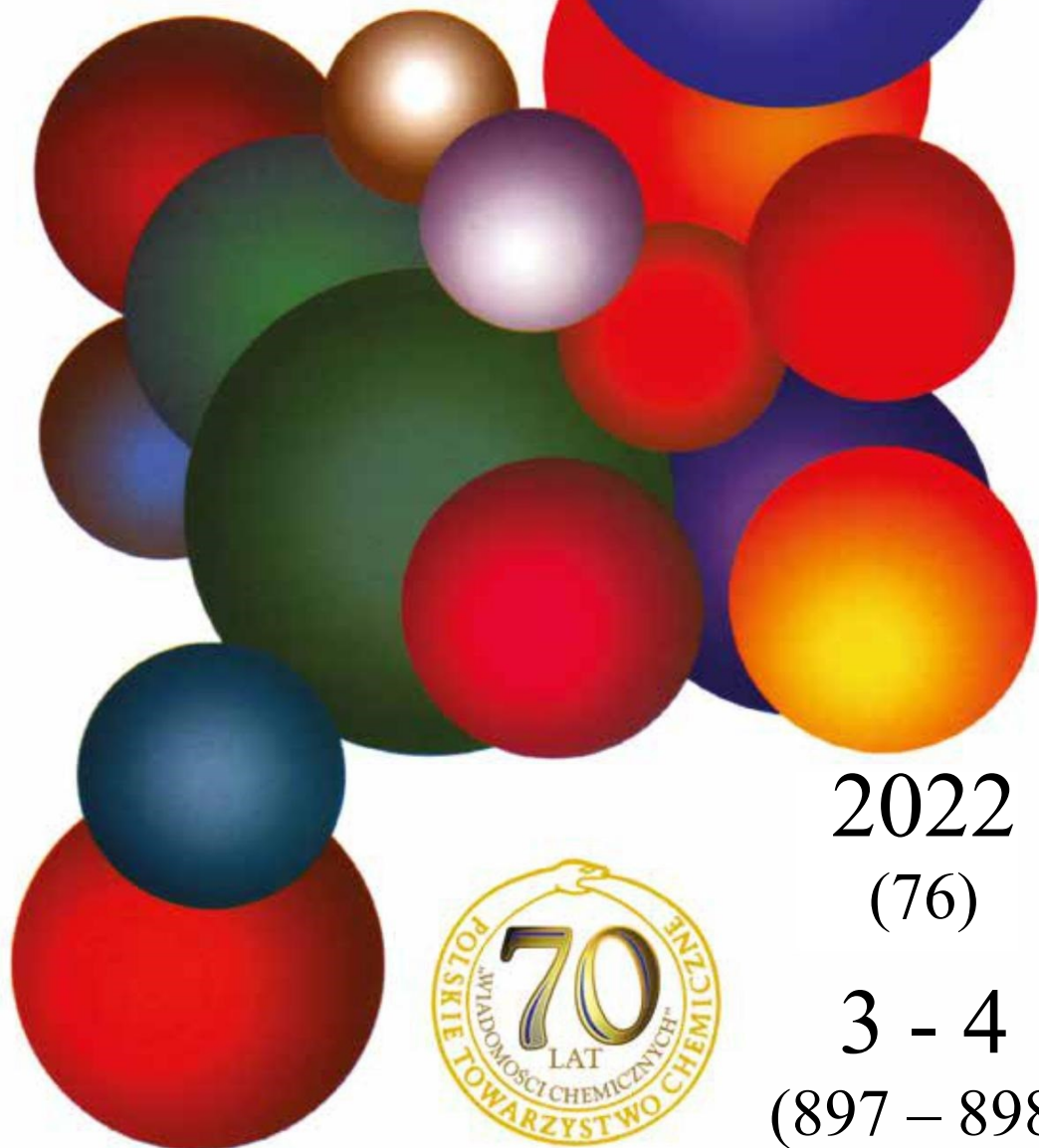


# WIADOMOŚCI *chemiczne*



2022

(76)

3 - 4

(897 – 898)

# **CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO**

## **RADA REDAKCYJNA**

IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,  
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GÓRECKI,  
MIETEK JARONIEC, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,  
JERZY LESZCZYŃSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH,  
JANUSZ PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCKI,  
MAREK POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,  
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

## **KOMITET REDAKCYJNY**

MARCIN DRĄG, ADAM JEZIEŃSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,  
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,  
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

## **REDAKTOR NACZELNY**

PIOTR J. CHMIELEWSKI

## **P. O. SEKRETARZA REDAKCJI**

DAGMARA JACEWICZ

e-mail: [czasopisma@ptchem.pl](mailto:czasopisma@ptchem.pl)

BIURO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO (FINANSE)

e-mail: [biuro@ptchem.pl](mailto:biuro@ptchem.pl)

JACEK MALINOWSKI (KOLPORTAŻ)

e-mail: [kolportaz@ptchem.pl](mailto:kolportaz@ptchem.pl)

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

e-mail: [czasopisma@ptchem.pl](mailto:czasopisma@ptchem.pl)

ADRES STRONY INTERNETOWEJ

<https://ptchem.pl/pl/chem-news>

©Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Warszawa 2019

pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Obsługa artykułów:

Joanna Drzeżdżon

Skład i przygotowanie do druku:

Mateusz Drzeżdżon

Druk:

Sowa Sp. z o.o.

ul. Raszyńska 13, 05-500 Piaseczno

Tel.: +48(22) 431 81 40

Fax. +48(22) 431 81 50

e-mail: [sowadruk@sowadruk.pl](mailto:sowadruk@sowadruk.pl)

# ANALITYKA ANTYBIOTYKÓW $\beta$ -LAKTAMOWYCH W UKŁADZIE *IN SILICO*, *IN VITRO* ORAZ *IN VIVO*

## ANALYTICS OF BETA-LACTAM ANTIBIOTICS *IN SILICO*, *IN VITRO* AND *IN VIVO*

**Daria Janiszewska<sup>1</sup>, Małgorzata Szultka-Młyńska<sup>1\*</sup>,  
Bogusław Buszewski<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky, Wydział Chemii,  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika,  
ul. Jurija Gagarina 7, 87-100 Toruń*

<sup>2</sup>*Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych Technologii  
Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
ul. Wileńska 4, 87-100 Toruń  
\*e-mail: mszultka@chem.umk.pl*

---

### Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Budowa chemiczna, właściwości fizykochemiczne i mechanizm działania antybiotyków  $\beta$ -laktamowych
2. Podejście *in silico* w badaniu metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych
3. Podejście *in vitro* w badaniach metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych
4. Inkubacja antybiotyków  $\beta$ -laktamowych z enzymami wątrobowymi frakcji mikrosomalnej
5. Zastosowanie reaktora elektrochemicznego i spektrometrii mass
6. Metody analityczne w oznaczaniu i identyfikacji antybiotyków  $\beta$ -laktamowych w próbkach biologicznych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr Daria Janiszewska** w 2019 roku ukończyła studia drugiego stopnia na kierunku Biotechnologia na Wydziale Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, a w 2020 na kierunku Chemia Kryminalistyczna na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Obecnie jest doktorantką Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych na tym samym wydziale, wiążąc pracę naukową z Katedrą Chemii Środowiska i Bioanalitiky. Główne zainteresowania badawcze skupiają się wokół identyfikacji mikrobiologicznej z zastosowaniem technik „-omicznych” oraz poznaniem i interpretacją mechanizmów związanych z działaniem i metabolizmem antybiotyków.



<https://orcid.org/0000-0002-5252-6886>

**Dr hab. Małgorzata Szultka-Młyńska, prof. UMK** jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu uzyskując kolejno tytuł zawodowy magistra w 2010 roku oraz doktora nauk chemicznych w 2014, a doktora habilitowanego w 2019 roku. Jej zainteresowania badawcze koncentrują się wokół metod przygotowania próbek, technik chromatograficznych, spektrometrii mas, jak również oznaczania i identyfikacji związków biologicznie aktywnych w materiale biologicznym. Jest współautorką ok. 75 publikacji naukowych, 1 patentu i 3 zgłoszeń patentowych oraz wielu prezentacji konferencyjnych. Kierowała projektami naukowymi finansowanymi przez MNiSW oraz NCN. Za działalność naukową była kilkakrotnie wyróżniana nagrodami, m.in. KChA PAN, FNP, MNiSW, JM Rektora UMK.



<https://orcid.org/0000-0002-4499-0128>

**Prof. dr hab. Bogusław Buszewski** absolwent Chemii UMCS w Lublinie. W 1986 doktorat Słowacki Uniwersytet Techniczny w Bratysławie. W 1992 habilitacja, a w 1999 tytuł profesora chemii. Stypendysta Fundacji AvH. Autorem 15 książek, 68 patentów i ponad 660 artykułów naukowych. Prezes CEGSS, przewodniczącym KChA PAN, członek PAN i EASA. Laureat licznych nagród i wyróżnień w kraju i zagranicą, promotor 48 doktorantów, z których 24 uzyskało stopień doktora habilitowanego. Od 2013 r. pełnomocnik Marszałka Woj. Kujawsko-Pomorskiego ds. rozwoju nauki, badań i wdrożeń oraz innowacyjności. Główne zainteresowania naukowe: bioanalitika, -omika (metabolomika, proteomika, lipidomika itp.), techniki separacyjne (chromatografia i techniki pokrewne, adsorpcja, przygotowanie próbek), spektroskopia i spektrometria, chemometria.



<https://orcid.org/0000-0002-5482-7500>

---

**ABSTRACT**

Drug analysis necessitates introducing selective methods of detection and enriching the substances present in biomaterial at low concentration levels (trace analysis). Moreover, there is a continuous demand for increase in the quality of drugs that are being developed, which in turn enforces the development of analytical techniques of increasing sensitivity and accuracy with the application of combined separation techniques. Thus the premise of this review is to compare the *in vitro* metabolic pathways of antibiotic drugs in model conditions such as in the presence of different microsomal fraction enzymes and with the application of electrochemical stimulation of metabolic transformations, as well as to the collected data with the results of *in vivo* experiments.

Keywords: biologically active compounds, chromatographic techniques, electrochemistry, *in vitro*, *in vivo*, mass spectrometry, metabolism, therapeutic drug monitoring

Słowa kluczowe: związki biologicznie aktywne, techniki chromatograficzne, elektrochemia, *in vitro*, *in vivo*, spektrometria mas, metabolizm, terapeutyczne monitorowanie leków

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

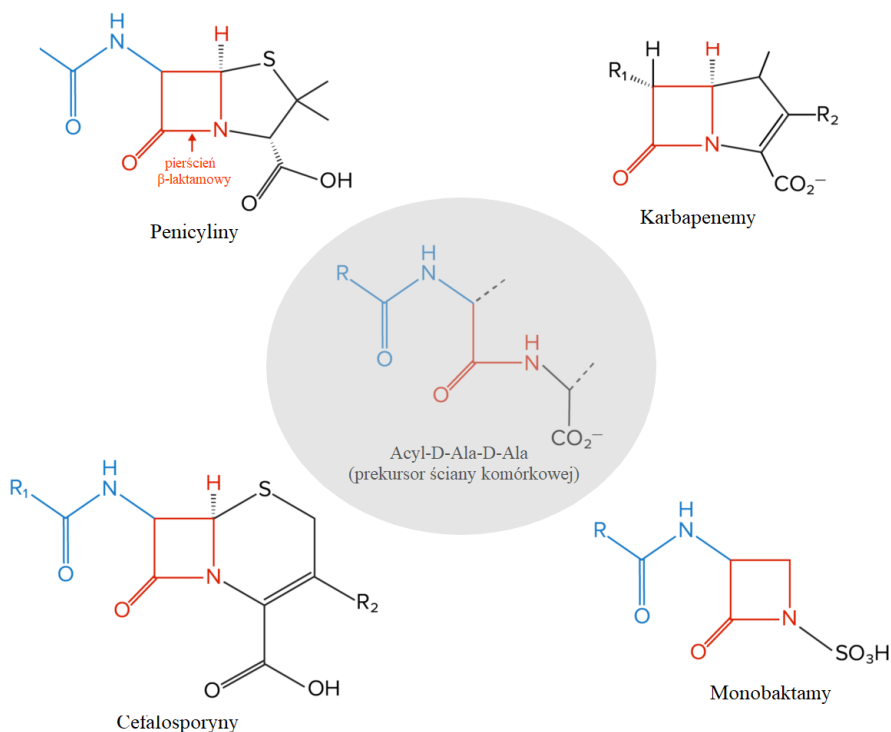
CYP	- Cytochrom P450
EC-MS	- Elektrochemia-spektrometria mas (ang. <i>Electrochemistry-Mass Spectrometry</i> )
EST	- Sulfotransferaza estrogenu
FTIR	- Spektroskopia w podczerwieni transformacją Fouriera <i>transform infrared spectroscopy</i> )
CE	- Elektroforeza kapilarna (ang. <i>Capillary electrophoresis</i> )
GC-MS	- Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas <i>chromatography – mass spectrometry</i> )
GST	- S-transferaza glutationu
LC-MS	- Chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (ang. <i>Liquid chromatography – mass spektrometry</i> )
NMR	- Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego <i>magnetic resonance</i> )
PBP	- Białka wiążące penicylinę (ang. <i>Penicillin-binding proteins</i> )
PGN	- Peptydoglikan
PST	- Sulfotranferaza fenolowa
QSAR	- Ilościowa zależność struktura- aktywność (ang. <i>Quantitative structure-activityrelationship</i> )
UDP	- Urydyno-5' difosforan
UGT	- Glukuronozylotransferaza

## WPROWADZENIE

Podstawowym krokiem do oceny losów antybiotyków  $\beta$ -laktamowych w organizmie jest charakterystyka budowy chemicznej metabolitów powstających zarówno w I, jak i II fazie biotransformacji. Podstawowe pytanie dotyczące badań nad przemianami metabolicznymi związków biologicznie aktywnych w ludzkim organizmie to takie w jaki sposób skorelować ze sobą wyniki z eksperymentów *in vitro* z badaniami *in vivo* w praktyce klinicznej. W metabolizmie leków zastosowanie znajdują liczne modele *in vitro*, jak hepatocyty, enzymy wątrobowe frakcji mikrosomalnej, pojedyncze frakcje cytoplazmatyczne czy rekombinowane systemy enzymatyczne. Ponieważ komórki wątrobowe wykazują wysoki poziom aktywności cytochromu P450 i często są głównym miejscem przemian metabolicznych, powszechnie stosowanym narzędziem *in vitro* stały się mikrosomy ludzkiej wątroby. Ponadto, metabolizm związków biologicznie aktywnych może być badany za pomocą podejścia *in silico*, czyli programów komputerowych umożliwiających przewidywanie potencjalnych miejsc metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych wobec różnych izoenzymów cytochromu P450. Ponadto jedno z najbardziej postępowych narzędzi analitycznych do badania metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych stanowi obecnie połączenie elektrochemii ze spektrometrią mas, pozwalające wyeliminować wiele żmudnych etapów izolacji metabolitów powstających *in vivo* lub *in vitro*. Mając na uwadze, iż około 90% związków biologicznie aktywnych ulega reakcjom utleniania-redukcji, możemy zauważyć iż procesy katalizowane przez izoenzymy cytochromu P450 znajdują swoje odzwierciedlenie wśród reakcji przeprowadzanych za pomocą celi elektrochemicznej.

