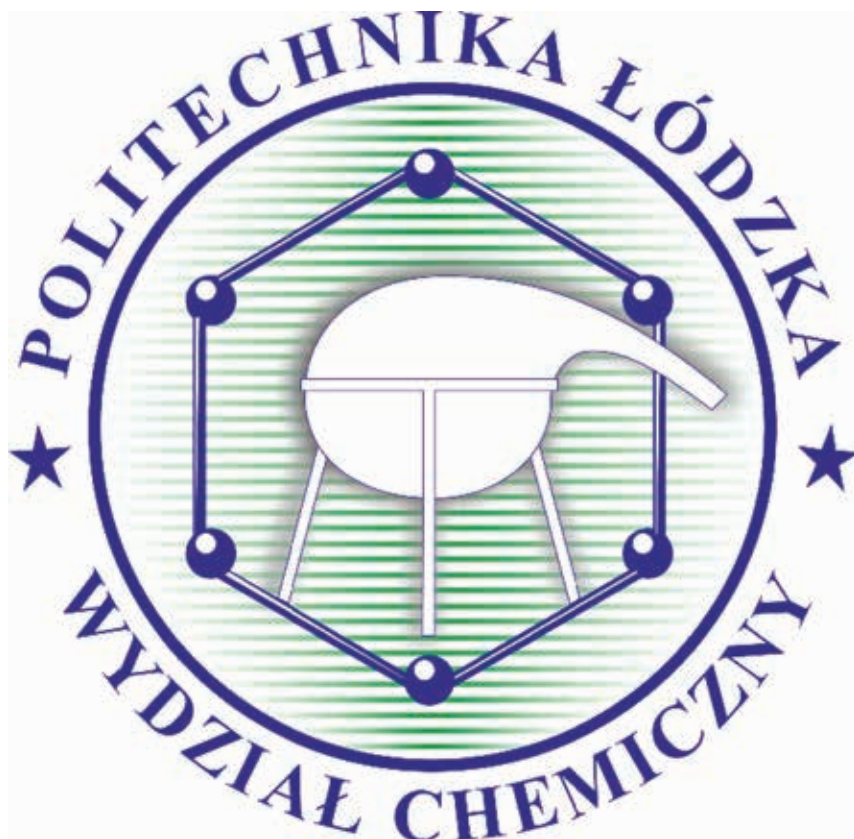
### Kierunek: Technologia chemiczna

#### 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](http://www.chemia.p.lodz.pl)

 [www.facebook.com/Wydzial.Chemiczny](https://www.facebook.com/Wydzial.Chemiczny)