### 1. BUDOWA CHEMICZNA, WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE I MECHANIZM DZIAŁANIA ANTYBIOTYKÓW BETA- LAKTAMOWYCH

Antybiotyki  $\beta$ -laktamowe są najczęściej stosowanymi środkami przeciwbakteryjnymi na świecie. Strukturalnie  $\beta$ -laktamy zawierają 4-członowy pierścień  $\beta$ -laktamowy zawierający węgiel  $\alpha$  i  $\beta$ , azot oraz grupę karbonylową. Obejmują pochodne penicyliny (penamy), cefalosporyny i cefamycyny (cefemy), karbapenemy i monobaktamy. W pierwszych czterech grupach antybiotyków pierścieniem  $\beta$ -laktamowy skondensowany jest z 5-członowym pierścieniem tiazolidynowym i unikalnym łańcuchem bocznym [1] (Rys. 1.).



Rysunek 1. Ogólna struktura podstawowych grup antybiotyków β-laktamowych  
Figure 1. General structure of the main groups of β-lactam antibiotics

Penicyliny posiadają podstawową bicykliczną strukturę, kwas 6-aminopenicylinowy (6-APA). Struktura składa się z zamkniętego dipeptydu powstałego w wyniku kondensacji L-cysteiny i D-waliny, w wyniku czego powstaje pierścień β-laktamowy i tiazolidynowy. Reaktywny charakter układu pierścieni sprawia, że penicyliny są podatne na procesy degeneracyjne. W środowisku kwaśnym i temperaturze pokojowej pierścień β-laktamowy ulega rekonfiguracji. Proces ten ma znaczenie kliniczne, ze względu na kwasowe środowisko żołądka [2].

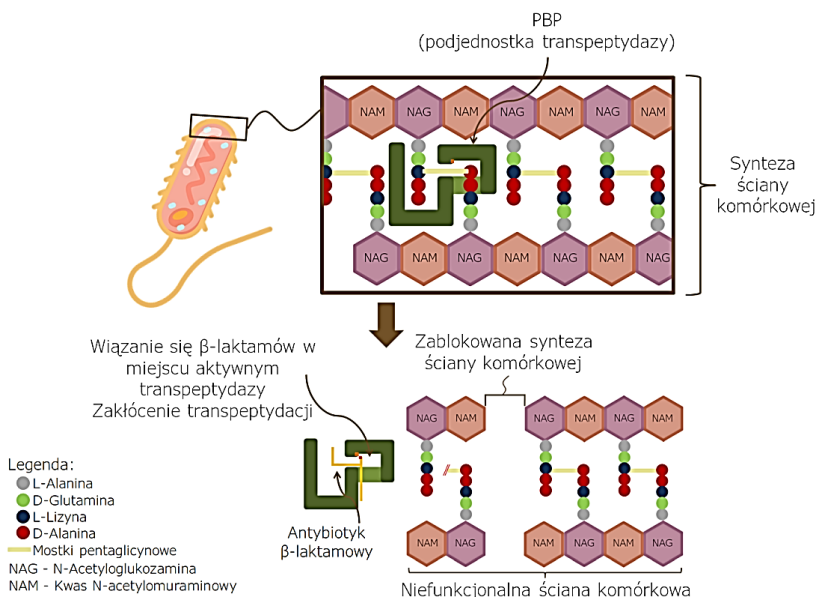
Cefalosporyny są grupą półsyntetycznych antybiotyków β-laktamowych, będącymi pochodnymi kwasu 7-aminocefalosporynowego (7-ACA). Zawierają w swojej cząsteczce dwupierścieniową strukturę cefamu, a od cefamycyn odróżnia je obecność grupy 7-metoksylowej. Obecnie istnieje 5 generacji antybiotyków cefalosporynowych różniących się spektrum przeciwbakteryjnym, farmakokinetyką oraz odpornością na β-laktamazy [3]. Kolejną grupą antybiotyków β-laktamowych są strukturalnie spokrewnione z penicylinami i cefalosporynami karbapenemy. Leki te są pochodnymi tienamycyny, antybiotyku wytwarzanego przez drobnoustroje głebowe. Karbapenemy posiadają maksymalne spektrum działania przeciwbakteryj-



nego, co związane jest z ich wewnętrzną opornością na prawie wszystkie  $\beta$ -laktamazy. Stabilność wobec  $\beta$ -laktamaz wynika z obecności podstawnika trans- $\alpha$ -1-hydroksyetylowego [4].

Wyjątkiem od podstawowej struktury chemicznej omawianych antybiotyków są monobaktamy, których postawę stanowi monocykliczny pierścień  $\beta$ -laktamowy, łańcuch boczny -R oraz grupa A-SO<sub>3</sub>H [5] (Rys. 1.).

Wszystkie antybiotyki  $\beta$ -laktamowe mają wspólny mechanizm działania polegający na hamowaniu biosyntezy ściany komórkowej bakterii (Rys. 2.).



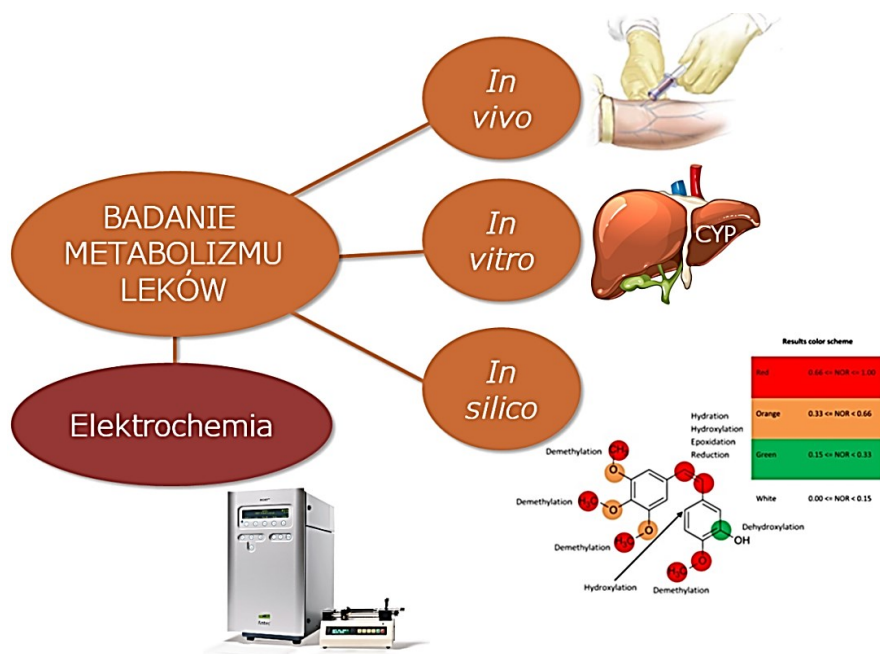
Rysunek 2. Mechanizm działania antybiotyków  $\beta$ -laktamowych

Figure 2. Mechanism of action of  $\beta$ -lactam antibiotics

Ściany komórkowe bakterii są strukturami zbudowanymi z kwasu diaminopimelinowego, muraminowego, teichojowego, aminokwasów, węglowodanów oraz lipidów. Całość tworzy złożoną makrocząsteczkę zwaną peptydoglikanem (PGN), mukopeptydem lub mureiną. Końcowe fragmenty łańcucha peptydowego PGN, które stanowi D-alanylo-D-alanina, tworzą połączenie pod wpływem transpeptydazy z wydzieleniem jednej cząsteczki D-alaniny.  $\beta$ -laktamy zaburzają rozwój ścian komórkowych bakterii przez integrację w enzymy trans peptydazy odpowiedzialne za tworzenie wiązań krzyżowych między niemi peptydoglikany. Enzymy te związane są z białkami wiążącymi penicylinę (PBP). Związki  $\beta$ -laktamowe stanowią analogi D-alanylo-D-alaniny, co ułatwia wiązanie z miejscem aktywnym PBP. Nieodwracalne hamowanie PBP

zapobiega ostatecznemu sieciowaniu (transpeptydacji) powstającej warstwy peptydoglikanu, zakłócając syntezę ściany komórkowej, powoduje utratę żywotności i lizę komórki bakteryjnej [6].

Każdy lek po wprowadzeniu do organizmu musi przejść kilka etapów aby uzyskać odpowiedni efekt farmakologiczny. Antybiotyki ulegają biotransformacji w wątrobie, nerkach, krwi oraz ścianach jelita cienkiego. Powstałe metabolity dzieli się na aktywne, nieaktywne, toksyczne lub te, które pod wpływem odpowiednich czynników fizycznych przekształcają się w związek pierwotny. W zależności od rodzaju wytwarzanego metabolitu, aktywność przeciwdrobnoustrojowa i toksyczność związku pierwotnego może wzrosnąć, co może skutkować pewnymi ograniczeniami w stosowaniu antybiotyków [7]. Analiza biotransformacji potencjalnych leków jest obowiązkowym etapem badań przedklinicznych. W tym celu możliwe jest zastosowanie kilku podejść, takich jak *in silico*, *in vitro*, *in vivo* oraz badań elektrochemicznych (Rys. 3.).



Rysunek 3. Wybrane metody badania metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych  
Figure 3. Selected methods of  $\beta$ -lactam antibiotics metabolism research

## 2. PODEJŚCIE *IN SILICO* W BADANIU METABOLIZMU ANTYBIOTYKÓW BETA-LAKTAMOWYCH

Los podawanych antybiotyków  $\beta$ -laktamowych, a także wszystkich innych leków determinowany jest przez ich metabolizm w organizmie. Zależą one od trzech głównych faz metabolizmu. Pierwsza faza polega na wprowadzeniu grupy reaktywnej poprzez utlenianie, redukcję lub hydrolizę faza druga na koniugacji z różnymi ugrupowaniami natomiast faza trzecia na usuwaniu metabolitów z komórek wątroby i jelit. Najważniejsze izoenzymy fazy pierwszej należą do cytochromu P450 (CYP), ponieważ wytwarzają najwięcej metabolitów pierwszej generacji i mają wysoki udział metabolitów toksycznych i/lub reaktywnych[8]. Na etapie projektowania lub modyfikowania nowych antybiotyków  $\beta$ -laktamowych istotne jest posiadanie wiedzy o ewentualnych miejscach szczególnie podatnych na działanie enzymów metabolizujących.

Nowoczesne podejścia eksperymentalne pozwalają na szczegółowe wyjaśnienie absorpcji, dystrybucji, mechanizmu, wydalania i toksyczności, ale są kosztowne i czasochłonne, dlatego pożądane jest opracowanie skutecznych i niezawodnych metod *in silico* [9]. Na początku lat 60. opracowana została koncepcja ilościowej zależności struktura-aktywność (ang. *Quantitative structure-activity relationship*, QSAR), później szeroko stosowana w odkrywaniu leków. Koncepcja zakłada, że cząsteczki o podobnej strukturze potencjalnie wykazują podobną aktywność chemiczną i biologiczną. Podejście QSAR wykorzystuje eksperymentalne zbiory danych obejmujące aktywność biologiczną związków chemicznych; ich cechy chemiczne i fizyczne, jak również statystyczne metody korelacji tych cech z aktywnością biologiczną [10]. Modele QSAR, które przewidują przemianę metaboliczną związków endogennych lub egzogennych, są konstruowane dla enzymów wątrobowych z rodziny CYP450 jako związków dostarczających cennych informacji do wirtualnego badania skuteczności leków na dużą skalę [11].

Obecnie stosuje się zaawansowane metody oparte na uczeniu maszynowym definiowanego jako metoda obliczeniowa ucząca się na podstawie zestawu danych testowych celem zbudowania modelu klasyfikowania nieznanymi danymi. Szybki postęp w opracowywaniu nowych metod uczenia maszynowego pozwoliło na rozwój tysięcy modeli QSAR do dokładniejszego przewidywania metabolizmu leków [12]. Uczenie maszynowe lepiej nadaje się do wyodrębniania nieparametrycznych i nieliniowych relacji ze zbiorów danych, co umożliwia tworzenie modeli *in silico* o lepszej wydajności predykcyjnej [13]. Zastosowanie podejść do uczenia maszynowego we współczesnym odkrywaniu leków przyspieszyło proces skanowania i filtrowania nieskutecznych związków, osiągając

znaczną redukcję czasu i kosztów w porównaniu z eksperymentalnymi metodami przesiewowymi [14].

W dziedzinie komputerowego wspomaganie odkrywania leków uczenie maszynowe od niedawna stosuje się w celu przewidywania interakcji między ligandem a białkiem docelowym [15]. W ostatnich latach zwrócono uwagę na przewidywanie toksyczności leków z wykorzystaniem sieci neuronowych, które są jednymi z metod uczenia maszynowego [16]. Poznanie właściwości strukturalnych białka umożliwia zaprojektowanie skutecznych ligandów, a tym samym stwierdzenie czy dany lek będzie aktywny terapeutycznie, nieaktywny czy toksyczny. Najnowocześniejsze oparte na identyfikacji miejsca metabolizmu obejmują dokowanie obliczeniowe oraz dynamikę molekularną. Metody dokowania zostały skrupulatnie zastosowane do przewidywania *in silico* toksyczności antybiotyków  $\beta$ -laktamowych, co pozwala na identyfikację wiązania związku wiodącego z niekorzystnymi białkami oraz przewidywanie niepożądanych skutków ubocznych [17].

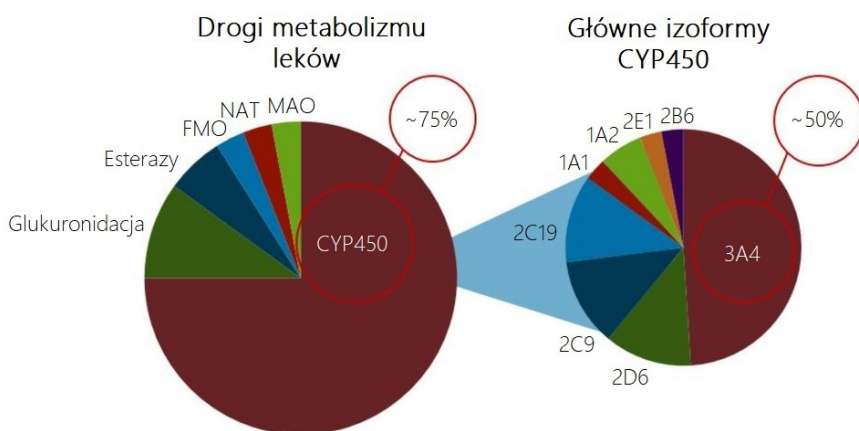
W oparciu o powstałe algorytmy zaprojektowano wiele programów komputerowych umożliwiających przewidywanie metabolizmu nowych cząsteczek o aktywności biologicznej. Jednym z takich programów jest stworzony przez firmę Molecular Discovery Ltd., MetaSite, bazujący na strukturze 2D substratu i 3D enzymu. Program obejmuje obliczenie dwóch zestawów deskryptorów, jednego dla enzymu CYP i jednego dla potencjalnego substratu, reprezentujących odpowiednio chemiczny odcisk palca enzymu i substratu [18]. Innym programem jest Meteor (Lhasa Ltd.), stanowiący bazę danych dotyczącą zależności pomiędzy strukturą danej cząsteczki, a kierunkiem jej biotransformacji (reakcje I i II fazy). Dzięki temu możliwe jest przewidzenie nie tylko powstających metabolitów, ale również określenia prawdopodobieństwa ich wystąpienia *in vivo* [19].

Poważnym problemem jest jednak niespójność dostępnych danych eksperymentalnych wykorzystywanych do budowy modeli *in silico*. Wynika to ze zmienności biologicznej i błędów technicznych, które mogą prowadzić do błędnych danych [20]. Metody *in silico* stanowią ogromną innowację w wysiłkach zmierzających do przewidywania losu leków, jednak konstrukcja wiarygodnych modeli predykcyjnych ciągle pozostaje wyzwaniem [21-22].

### 3. PODEJŚCIA *IN VITRO* W BADANIACH METABOLIZMU ANTYBIOTYKÓW BETA-LAKTAMOWYCH

Dla większości antybiotyków  $\beta$ -laktamowych główną drogą eliminacji jest biotransformacja przy udziale izoenzymów cytochromu P450. Ich działanie ma na celu przekształcenie docelowych związków w bardziej polarne. Tak zmodyfikowane leki mogą być również wykorzystane jako substraty w reakcjach

fazy II. Główne izoformy ludzkiego CYP biorące udział w metabolizmie leków to CYP1A2, CYP2B6, CYP2C9, CYP2C19, CYP2D6, CYP2E1 oraz CYP3A4, z których ta ostatnia jest odpowiedzialna za przemianę prawie 50% znanych związków biologicznie aktywnych. Do kluczowych enzymów fazy II zaliczyć można zależną od UDP (urydyno-5'-difosforan) glukuronozylotransferazę (UGT), sulfotranferazę fenolową (PST), sulfotranferazę estrogenu (EST) i S-transferazę glutationu (GST). Podobnie jak CYP, enzymy II fazy również istnieją w postaci wielu izoform (Rys. 4). Przebieg biotransformacji jest kluczowym wyznacznikiem ważnych właściwości leku, w tym stabilności metabolicznej, interakcji lek-lek oraz jego toksyczności [23-25].



Rysunek 4. Izoenzymy cytochromu P450 biorące udział w metabolizmie antybiotyków  $\beta$ -laktamowych  
 Figure 4. Cytochrome P450 isoenzymes involved in  $\beta$ -lactam antibiotics metabolism

Największym wyzwaniem w badaniach nad metabolizmem antybiotyków  $\beta$ -laktamowych u ludzi jest to, aby dokonać wiarygodnych ekstrapolacji z modelu *in vitro* lub *in vivo* w praktyce klinicznej. Dlatego też celem jest stworzenie warunków eksperymentalnych zapewniających uzyskanie produktów analogicznych do tych, które powstają naturalnie w ludzkim organizmie. W związku z tym opracowano kilka modeli *in vitro* m.in. supersomy ludzkiego CYP i UGT, mikrosomy ludzkiej wątroby, frakcję cytozolową i S9 ludzkiej wątroby, linie komórkowe wątroby, transgeniczne linie komórkowe, hepatocyty, skrawki wątroby oraz izolowaną perfundowaną wątrobę. Dominującym czynnikiem wpływającym na wyniki badań *in vitro* jest jakość pobranego materiału. Optymalny system modelowy zależy od wielu czynników. Zalicza się do nich m.in. podobieństwo *in vivo*, koszt, dostępność oraz względy etyczne [23-25].

#### 4. INKUBACJA ANTYBIOTYKÓW BETA-LAKTAMOWYCH Z ENZYMAMI WĄTROBOWYMI FRAKCJI MIKROSOMALNEJ

Ponad 90% reakcji oksydacyjnych fazy I metabolizmu jest katalizowanych przez monooksygenazy obecne w wątrobie z tego też względu w badaniach metabolicznych jako narzędzie *in vitro* powszechnie stosowane są mikrosomy ludzkiej bądź zwierzęcej wątroby. Takie podejście sprawia, że enzymy działają w swoim naturalnym środowisku, umożliwiając tym samym powstawanie pełnego zakresu produktów metabolicznych. Roztwór enzymów frakcji mikrosomalnej otrzymuje się poprzez homogenizację wątroby, a następnie wirowanie homogenatu przy  $9.000-10.000 \times g$  w celu uzyskania frakcji supernatantu (znanej jako S9 lub S10). Dalsze wirowanie uzyskanej frakcji przy  $100.000 \times g$  prowadzi do powstania osadu mikrosomalnego zawierającego enzymy odpowiedzialne za reakcje fazy I, w tym monooksygenazy cytochromu P450 [23-25].

Największymi zaletami mikrosomów są przede wszystkim niskie koszty, prostota użycia oraz fakt, że jest to najlepiej scharakteryzowany system *in vitro* wykorzystywany do badań biotransformacji antybiotyków  $\beta$ -laktamowych. Poza nimi istnieją jednak pewne wady. Po pierwsze, wyników uzyskanych dla mikrosomów ludzkiej wątroby nie można wykorzystać do ilościowej oceny metabolizmu człowieka *in vivo*, ponieważ CYP i UGT nie konkurują z innymi enzymami, co ma miejsce w naturalnych warunkach. Skutkuje to szybszą biotransformacją leku w porównaniu nie tylko z sytuacją *in vivo* u ludzi, ale także z hepatocytami i skrawkami wątroby. Ponadto brak innych enzymów (np. NAT, GST, ST) i ko czynników cytozolowych może doprowadzić do pominięcia metabolitów powstałych w nienaruszonych komórkach wątroby [23-25].

Do oznaczania i identyfikacji substratów powstających w wyniku reakcji enzymatycznych powszechnie stosowana jest chromatografia cieczowa połączeniu z różnymi systemami detekcji.

#### 5. ZASTOSOWANIE REAKTORA ELEKTORCHEMICZNEGO I SPEKTROMETRII MAS

W celu zbadania metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych przed zastosowaniem ich u ludzi istnieje szereg możliwości, od badań *in vitro* po ocenę *in vivo* na zwierzętach doświadczalnych. Modele zwierzęce dostarczają informacji o metabolitach, które mogą się tworzyć w wyniku biotransformacji związków w organizmie ludzkim. Z drugiej strony próbki biologiczne stanowią na tyle złożoną matrycę, że chcąc wykorzystać wcześniej wspomniane metody *in vitro*, pojawiają się pewne ograniczenia w izolowaniu powstałych produktów metabolizmu. Jedno z najbardziej postępowych narzędzi analitycznych do badania

metabolizmu antybiotyków  $\beta$ -laktamowych stanowi obecnie połączenie elektrochemii oraz spektrometrii mas (EC-MS). Jest to czysto instrumentalna metoda symulacji metabolizmu oksydacyjnego. Początkowo metoda ta wykorzystywana była do badania reakcji redoks różnych biocząsteczek. Rozszerzenie systemu EC-MS o możliwość rozdzielania przy zastosowaniu chromatografii cieczowej sprawiło, że został on z powodzeniem zastosowany do symulacji metabolizmu wielu związków biologicznie aktywnych, w tym antybiotyków  $\beta$ -laktamowych [24,25]. Podczas metabolizmu *in vivo* bezpośrednio po reakcjach fazy I następuje tworzenie koniugatów w fazie II. Możliwe jest elektrochemiczne naśladowanie obu etapów w pojedynczym eksperymencie, co zostało już zbadane na przykładzie sprzęgania leków kardiologicznych i immunosupresyjnych [26-28].

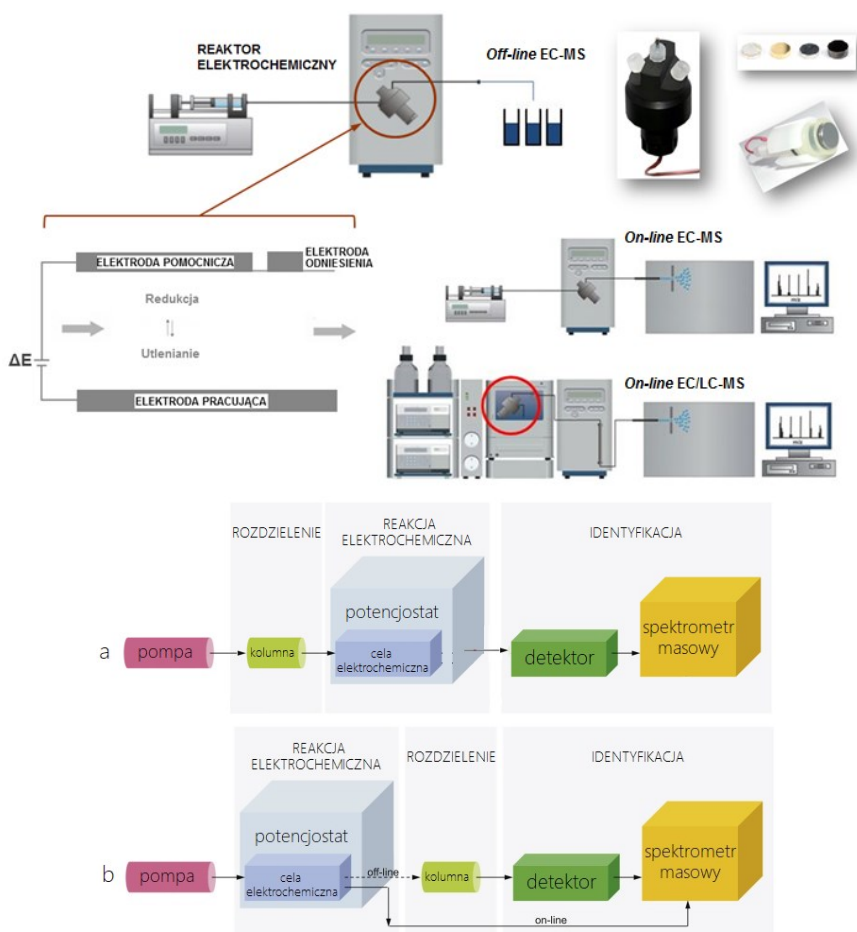
Sprzężenie EC-MS z chromatografią cieczową może odbywać się na dwa sposoby. Pierwszy z nich zakłada, że badanie elektrochemicznej konwersji dowolnej pojedynczej substancji ze złożonej mieszaniny wymaga jej rozdzielania. W tym celu wykorzystuje się procedurę obejmującą rozdzielanie poszczególnych składników metodą chromatografii cieczowej jako etap początkowy, a następnie elektrochemiczną obróbkę oraz wykrywanie za pomocą spektrometrii mas (Rys. 2.a). W ten sposób jednorazowo wykrywane są tylko produkty reakcji jednego związku. W drugim natomiast czysty materiał wyjściowy jest najpierw utleniany elektrochemicznie. Aby rozróżnić różne formy izomeryczne metabolitów oraz ocenić ich polarność, produkty rozdzielane są metodą chromatografii cieczowej, a następnie wykrywane spektrometrią mas (Rys. 2.b).

Utlenianie związków przeprowadza się w cienkowarstwowej celi elektrochemicznej wyposażonej w trzy elektrody: pracującą (WE), pomocniczą (AUX) oraz odniesienia (REF). Potencjał elektrochemiczny wytwarzany jest za pomocą potencjostatu. Aby dokonać obserwacji otrzymanych produktów utlenienia celę elektrochemiczną łączy się bezpośrednio ze źródłem jonów spektrometru mas. W wyniku liniowego zwiększania potencjału elektrody pracującej otrzymuje się woltamperogramy masowe przedstawiające zmieniającą się intensywność sygnałów leku i jego produktów elektrochemicznych w zależności od przyłożonego napięcia.

Obserwowane procesy obejmują to m.in. reakcje N-dealkilacji, S- i P-utleniania, utleniania alkoholu i dehydrogenacji. Reakcje zapoczątkowane poprzez przeniesienie atomu wodoru nie mogą być imitowane przez bezpośrednie utlenianie elektrochemiczne, np. O-dealkilacja czy alifatyczna hydroksylacja niepodstawionych pierścieni aromatycznych, co wynika ze zbyt wysokiego potencjału utleniającego niezbędnego do inicjacji procesu. Ponadto należy zauważyć, że reakcje katalizowane enzymatycznie są regioselektywne, podczas gdy

utlenianie elektrochemiczne jest chemoselektywne i daje produkty powstające z miejsc najbardziej labilnych [26-28].

Naśladowanie mechanizmu działania CYP450 za pomocą EC-MS pozwala na szybszą i znacznie łatwiejszą analizę metabolitów, a co za tym idzie, może być prowadzona na szerszą skalę. Powstające produkty charakteryzują się wysoką czystością i jest ich na tyle dużo, że mogą zostać wykorzystane jako wzorce w kolejnych badaniach. Liczne prace pozwoliły na porównanie reakcji elektrochemicznych szeregu związków biologicznie aktywnych (z różnymi grupami funkcyjnymi) z reakcjami obserwowanymi w mikrosomach wątroby. Metabolity powstające dzięki EC-MS pokazują, że istnieje duże podobieństwo pomiędzy reakcjami przeprowadzanymi przez CYP450 a reakcjami elektrochemicznymi zachodzącymi w odpowiednich warunkach eksperymentalnych.



Rysunek 5. Schemat konfiguracji LC/EC/MS (a) oraz EC/LC/MS (b)  
Figure 5. Scheme of LC/EC/MS (a) and EC/LC/MS (b) setup



## 6. METODY ANALITYCZNE W OZNACZENIU I IDENTYFIKACJI ANTYBIOTYKÓW BETA-LAKTAMOWYCH W PRÓBKACH BIOLOGICZNYCH

Techniki analityczne stosowane do wielowymiarowej analizy metabolitów antybiotyków  $\beta$ -laktamowych, w układach biologicznych muszą cechować się wysoką dokładnością, specyficznością i selektywnością w celu monitorowania wielu znanych i nieznanymi cząsteczek o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i masach cząsteczkowych. Jak dotąd, nie wybrano jednej dokładnej metody analitycznej, która pozwoliłaby na identyfikację wszystkich obecnych metabolitów. Spośród metod analitycznych wykorzystywanych w metabolomice powszechnie stosuje się technikę magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR, ang. *Nuclear magnetic resonance*), spektroskopii Ramana oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, ang. *Fourier transform infrared spectroscopy*) w połączeniu z technikami chromatograficznymi i elektromigracyjnymi. Spektrometria mas jest obecnie najważniejszą metodą identyfikacji substancji wykorzystywaną w metabolomice. Zalety tej techniki to przede wszystkim bardzo wysoka czułość oraz niewielka ilość próbki ( $\mu$ l) potrzebna do analizy. Należy jednak pamiętać, że wybór źródła jonów, analizatora mas, trybu akwizycji i parametrów instrumentalnych dla danej analizy zależą od właściwości fizykochemicznych badanych analitów oraz celów eksperymentalnych (jakościowych lub ilościowych). Najczęściej stosowanym połączeniem jest sprzężenie spektrometrii mas i technik chromatograficznych (chromatografia cieczowa, gazowa), o czym świadczą liczne publikacje naukowe. Techniki te charakteryzuje wysoka czułość i selektywność względem badanych analitów [29,30]. Obie te techniki są urozmaiczone poprzez zastosowanie różnych źródeł jonów, analizatorów mas, trybu akwizycji i parametrów instrumentalnych.

Metoda LC-MS zajmuje się oznaczaniem polarnych i niepolarnych związków. Istnieje wiele technik chromatografii cieczowej, lecz obecnie w połączeniach ze spektrometrami mas zastosowanie znajdują dwie techniki chromatograficzne: wysokosprawna (HPLC) i ultrawysokosprawna (UHPLC) chromatografia cieczowa. UHPLC to lepsza i bardziej zawansowana technika chromatografii cieczowej niż HPLC. Poprzez zastosowanie bardzo małych rozmiarów ziaren w kolumnie (1,7  $\mu$ m) oraz wysokiego ciśnienia (60 MPa) można uzyskać większą sprawność kolumny, większą czułość, skrócenie czasu analizy oraz mniejsze zużycie odczynników. Mimo różnic obie te techniki są szeroko wykorzystywane w badaniu metabolitów antybiotyków  $\beta$ -laktamowych. Najczęściej stosowaną fazą stacjonarną do tego typu badań jest kolumna z fazą odwróconą (RP, ang. *Reverse phase*), w której do żelu krzemionkowego przyłączone są łańcuchy alkilowe C8 lub C18. Przy rozdzielaniu bardzo polarnych związków stosuje się kolumny z wypełnieniem

hydrofilowym (HILIC, ang. *Hydrophilic interaction chromatography*) oraz kolumny chromatograficzne wypełnione niemodyfikowanym żel krzemionkowym (NP, ang. *Normal phase*) [31,32]. Faza ruchoma powinna zawierać lotne rozpuszczalniki, które nie będą się osadzać we wnętrzu spektrometru mas. W tym celu stosuje się lotne dodatki, takie jak kwas mrówkowy lub octowy (0,1%), albo ich sole – octan amonu/mrówczan amonu (2–10 mmol/l). Do najpopularniejszych technik stosowanych do wykrywania i identyfikacji metabolitów antybiotyków  $\beta$ -laktamowych należą: jonizacja typu elektrorozpylanie (ESI, ang. *Electrospray ionization*), jonizacja chemiczna pod ciśnieniem atmosferycznym (APCI, ang. *Atmospheric pressure chemical ionization*) i jonizacja laserowa wspomagana matrycą pod ciśnieniem atmosferycznym (API-MALDI, ang. *Atmospheric pressure ionization-matrix assisted laser desorption/ionization*). W technice tej można wykorzystywać różne analizatory mas, takie jak analizator czasu przelotu (TOF), wysokorozdzielczy analizator mas typu Orbitrap oraz pułapkę jonów (IT, ang. *Ion trap*), lecz coraz częściej zastosowanie znajdują układy analizatorów w tandemowych spektrometrach mas (MS/MS), gdzie występują dwa analizatory i komora zderzeń. Do najpopularniejszych układów MS/MS należą: potrójny kwadrupol (QQQ) i analizator czasu przelotu w połączeniu z kwadrupolem (Q-TOF) (Tab. 1).

Techniką ściśle związaną z chromatografią jest również elektroforeza kapilarna (CE, ang. *Capillary electrophoresis*). To stosunkowo nowa technika stosowana do oznaczania i identyfikacji różnych leków, w tym antybiotyków  $\beta$ -laktamowych. W zależności od mechanizmu separacji wyróżnić można elektroforezę stref kapilarnych (CZE, ang. *Capillary zone electrophoresis*), micelną elektrokinetyczną chromatografię kapilarną (MEKC, ang. *Micellar electrokinetic chromatography*), elektroforezę kapilarną w układzie niewodnym (NACE, ang. *Non-aqueous capillary electrophoresis*) oraz izotachoforezę kapilarną (CITP, ang. *Capillary isotachopheresis*). Istotną zaletą CE jest jej dostępność i prostota wyposażenia, a także zastosowanie niewielkich stężeń rozpuszczalników organicznych w buforze oraz przede wszystkim krótki czas trwania analizy i wysoka skuteczność separacji analitów, w tym antybiotyków  $\beta$ -laktamowych.

Większość proponowanych metod elektroforetycznego rozdzielania antybiotyków  $\beta$ -laktamowych w różnych matrycach opiera się na wykorzystaniu różnych sposobów detekcji, w tym spektrofotometrii (UV) w połączeniu z matrycą diodową (DAD, ang. *Diode array detection*), fluorescencji (FD, ang. *Fluorescence detection*), detekcji elektrochemicznej (ECD, ang. *Electrochemical detection*) oraz fluorescencji wzbudzonej laserem (LIF, ang. *Laser induced fluorescence*). Ponadto ostatnio stosowane są również inne, bardziej nowatorskie metody detekcji, takie jak bezkontaktowe wykrywanie przewodności ( $C^4D$ , ang. *Capacitively coupled*

*contactless conductivity detection*) czy wykrywanie potencjalnego gradientu (PGD, ang. *Procedure design gradient*).

Tabela 1. Porównanie parametrów różnych analizatorów mas stosowanych w identyfikacji antybiotyków  $\beta$ -laktamowych

Table 1. Comparison of parameters of various mass analyzers applied for identification of  $\beta$ -lactam antibiotics

Parametr	Kwadrupol (Q)	Pułapka jonowa (IT)	Analizator czasu przelotu (TOF)	Orbitrap
Szybkość zbierania danych [Hz]	2–10	2–10	10–100	1–18
Dokładność pomiaru masy [ppm]	Niska	Niska	1–10	1–5
Zakres pomiaru masy, $m/z$	< 3000	< 6000	< 100 000 bez ograniczeń	< 6000
Rozdzielczość	Jednostka	Jednostka	< 50 000	< 500 000
Zalety	Łatwa aplikacja różnych źródeł jonizacji Szeroki zakres dynamiczny	Łatwa aplikacja różnych źródeł jonizacji Szeroki zakres dynamiczny MS <sup>n</sup>	Duża szybkość skanowania Szeroki zakres mas Duża dokładność pomiaru masy	Duża dokładność pomiaru masy Możliwość analizy w dwóch polaryzacjach jednocześnie
Wady	Niska rozdzielczość Mała dokładność pomiaru masy Wąski zakres mas Mała szybkość skanowania MS/MS wymaga kilku analizatorów	Niska rozdzielczość Mała dokładność pomiaru masy Wąski zakres mas Mała szybkość skanowania	Węższy zakres dynamiczny w porównaniu z Q	Mniejsza szybkość skanowania w porównaniu z Q-TOF Węższy zakres dynamiczny w porównaniu z Q

MS – spektrometria mas,  $m/z$  – stosunek masy do ładunku elektrycznego,<sup>n</sup> – wielokrotna fragmentacja

## UWAGI KOŃCOWE

Związki biologicznie aktywne, w tym antybiotyki  $\beta$ -laktamowe, występują w próbkach biologicznych na stosunkowo niskich poziomach stężeń. Istotnym etapem w analizie leków dla potrzeb metabolomicznych jest wybór metody przygotowania próbki. Badania te wymagają również aplikacji odpowiedniej techniki analitycznej dla oznaczenia endogennych metabolitów obecnych w matrycy biologicznej. Poszukiwanie alternatywnych metod badania biotransformacji antybiotyków  $\beta$ -laktamowych jest bardzo pożądane, ze względu na możliwość zmniejszenia liczby zwierząt doświadczalnych wykorzystywanych w badanych biomedycznych.

## PODZIĘKOWANIE

Praca została sfinansowana z GRANTU MŁODYCH dla uczestników studiów doktoranckich z zakresu chemii oraz szkoły doktorskiej nauk ścisłych i przyrodniczych (PDB/granty wydziałowe, 2021, D. Janiszewska).

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K.B. Holten, E.M. Onusko, *Am FamPhysican*, 2000, **62**, 611.
- [2] J.F. Martín, R.V. Ullán, *MicrobBiotechnol*, 2010, **3**, 285.
- [3] K.M. Percival, *J InfusNurs*, 2017, **40**, 55.
- [4] G.G. Zhanel, R. Wiebe, L. Dilay, K. Thomson, E. Rubinstein, D.J. Hoban, A.M. Noreddin, J.A. Karlowsky, *Drugs*, 2007, **67**, 1027.
- [5] S.B. Singh, K. Young, L.L. Silver, *BiochemPharmacol*, 2017, **133**, 63.
- [6] P.B. Eckburg, T. Lister, S. Walpole, T. Keutzer, L. Utley, J. Tomayko, E. Kopp, N. Farinola, S. Coleman, *Antimicrob Agents Chemother*, 2019, **3**, e00892.
- [7] K. Pauter, M. Szultka-Młyńska, B. Buszewski, *Molecules*, 2020, **25**, 2556.
- [8] B. Testa, A. Pedretti, G. Vistoli, *Drug Discov Today*, 2012, **17**, 549.
- [9] J. Kirchmair, A.H. Göller, D. Lang, J. Kunze, B. Testa, I.D. Wilson, R.C. Glen, G. Schneider, *Nat Rev Drug Discov*, 2015, **14**, 387.
- [10] K. Roy, S. Kar, R.N. Das, *Chemical Information and Descriptors, Understanding the Basics of QSAR for Applications in Pharmaceutical Sciences and Risk Assessment*, Academic Press, Boston, 2015.
- [11] M.P. Gleeson, A.M. Davis, K.K. Chohan, S.W. Paine, S. Boyer, C.L. Gavaghan, C.H. Arnby, C. Kankkonen, N. Albertson, *J Comput Aided Mol Des*, 2007, **21**, 559.
- [12] M.I. Jordan, T.M. Mitchell, *Science*, 2015, **349**, 255.
- [13] J.B.O. Mitchell, *Wiley Interdiscip Rev Comput. Mol. Sci*, 2014, **4**, 468.
- [14] N. Fleming, *Nature*, 2018, **557**, 55.
- [15] Y.-C. Lo, S.E. Rensi, W. Torng, R.B. Altman, *Drug Discov Today*, 2018, **23**, 1538.
- [16] S. Ekins, *Pharm Res*, 2016, **33**, 2594.
- [17] Z. Yao, Z. Lin, T. Wang, D. Tian, X. Zou, Y. Gao, D. Yin, *Chemosphere*, 2013, **92**, 1169.
- [18] G. Cruciani, E. Carosati, B. De Boeck, K. Ethirajulu, C. Mackie, T. Howe, R. Vianello, *J Med Chem*, 2005, **48**, 6970.
- [19] C.A. Marchant, K.A. Briggs, A. Long, *ToxicolMech Methods*, 2008, **18**, 177.
- [20] A.B. Raies, V.B. Bajic, *Wiley Interdiscip Rev ComputMolSci*, 2016, **6**, 147.
- [21] M.T.D. Cronin, J.C. Madden, *In Silico Toxicology Principles and Applications*, RSC Publishing, Liverpool, 2010.
- [22] S.R. Kazmi, R. Jun, M.-S. Yu, Ch.Jung, D. Na, *ComputBiol Med*, 2019, **106**, 54.
- [23] F.A. Esther, C. D. Raap, I. Meijerman, J. H. Beijnen, J. H.M. Schellens, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2003, **189**, 233.
- [24] M. Szultka, R. Krzeminski, M. Jackowski, B. Buszewski, *Chromatogr.*, 2014, **77**, 1027.
- [25] M. Szultka-Mlynska, B. Buszewski, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2019, **176**, 112799.
- [26] U. Karst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2476.
- [27] M. Szultka-Mlynska, B. Buszewski, *Talanta*, 2016, **160**, 694.
- [28] M. Szultka-Mlynska, D. Janiszewska, B. Buszewski, *Materials*, 2021, **14**, 1.
- [29] W.M. Mullet, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 2007, **70**, 263.
- [30] M. Szultka-Mlynska, P. Pomastowski, B. Buszewski, *J. Chromatogr. B*, 2018, **1086**, 153.
- [31] S. Noga, B. Buszewski, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2021, **402**, 231.

---

[32] B. Buszewski, M. Szultka-Mlynska, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2012, **42**, 198.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 listopada 2021 r.



## KATALIZATORY WYKORZYSTYWANE W SYNTEZIE BIODIESLA

### CATALYSTS USED IN BIODIESEL SYNTHESIS

**Kacper Pobłocki<sup>1,\*</sup>, Juliusz Walczak<sup>2</sup>,  
Joanna Drzeżdżon<sup>1</sup>, Dagmara Jacewicz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

<sup>2</sup>*Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, Katedra Chemii Organicznej  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

*\*e-mail: k.poblocki.316@studms.ug.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Biodiesel – definicja, ogólna charakterystyka i metody otrzymywania
2. Katalizatory stosowane w syntezie biodiesla
  - 2.1. Katalizatory heterogeniczne
  - 2.2. Katalizatory homogeniczne
  - 2.3. Biokatalizatory
  - 2.4. Katalizatory na bazie materiałów porowatych


Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---


**Lic. Kacper Pobłocki** – pracę magisterską wykonuje w Katedrze Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badań dotyczy syntezy i charakterystyki fizykochemicznej nowych związków metaloorganicznych oraz wykorzystywaniem ich jako katalizatorów w reakcji polimeryzacji olefin.



 <https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>


**Mgr inż. Juliusz M. Walczak** – inżynier technologii chemicznej, specjalność: technologia organiczna (2019), magister chemii, specjalność: chemia biologiczna i medyczna (2020). Swój doktorat wykonuje w Katedrze Chemii Organicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej pod opieką dr. hab. inż. Grzegorza Cholewińskiego. Jego badania skupiają się na syntezie nowych, amidowych pochodnych kwasu mykofenolowego o właściwościach antyproliferacyjnych, które mogą w przyszłości posłużyć jako potencjalne leki o właściwościach immunosupresyjnych (stosowane w profilaktyce odrzutu organów po przeszczepie lub chorobach autoimmunologicznych). Jego zainteresowania naukowe dotyczą szeroko pojętej optymalizacji syntezy organicznej z wyszczególnieniem reakcji otrzymywania amidów oraz chemii siarkoorganicznej, a także zagadnień dotyczących luminescencji.



 <https://orcid.org/0000-0003-4226-6731>


**Dr Joanna Drzeźdźon** – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi, antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Opiekun Koła Naukowego Biznesu Chemicznego funkcjonującego na Wydziale Chemii UG.



 <https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

**Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw.** - UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenku azotu(IV) i tlenku węgla(IV) w materiale biologicznym. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 96 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



 <https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>



---

**ABSTRACT**

Rising prices of electricity, conventional fuels and heating require decisive steps in the further development of technologies based on renewable energy sources. These include geothermal-; hydrothermal-; aerothermal-; and solar energy. Due to the fact that the petrochemical industry is one of the fastest growing branches of the economy, we would like to expand on the topic related to biofuels. Biodiesel is an alternative fuel similar to conventional diesel. It is usually made from animal fat, vegetable oil and waste cooking oil. Its biodegradability, non-toxicity and lack of sulfur and aroma content make it superior to conventional gasoline and diesel. During fuel consumption, it emits fewer air pollutants and greenhouse gases other than nitrogen oxides. In this literature review, we will discuss the latest trends in the world related to catalysts used in biodiesel synthesis.

Keywords: catalyst, biodiesel, synthesis, biofuels, renewable energy

Słowa kluczowe: katalizator, biodiesel, synteza, biopaliwa, energia odnawialna

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

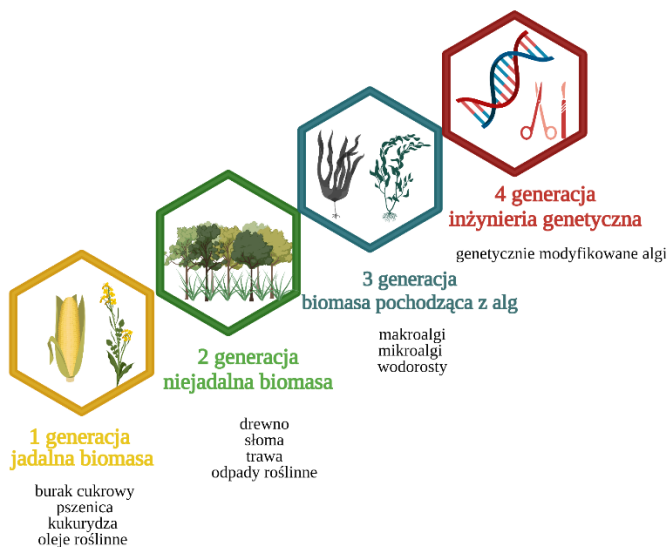
MOF	– (z ang. <i>metal organic frameworks</i> ) Sieci metaloorganiczne
WWA	– Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
MTBE	– Eter metylo-tert-butylowy
FFA	– (z ang. <i>free fatty acids</i> ) Wolne kwasy tłuszczowe
FAME	– (z ang. <i>fatty acid methyl esters</i> ) Estry metylowe kwasów tłuszczowych
DEA	– Dietanoloamina
DMAE	– Dimetyloaminoetanol
TMAH	– Wodorotlenek tetrametyloamoniowy
TAG	– Triacyloglicerol
Gua	– Guanidyna
HKUST	– (z ang. <i>Hong Kong University of Science and Technology</i> ) Materiały z Uniwersytetu w Hongkongu
UiO	– (z ang. <i>The University of Oslo</i> ) Materiały z Uniwersytetu w Oslo
ZiF	– (z ang. <i>Zeolitic Imidazolate Framework</i> ) Zeolitowe szkielety imidazolowe
Lit	– Literatura
ZiF-90-Gua	– Związek typu ZIF składający się z klastra cynku(II), jonów aldehydu imidazo-2-karboksyaldehydowego oraz guanidyny
AIL	– (z ang. <i>acidic ionic liquid</i> ) Kwasowa ciecz jonowa
HPMo	– Kwas fosfomolibdenowy
MIL	– (z ang. <i>Materials of Institut Lavoisier</i> ) Materiały z Instytutu Lavoisier
AIL/HPMo/MIL-100(Fe)	– Związek typu MIL składający się z klastra Fe(III) i anionów benzenotrikarboksylanowych, modyfikowany kwasowymi cieczkami jonowymi na bazie fosfomolibdenu
ZrSiW	– Krzemowolframian cyrkonu(IV)
ZrSiW/UiO-66	– Nanohybryda typu UiO składający się z klastra Zr(IV), jonów kwasu tereftalowego i krzemowolframianu cyrkonu(IV)
Co-MOF	– Związek typu MOF składający się z klastra Co(II), jonów 1,2-di-(4-pirydylo)-etylenu i kwasu 5-nitroizoftalowego
UiO-66-100-1	– Materiał typu UiO składający z klastra Zr(IV), jonów kwasu tereftalowego. Syntezowany w temperaturze 100 °C i stosunku molowym ZrCl <sub>4</sub> do kwasu tereftalowego 1:1.
Lipaza@ZIF-67	– Materiał typu ZIF składający się z klastra Co(II), jonów 2-metyloimidazolu i lipazy ( <i>Candida rugosa</i> )
RML	– Lipaza <i>Rhizomucor miehei</i>
RML@ZIF-8	– Materiał typu ZIF składający się z klastra Zn(II), jonów 2-metyloimidazolu i lipazy ( <i>Rhizomucor miehei</i> )
Lipaza@Bio-MOF	– Materiał typu MOF składająca się z klastra Zn(II), jonów adeniny oraz lipazy ( <i>Alcaligenes sp.</i> )
POM	– Polioksymetylen
IL	– (z ang. <i>ionic-liquid</i> ) Ciecze jonowe

---

MIL-100	– Materiał typu MIL składający się z klastra Fe(III) oraz anionów benzenotrikarboksylianowych
BIM	– Benzimidazol
BIMAILs	– Kwasowe ciecze jonowe na bazie benzimidazolu [SO <sub>3</sub> H-(CH <sub>2</sub> )-HBIM][HSO <sub>4</sub> ]

## WPROWADZENIE

W przemyśle petrochemicznym coraz większy nacisk kładzie się na wprowadzanie innowacyjnych technologii, patentów oraz technik syntetycznych, które mają na celu poprawę jakości środowiska. Od kilku lat można zauważyć wzrastającą świadomość największych koncernów paliwowych na temat ekologii, których najnowsze projekty bazują na ideach związanych z zieloną chemią (z ang. *green chemistry*) [1]. Koncepcje opierające się na odnawialnych źródłach energii (np. biopaliwa) są gloryfikowane nie tylko ze względu na aspekty ekonomiczne i środowiskowe, ale również ze względu na znaczące ograniczenie czynników zagrażającym życiu ludzi. Możemy wyróżnić cztery generacje biopaliw w zależności od rodzaju użytego surowca. Biopaliwa pierwszej generacji wykorzystują jadalną biomasę np. kukurydzę, rzepak, soję czy słonecznik. W drugiej klasie wykorzystywana jest niejadalna biomasa np. odpady rolnicze, drzewa (topola, wierzba), oraz eukaliptus [2-4]. Biopaliwa trzeciej generacji wykorzystują mikroorganizmy takie jak algi jako surowiec [5], podczas gdy biopaliwo czwartej generacji określane jest jako przełomowa klasa, która koncentruje się na modyfikowaniu mikroorganizmów genetycznie (Rysunek 1). W tabeli 1 wymieniono wady i zalety czterech generacji biopaliw [6].



Rysunek 1. Cztery generacje biopaliw. Utworzone za pomocą Biorender.com  
Figure 1. Four generations of biofuels. Created with Biorender.com

Tabela 1. Wady i zalety czterech generacji biopaliw [6]  
 Table 1. Advantages and disadvantages of four generations of biofuels [6]

Generacja biopaliw	Wady	Zalety
Pierwsza generacja	Niska wydajność	Niska emisja gazów cieplarnianych
	Powoduje niedobór żywności	Łatwa i niedroga technologia konwersji
	Wykorzystywanie ziem gruntowych/rolniczych	
Druga generacja	Kosztowna obróbka wstępna surowca	Wykorzystywanie odpadów spożywczych jako surowców
	Wymóg posiadania technologii, która służy do przekształcania biomasy w biodiesla	Wykorzystywanie gruntów nierolniczych do uprawiania roślin
Trzecia generacja	Niski poziom lipidów (biomasy) w glonach	Prosta uprawa alg
	Większe zużycie zasobów na uprawy glonów	Możliwość wykorzystania wody morskiej i ścieków
Czwarta generacja	Wysoki koszt zakupu bioreaktora	Wysoka wydajność produktu
	Wczesne etapy badań wymagają dużego wkładu finansowego	Większa zdolność do eliminacji dwutlenku węgla

Produkcja biodiesla stała się alternatywnym źródłem czystej, odnawialnej energii w przeciwieństwie do paliw kopalnych. Skutkiem tego procesu jest zmniejszona emisja gazów cieplarnianych, niespalonych węglowodorów, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz tlenu węgla(IV) (Tabela 2) [7].

Tabela 2. Procentowy udział zanieczyszczeń podczas spalania biopaliwa w porównaniu z olejem napędowym [8]

Table 2. Percentage of pollutants during biofuel combustion compared to diesel [8]

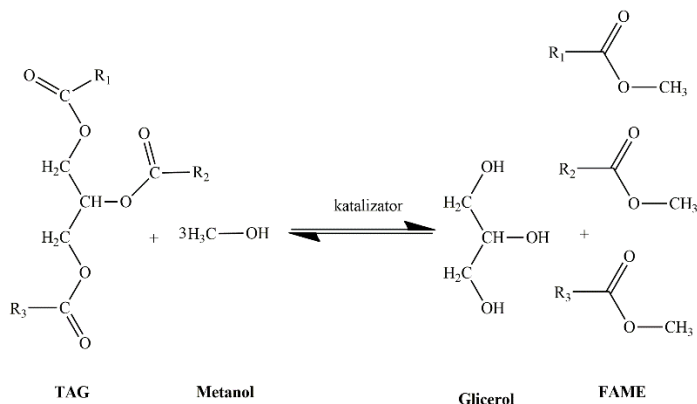
Typ emisji	B100 (100% bioestrów)	B20 (20% bioestrów, 80% ON)
Węglowodory	-67%	-20%
Tlenek węgla(IV)	-48%	-12%
Cząstki stałe	-47%	-12%
NO <sub>x</sub>	+10%	+2 do -2%
WWA	-80%	-13%

## 1. BIODIESEL – DEFINICJA, OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA I METODY OTRZYMYWANIA

Biodiesel zdefiniowany jest jako biopaliwo przeznaczone do użytku w silnikach wysokosprężynowych. Oleje i tłuszcze nie mogą być stosowane bezpośrednio w silnikach ze względu na ich wysoką lepkość, słabą atomizację oraz niższą lotność powodującą osady węglowe, a zatem muszą być przekształcone

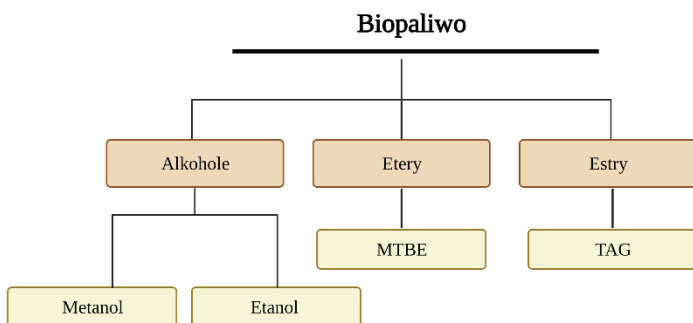
w formy, które rozwiązują te problemy. Proces transestryfikacji stanowi główną metodę syntezy biodiesla (Rysunek 2). Innymi metodami syntezy biopaliw są: piroliza, fermentacja oraz upłynnianie termochemiczne [9-11].

Oleje i tłuszcze są dobrymi źródłami trójglicerydów, które można przekształcić w estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME), potocznie zwane biodieslem. W większości przypadków stanowią substytut paliw kopalnych, należy jednak zwrócić uwagę, że mogą być z nimi mieszane [12].



Rysunek 2. Proces transestryfikacji.  $R_1, R_2, R_3$ =łańcuch węglowy kwasu tłuszczowego  
 Figure 2. Transesterification proces.  $R_1, R_2, R_3$ =carbon chain of fatty acid

Wyodrębnione zostały trzy grupy związków chemicznych, które spełniają konieczne kryteria pozostawania biopaliwem (Rysunek 3):



Rysunek 3. Związki chemiczne używane do produkcji biopaliw. Utworzone za pomocą Biorender.com  
 Figure 3. Chemical compounds used to produce biofuels. Created with Biorender.com

- alkohole** – najczęściej wykorzystywane do produkcji biopaliw są: metanol i etanol,
- etery** – najczęściej wykorzystywane jako dodatek do paliw konwencjonalnych, dodane do benzyny pełnią rolę utleniaczy, najpopularniejszym jest eter metylo-tert-butyłowy (MTBE) otrzymywany z metanolu i izobutyleny,
- estry** – jako biopaliwa ciekłe to przede wszystkim triacyloglicerole, będące estrami wyższych kwasów tłuszczowych i glicerolu, są one obecne we wszystkich olejach roślinnych, a w przypadku oleju rzepakowego stanowią 97% wagowych.

Jednak mylnym jest stwierdzenie, że stosowanie biodiesla przejawia się w samych superlatywach. W tabeli 3 porównano wady i zalety produkcji biodiesla.

Tabela 3. Wady i zalety produkcji biodiesla [13, 14]

Table 3. Advantages and disadvantages of biodiesel production [13, 14]

Wady	Zalety
Zwiększona skłonność do korozji w porównaniu do diesla	Zmniejszenie efektu globalnego ocieplenia dzięki niskiej emisji dwutlenku węgla
Węże gumowe w niektórych silnikach mogą ulec uszkodzeniu	Rozwój gospodarki poprzez mniejszy import ropy
Wysokie koszty produkcji	Bezpieczniejszy ze względu na mniej toksyczną naturę
Większa lepkość i zwiększenie zużycia paliwa w porównaniu do diesla	Zmniejszenie zapotrzebowanie na paliwa kopalne

## 2. KATALIZATORY STOSOWANE W SYNTEZIE BIODIESLA

### 2.1. KATALIZATORY HETEROGENICZNE

Katalizatory heterogeniczne są często stosowane w produkcji biodiesla ze względu na wysoką aktywność, selektywność oraz możliwość ponownego użycia (recykling) [15]. Dodatkowym aspektem zwiększającym ich atrakcyjność w procesach na szeroką skalę jest łatwość przechowywania, transportowania oraz ich niska toksyczność. Aktywność katalityczna jest zależna między innymi od właściwości kwasowo-zasadowych, czasu reakcji, stężenia, temperatury, stosunku molowego alkoholu do oleju, ilości katalizatora oraz prędkości mieszania dlatego te wszystkie aspekty powinny być brane pod uwagę w celu zoptymalizowania procesu na szeroką skalę. Kataliza heterogeniczna ma miejsce, gdy katalizator i reagenty znajdują się w różnych fazach [16, 17]. Fazy nie obejmują tylko terminów związanych z różnymi stanami skupienia tj. ciało stałe, ciecz i gaz, ale także niemieszające się ciecze np. olej i woda. Jednak w większości przypadków

katalizatory heterogeniczne są ciałami stałymi. W tabeli 4 zostały przedstawione najpopularniejsze katalizatory heterogeniczne stosowane do produkcji biodiesla [18, 19].

Tabela 4. Katalizatory heterogeniczne stosowane do produkcji biodiesla  
Table 4. Heterogeneous catalysts used for the production of biodiesel

Katalizator	Oleje roślinne	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek molowy metanolu do oleju	Procent wagowy katalizatora [wg %]	Czas reakcji [h]	Lit.
CaO	Olej sojowy	60	24:1	12	8	[20]
CaO	Olej kokosowy	60	6:1	15	2	[21]
Ca-MgO	Olej sojowy	70	12:1	1	2	[22]
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Olej palmowy		9:1	7	4	[23]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /CaO	Olej rzepakowy	65	9:1	3	8	[24]
Sr/MgO	Olej sojowy	65	12:1	5	0,5	[25]
Na <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	Olej sojowy	65	-	3	3	[26]

## 2.2. KATALIZATORY HOMOGENICZNE

Kataliza homogeniczna ma miejsce, gdy katalizator i reagenty znajdują się w tych samych fazach. Koszt produkcji biodiesla z zastosowaniem katalizatorów homogenicznych jest wyższy w porównaniu z zastosowaniem katalizatorów heterogenicznych. Jedną z przyczyn jest trudność w ponownym zastosowaniu jednorodnego katalizatora, w związku z wysoką rozpuszczalnością w mieszaninie reakcyjnej. Wymagana jest zatem dodatkowa ilość energii do separacji i oczyszczania produktu. Ogólny podział jaki jest prezentowany w literaturze to rozdzielanie katalizatorów homogenicznych na: alkaliczne np. KOH, NaOH, CH<sub>3</sub>ONa, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa oraz kwasowe np. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> czy H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [27].

W literaturze pojawiają się również związki kompleksowe na bazie M(3-hydrokso-2-metylo-4-pyroniny)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, gdzie M=Sn, Zn i Hg. Cynk i cyna wykazują najsilniejsze właściwości katalityczne, ponieważ przyspieszają reakcję o 3h (w porównaniu z reakcją przeprowadzaną bez użycia katalizatora) oraz przeciwdziałają tworzeniu emulsji. We wszystkich przypadkach stosując katalizatory postmetallocenowe zauważono podczas ekstrakcji, że warstwa glicerynowa była zabarwiona, co sugeruje, że znacząca ilość kompleksów metali została doprowadzona do tej fazy. Można więc stwierdzić, że im silniejszym kwasem Lewisa jest związek kompleksowy tym skuteczniejszy jest w katalitycznej transestryfikacji oleju roślinnego [28].



Można zwrócić również uwagę na katalizatory na bazie amin, które zostały użyte do reakcji transestryfikacji olei roślinnych. Należy wyróżnić: dietanoloaminę (DEA), dimetyloaminoetanol (DMAE) oraz wodorotlenek tetrametyloamoniowy (TMAH). Najlepszą (prawie 100%) wydajność uzyskał TMAH, przeprowadzając reakcje transestryfikacji w 90 minut w temperaturze 65°C. Katalizatory na bazie amin odgrywają również rolę rozpuszczalników [29].

Reasumując, ze względu na niską wrażliwość chemiczną katalizatorów homogenicznych kwasowych w stosunku do FFA są one bardziej preferowane aniżeli katalizatory alkaliczne. Jednak warto podkreślić, że katalizatory kwasowe są wrażliwe na wodę. Aby wydajność syntezy biodiesla wynosiła około 90%, ilość H<sub>2</sub>O musi być utrzymywana poniżej 0,5% wagowego. Z drugiej strony, transestryfikacja katalizowana zasadą jest najbardziej skomercjalizowaną metodą na rynku, ponieważ jest około 4000 razy szybsza niż proces wykorzystujący katalizator kwasowy. W tabeli 5 zostały przedstawione najpopularniejsze katalizatory homogeniczne do produkcji biodiesla [29, 30].

Tabela 5. Katalizatory homogeniczne stosowane do produkcji biodiesla  
Table 5. Homogeneous catalysts used for the production of biodiesel

Katalizator	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek molarowy alkoholu do oleju	Procent wagowy katalizatora [%]	Czas reakcji [h]	Lit.
KOH	60	6:1	1	0,25	[30]
KOH	65	6:1	1	0,75	[31]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65	18:1	5	-	[32]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	95	16:1	4	8	[33]

### 2.3. BIOKATALIZATORY

Inna grupa, na którą warto zwrócić uwagę to katalizatory enzymatyczne. Tego typu katalizatory są atrakcyjne ze względu na prowadzenie reakcji w taki sposób, że w efekcie powstający produkt uboczny jakim jest glicerol jest łatwy do rozdzielania od mieszaniny reakcyjnej. Ponadto, produktem końcowym jest związek nie zmydlający się oraz wysokiej czystości biodiesel. Koszty separacji są znacznie niższe niż w pozostałych grupach a oczyszczanie estrów metylenowych kwasów tłuszczowych jest łatwe do wykonania. Do przedstawicieli tej klasy należą głównie lipazy [34, 35]. Jest to grupa hydrolaz, szeroko stosowana do hydrolizy, alkoholizy, estryfikacji i transestryfikacji estrów karboksylowych. W wyborze odpowiednich biokatalizatorów powinno się kierować np. niestereospecyficznością lipaz aby tri-, di- i monoglicerydy mogły zostać przekształcone w biodiesla. Kolejnymi cechami,

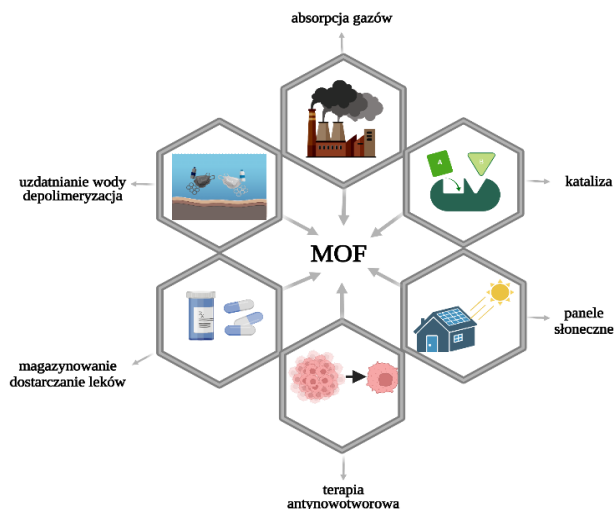
którymi warto się sugerować są: odporność na temperaturę i alkohol oraz możliwość wielokrotnego użytku, a więc stabilność termiczna i mechaniczna. Tabela 6 zawiera zbiór najważniejszych lipaz stosowanych w syntezie biodiesla [35-40].

Tabela 6. Biokatalizatory stosowane do produkcji biodiesla  
Table 6. Biocatalysts used in the production of biodiesel

Źródło lipazy	Źródło oleju	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek mólów alkoholu do oleju	Czas reakcji [h]	Lit.
<i>Burkholderia cenocepacia</i>	Olej sojowy	40	4:1	8	[41]
<i>Thermomyces lanuginosus</i>	Olej tłoczony	25	6:1	24	[42]
<i>Pseudomonas cepacia</i>	Olej z jatrofy	50	-	8	[43]
<i>Candida sp. 99-125</i>	Olej sojowy, kukurydza olej palmowy	40	3:1	30	[44]
<i>Candida cylindracea</i>	Ziemia bieląca	25	3,5:1	12	[45]

#### 2.4. KATALIZATORY NA BAZIE MATERIAŁÓW POROWATYCH

Sieci metaloorganiczne mają szerokie zastosowanie w absorpcji gazów, fotowoltaice, terapii fotodynamicznej oraz dostarczaniu leków [46, 47] (Rysunek 4). Materiały typu MOF charakteryzują się dużą porowatością. Kolejną, niewątpliwą zaletą tej grupy związków jest możliwość kontroli wielkości porów i struktury topologicznej w zależności od wymagań reakcji katalitycznej. Przemysłowa produkcja biodiesla wymaga katalizatorów o wysokiej aktywności, selektywności i stabilności. Pomimo dużej powierzchni i porowatego charakteru, większość MOF nie wykazują aktywności katalitycznej, przez co nie nadają się do bezpośredniego stosowania w rafineriach biodiesla [48, 49]. Wymagane jest zatem tworzenie komponentów np. POM-IL@MIL-100 [50], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100 [51], BIMAILs@MIL-100 [52]. Tabela 7 zawiera zbiór najważniejszych materiałów porowatych stosowanych w syntezie biodiesla.



Rysunek 4. Zastosowanie MOF. Utworzone za pomocą Biorender.com

Figure 4. Application of MOFs. Created with Biorender.com

Tabela 7. Materiały porowate stosowane do produkcji biodiesla

Table 7. Porous materials used in the production of biodiesel

Katalizator	Źródło oleju	Temperatura reakcji [°C]	Stosunek molarowy alkoholu do oleju	Procent wagowy katalizatora [%]	Czas reakcji [h]	Lit.
ZIF-90-Gua	Olej sojowy	65	15:1	1	6	[53,54]
AIL/HPMo/MIL-100(Fe)	Kwasowy olej	120	30:1	9	6	[55]
ZrSiW/UiO-66	Kwaśny olej	150	20:1	8	4	[56]
Co-MOF	Olejek z erytryny meksykańskiej	60	200:1	2,5	12	[57]
UiO-66-100-1	Olej sojowy	140	40:1	11	5	[58]
Lipaza@ZIF-67 (lipaza- <i>Candida rugosa</i> )	Olej sojowy	45	6:1	20	60	[59]
RML@ZIF-8 (lipaza- <i>Rhizomucor miehei</i> )	Olej sojowy	45	4:1	8	24	[60]
Lipaza@Bio-MOF (lipaza- <i>Alcaligenes sp.</i> )	Olej słonecznikowy	50	15:1	±10	4	[61]

MOF okazały się doskonałymi nośnikami enzymów ze względu na dużą powierzchnię właściwą, biokompatybilność i wysoką stabilność katalityczną. Proces produkcji biodiesla z enzymem opartym na MOF wymaga niewysokiej temperatury (około 45 °C) i mniejszej ilości metanolu w porównaniu z innymi

kompozytami. Wadą zastosowania takiego katalizatora jest jednak długi czas trwania reakcji powstawania biodiesla [62-66].

## UWAGI KOŃCOWE

Niniejsza praca przeglądowa pokazuje, że obecne metody produkcji biodiesla w pierwszej i drugiej generacji wkrótce nie zaspokoją rosnącego popytu na biopaliwa. Dlatego wysiłki rozwojowe powinny być skoncentrowane na trzeciej i czwartej generacji. W przypadku przyszłej industrializacji można zastosować lipazy pochodzące z rodzaju *Candida* ze względu na wysoką stabilność termiczną i aktywność chemiczną. Dodatkowo badania nad nowymi katalizatorami do produkcji biodiesla powinny skupić się na syntezie porowatych materiałów typu MOF w połączeniu z lipazami, ze względu na łatwą modyfikację wielkości porów sieci metaloorganicznych. Atrakcyjne wydaje się również zgłębianie wiedzy na temat syntezy nowych katalizatorów heterogenicznych np. związków kompleksowych, których stosowanie zapewniłoby stabilność chemiczną, wysoką aktywność oraz zmniejszyłoby koszty produkcji. Poza tym należy przetestować nowe rozwiązania technologiczne intensyfikacji procesów, mające na celu zwiększenie wydajności produktu, skrócenie czasu reakcji oraz zmniejszenie ilości alkoholu i katalizatora używanych do syntez, co przyczyni się do dalszego obniżenia kosztów operacyjnych i zużycia energii. Technologie te wykorzystują nowe typy reaktorów, które poprawiają przenoszenie masy oraz ciepła.

W przyszłych projektach naukowcy powinni skupić się nad optymalizacją warunków reakcji, aby wybrać takie, które zapewniają największą wydajność syntezy biodiesla. W celu wprowadzenia założeń projektu na szeroką skalę produkcji należy zdefiniować kinetykę reakcji poprzez stworzenie odpowiedniego modelu kinetycznego.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N. Outili, H. Kerras, C. Nekkab, R. Merouani, A.H. Meniai. *Renew. Energy.*, 2020, **145**, 2575.
- [2] D.K. Westensee, K. Rumbold, K.G. Harding, C.M. Sheridan, L.D. van Dyk, G.S. Simate, F. Postma. *Sci. Total Environ.*, 2018, **637**, 132.
- [3] D. LeBauer, R. Kooper, P. Mulrooney, S. Rohde, D. Wang, S.P. Long, M.C. Dietze. *GCB Bioenergy.*, 2018, **10**, 61.
- [4] B. Abdullah, S.A.F.A.S. Muhammad, Z. Shokravi, S. Ismail, K.A. Kassim, A.N. Mahmood, M.M.A. Aziz. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2019, **107**, 37.
- [5] H.A. Alalwan, A.H. Alminshid, H.A. Aljaafari, H. A. Rene. *Energ. Foc.*, 2019, **28**, 127.
- [6] P. Vignesh, A.R.P. Kumar, N.S. Ganesh, V. Jayaseelan, K. Sudhakar. *Oil Gas Sci. Technol.*, 2021, **76**, 6
- [7] I. Ambat, V. Srivastava M. Sillanpää. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, **90**, 356.
- [8] W. Dabrowski, W. Bednarski. *Nauki inżynierskie i technologie.*, 2013, **3**, 10
- [9] Z. Chi, D. Pyle, Z. Wen, C. Frear, S. Chen. *Process Biochemistry.*, 2007, **42**, 1537.
- [10] V. Kachrimanidou, N. Kopsahelis, A. Chatzifragkou, S. Papanikolaou, S. Yanniotis, I. Kookos, A.A. Koutinas. *Waste Biomass Valorization.*, 2013, **4**, 529.
- [11] D. Yan, Y. Lu, Y. F. Chen, Q. Wu. *Bioresource technology.*, 2011, **102**, 6487.
- [12] J. Chlebicki, H. Matyschock. *Przemysł Chemiczny.*, 2005, **84**, 12.

- [13] A. Datta, A. S. L. A. M. Hossain, S. A. N. J. A. Y. Roy. 2019.
- [14] A. Bohlouli, L. Mahdavian, L. Biofuels, 2019, **1**.
- [15] Z.E. Tang, S. Lim, Y.L. Pang, H. C. Ong, K. T. Lee. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2018, **92**, 235.
- [16] J. Gupta, M. Agarwal, A. K. Dalai. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2020, **88**, 58.
- [17] J.S.J. Ling, Y. H. Tan, N. M. Mubarak, J. Kannedo, A. Saptoro, C. Nolasco-Hipolito. *App. Sci.*, 2019, **1**, 1.
- [18] M. O. Faruque, S. A. Razzak, M. M. Hossain. *Catalysts.*, 2020, **10**, 1025.
- [19] X. Ma, F. Liu, Y. Helian, C. Li, Z. Wu, H. Li, S. Zhou, S. Energy *Convers. Manag.*, 2021, **229**, 113760.
- [20] R. Rezaei, M. Mohadesi, G. R. Moradi., *Fuel* 2013., **109**, 534.
- [21] P. Jaggernauth-Ali, E. John, P. Bridgemohan, *Fuel.*, 2015, **158**, 372.
- [22] M. Fan, Y. Liu, P. Zhang, P. Jiang, *Fuel Process. Technol.*, 2016, **149**, 163.
- [23] G-Y. Chen, R. Shan, J-F. Shi, B-B. Yan, *Fuel Process. Technol.*, 2015, **133**, 8.
- [24] N. Degirmenbasi, S. Coskun, N. Boz, D. M. Kalyon, *Fuel.*, 2015, **153**, 620.
- [25] J. Tantirunggrotechai, S. Thepwatee, B. Yoosuk, *Fuel.*, 2013, **106**, 279.
- [26] N. Santiago-Torres, I. C. Romero-Ibarra, H. Pfeiffer, *Fuel Process. Technol.*, 2014, **120**, 34.
- [27] T. Čerče, S. Peter, E. Weidner, E. *Ind. Eng. Chem.*, 2005, **44**, 9535.
- [28] K. Narasimharao, A. Lee, K. Wilson. *J. Biobased Mater Bioenergy.*, 2007, **1**, 19.
- [29] M. Mohadesi, B. Aghel, M. Maleki, M. A. Ansari, A. *Renew. Energ.*, 2019, **136**, 677.
- [30] L.F. Chuah, J.J. Klemeš, S. Yusup, A. Bokhari, M.M. Akbar, Z. K. Chong, Z. K. *J. Clean.*, 2017, **146**, 47.
- [31] P. Sivakumar, S. Sindhanaiselvan, N.N. Gandhi, S.S. Devi, S. Renganathan, *S. Fuel.*, 2013, **103**, 693.
- [32] K.S. Parthiban, M. Perumalsamy, *M. Fuel.*, 2016, **180**, 211.
- [33] Y. Wang, S. Ou, P. Liu. F. Xue, S. Fang *S. J. Mol. Catal. A.*, 2006, **252**, 107.
- [34] R. R. Monteiro, S. Arana-Pena, T. N. da Rocha, L. P. Miranda, A. Berenguer-Murcia, P.W. Tardioli, R. Fernandez-Lafuente. *Renewable Energ.*, 2021, **164**, 1566.
- [35] S. Hama, H. Noda, A. Kondo, A. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2018, **50**, 57.
- [36] E. Quayson, J. Amoah, S. Hama, A. Kondo, C. Ogino, C. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2020, **134**, 110355.
- [37] F. Toldrá-Reig, L. Mora, F. Toldrá, *F. App. Scie.*, 2020, **10**, 5085.
- [38] B. Thangaraj, P. R. Solomon, B. Muniyandi, S. Ranganathan, L. Lin, L. *Clean Energy.*, 2019, **3**, 2.
- [39] F. L. Almeida, B. M. Travália, I. S. Gonçalves, M. B. S. Forte. *Biofuel Bioprod Biorefin.*, 2021.
- [40] X. Fan, X. Niehus, G. Sandoval. *Methods Mol. Biol.*, 2012, **471**.
- [41] Y. Liu, T. Samukawa T. Matsumoto. *Energy Fuel.*, 2011, **25**, 1206.
- [42] Y. Yücel. *Bioresour Technol.*, 2011, **102**, 3977.
- [43] S. Shah, M.N. Gupta. *Process Biochem.*, 2007, **42**, 409.
- [44] T. Tan, K. Nie, F. Wang. *Appl Biochem Biotechnolm*, 2006, **128**, 109.
- [45] E.Y. Park, M. Sato, S. Kojima. *Bioresour Technol.*, 2008, **99**, 3130.
- [46] K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, D. *Wiad. Chem.*, 2021, **75**, 1041.
- [47] K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, T. Kostrzewa, D. Jacewicz, D. *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, **22**, 8052.
- [48] F. G. Cirujano, A. Dhakshinamoorthy, A. *Adv. Sustain. Syst.*, 2021, 2100101.
- [49] W.J. Cong, S. Nanda, H. Li, Z. Fang, A.K. Dalai, J.A. Kozinski, *Green Chem.* 2021, **23**, 2595.
- [50] H. Wan, C. Chen, Z. Wu, Y. Que, Y. Feng, W. Wang, X. Liu, X. *ChemCatChem*, 2015, **7**, 441.
- [51] W. Xie, M. Huang, M. *Catalysts*, 2019, **9**, 850.
- [52] H. Shi, Z. Gu, M. Han, C. Chen, Z. Chen, J. Ding, G. Guan, G. *Colloids Surf*, 2021, **608**, 125585.
- [53] W. Xie and W. Fei, *Energy Convers. Manage.*, 2019, **198**, 111922.

- [54] M. Iuliano, M. Sarno, S. De Pasquale, E. Ponticorvo, *Renewable Energy*, 2020, **162**, 124.
- [55] W. Xie, F. Wan. *Catal. Lett.*, 2019, **149**, 2916.
- [56] Q. Zhang, D. Lei, Q. Luo, J. Wang, T. Deng, Y. Zhang, P. Ma. *RSC Adv.*, 2020, **10**, 8766.
- [57] R. Peña-Rodríguez, E. Márquez-López, A. Guerrero, L. E. Chiñas, D. F. Hernández-González, J. M. Rivera. *Mater. Lett.*, 2018, **217**, 117.
- [58] F. Zhou, N. Lu, B. Fan, H. Wang, R. Li. *J. Energy Chem.*, 2016, **25**, 874.
- [59] S. Rafiei, S. Tangestaninejad, P. Horcajada, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, R. Kardanpour, F. Zadehahmadi. *Chem. Eng. J.*, 2018, **334**, 1233.
- [60] M. Adnan, K. Li, L. Xu, Y. Yan. *Catalysts*, 2018, **8**, 96.
- [61] Q. Li, Y. Chen, S. Bai, X. Shao, L. Jiang, Q. Li. *Colloids Surf., B*, 2020, **188**, 110812.
- [62] R. Shomal, B. Ogubadejo, T. Shittu, E. Mahmoud, W. Du, S. Al-Zuhair, *S. Molecules.*, 2021, **26**, 3512.
- [63] S. X. Tan, S. Lim, H.C. Ong, Y. L. Pang, Y. L. Fuel., 2019, **235**, 886.
- [64] Q. Zhang, Y. Zhang, J. Cheng, H. Li, P. Ma. *Current Org. Chem.*, 2020, **24**, 1876.
- [65] O.S. Stamenković, K. Gautam, S.L. Singla-Pareek, O.P. Dhankher, I.G. Djalović, M.D. Kostić, V.B. Veljković. *Food Energy Secur*, 2021, **e340**.
- [66] S.N. Gebremariam, J.M. Marchetti, J. M. *Energy Convers*, 2018, **168**, 74.

Praca wpłynęła do Redakcji 16 stycznia 2022 r.

# WYSPOWY DIAGRAM FAZOWY DLA NANOKRYSTAŁÓW

## ISLAND PHASE DIAGRAM FOR NANOCRYSTALS

**Paweł E. Tomaszewski**

*Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,  
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław  
e-mail: petomasz1@wp.pl*

---

Abstract  
Wprowadzenie  
1. Konstrukcja diagramu  
2. Wyspowy diagram fazowy  
3. Diagram fazowy  $Y_2Si_2O_7$   
Uwagi końcowe  
Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr Paweł E. Tomaszewski** Fizyk-krytalograf, zajmuje się dyfrakcyjnymi badaniami strukturalnych przemian fazowych w kryształach i nanokryształach. Śledzi i komentuje błędy w publikacjach naukowych. Biograf prof. Jana Czochralskiego.



<https://orcid.org/0000-0002-6688-7762>



---

**ABSTRACT**

The new form of the phase diagram is proposed for nanocrystals. This diagram shows the regions of the calcination temperature required to obtain the nanocrystals of given range of crystallite size. This explains why the temperature induced phase transitions are not possible in some crystals. However, the change of crystallite size can induce the phase transition.

Keywords: phase diagram, nanocrystals, phase transitions, silicates

Słowa kluczowe: diagram fazowy, nanokrystały, przemiany fazowe, krzemiany

---

## WPROWADZENIE

Dokładniejsza analiza wielu prac o przemianach fazowych w kryształach opublikowanych w ostatnich latach wskazuje na konieczność nowego spojrzenia na (przynajmniej) część danych i ich interpretację.

Autorzy wielu prac nie zastanawiają się na tym, że w rzeczywistości otrzymują nanokryształy, a nie kryształy lite (objętościowe). Dopiero analiza sposobu otrzymywania opisywanych materiałów wyraźnie wskazuje na fakt tworzenia próbek nanokrystalicznych. Wprawdzie wygrzewanie w wysokich temperaturach sprawia, że krystality mogą być dość duże (poza górną granicą uznania za nanokryształy), ale otrzymany materiał nie powinien być uważany za fazę wysokotemperaturową, a tylko za fazę *wysokorozmiarową*<sup>1</sup>. Sprawa ma szczególne znaczenie, gdy rozpatrywana jest zmiana symetrii otrzymanych kryształów w zależności od temperatury wygrzewania. Wydaje się bowiem, że niektórzy autorzy [1] zapominają, że wygrzewanie próbki w stałej temperaturze i przez długi czas, nie jest tym samym co pomiar w zmiennej temperaturze (przy ogrzewaniu lub chłodzeniu próbki<sup>2</sup>). Takie błędne utożsamienie obu rodzajów temperatur prowadzi do błędnego ustalenia sekwencji faz badanego (nano)materiału.

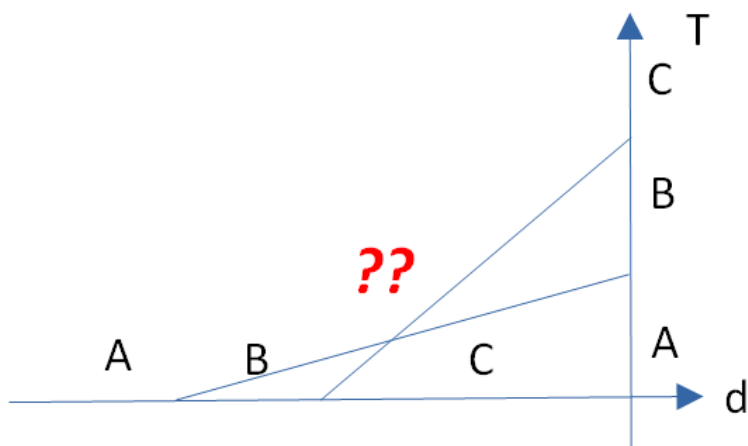
### 1. KONSTRUKCJA DIAGRAMU

Jeśli więc w publikacji jest mowa o *wygrzewaniu* próbek (kalcynacji lub spiekaniu) i podane zostają jakieś temperatury "przemian", to należy wykonać typowy diagram przemian rozmiarowych (rozmiar-temperatura). Jeśli nie podano wielkości ziaren dla próbek wygrzewanych w kolejnych, coraz wyższych temperaturach, to na osi odciętych umieszczamy tylko informacje o symetrii od lewej do prawej odpowiednio dla danych z niższych temperatur wygrzewania do wyższych. Kolejność faz na osi rzędnych przyjmujemy zgodnie z sugestią autorów czyli według temperatur wygrzewania opisanych jako „zwykłe” temperatury. Okazuje się wówczas, że nie jest możliwe narysowanie spójnego obrazu sytuacji fazowej (patrz Rys. 1).

---

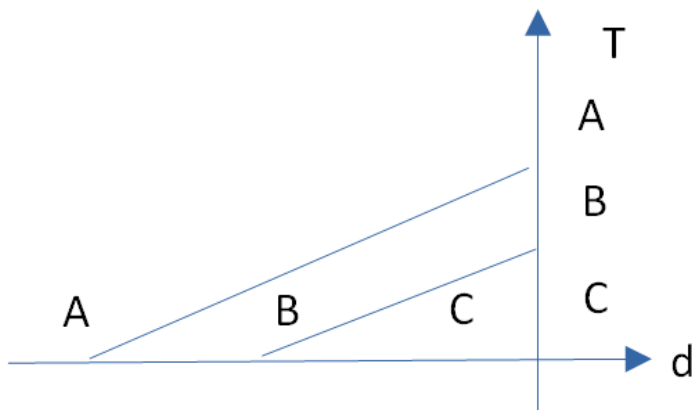
<sup>1</sup> określenie „faza wysokotemperaturowa” odnosi się do fazy występującej w wysokich temperaturach i dostępnej wyłącznie przez grzanie próbki w procesie (kwazi)ciągłym. Jeśli natomiast próbka podlega długiemu wygrzewaniu w określonej temperaturze, to dla tak otrzymanej fazy kryształu powinno się stosować termin „faza wysokorozmiarowa”; faza ta ma bowiem krystality o większych rozmiarach niż przed wygrzewaniem.

<sup>2</sup> krótkie zatrzymanie ogrzewania na czas pomiaru nie zmienia charakteru zmian temperatury.



Rysunek 1. Próba wyznaczenia diagramu fazowego zgodnie z danymi literaturowymi dla faz A, B i C  
 Figure 1. Essay to draw the phase diagram according to the literature data for phases A, B and C

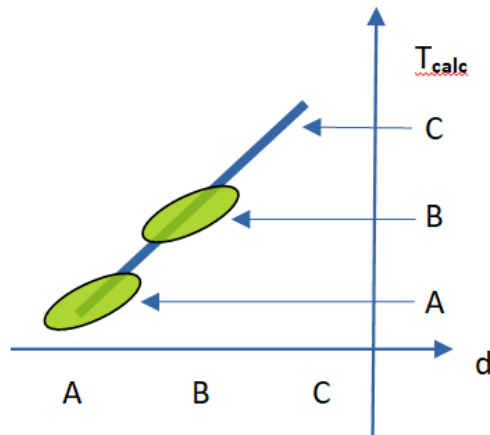
Linie rozgraniczenia faz nie są możliwe do przyjęcia (przecinają się). Poza tym faza otrzymana w niskich temperaturach (A) powinna być taka sama jak dla dużych kryształitów (C), a tak nie jest. Oznacza to, po prostu, że należy inaczej umieścić fazy na osi pionowej (Rys. 2).



Rysunek 2. Diagram fazowy po odwróceniu kolejności faz na osi pionowej  
 Figure 2. Phase diagram after reverse of phase sequence on vertical axis

Mamy teraz obraz, który wydaje się być poprawnym. Faza o dużych ziarnach, C, jest tożsama z fazą dla kryształu objętościowego czyli leży w dolnej części osi pionowej. Faza ta powstała jednak przy wysokich temperaturach wygrzewania. A więc coś nadal nie pasuje - kolejność faz jest dziwna, jakby odwrócona.

Dlatego należy zmienić opis osi pionowej na diagramie na „temperaturę wygrzewania”. Natomiast fazy rozmieścić wzdłuż linii pochyłej, jakby przekątnej. Ta linia pokazuje kierunek wzrostu temperatury wygrzewania i równoczesnego wzrostu wielkości kryształitów (Rys. 3).



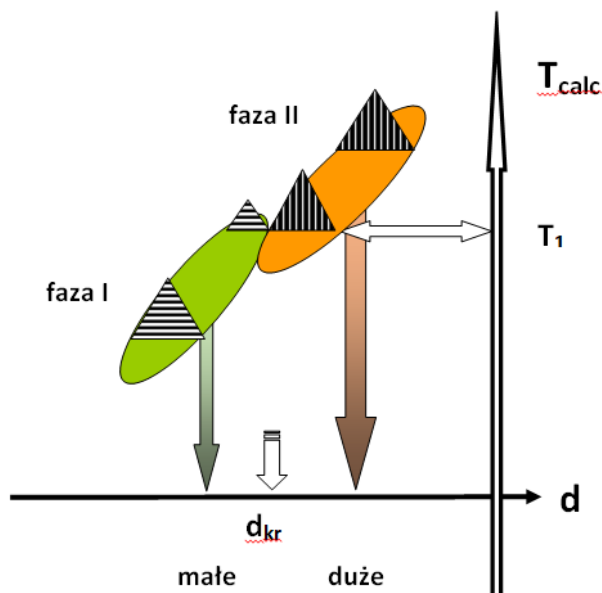
Rysunek 3. Poprawny diagram fazowy  
Figure 3. Correct phase diagram

W ten sposób otrzymujemy diagram fazowy poprawnie opisujący rozwój wydarzeń. Jeśli teraz naniesiemy owale w miejscach, gdzie tworzona jest każda z faz (końcówki strzałek poziomych), to otrzymujemy diagram „wyspowy”. Ten diagram oraz jego konsekwencje są tematem niniejszej pracy.

## 2. WYSPOWY DIAGRAM FAZOWY

„Wyspowy” diagram fazowy został opracowany dla nanokryształów otrzymywanych metodami wymagającymi wygrzewania w określonych temperaturach. Pokazuje obszary (wyspy) otrzymywania określonych faz nanokrystalicznych zaznaczonych na wykresie „wielkość kryształitów - temperatura wygrzewania” jako owale. Trudno dziś powiedzieć, jaki jest rzeczywisty kształt tych figur. Wydaje się nawet, że nie jest możliwe dokładniejsze jego wyznaczenie dla danego kryształu wobec zbyt wielu możliwych czynników (parametrów), jakie

mają wpływ na tworzenie określonej fazy. Figura nazwana roboczo „owalem”<sup>3</sup> jest zapewne wielowymiarowa. Najprostszym dodatkowym parametrem byłby zapewne czas wygrzewania. Poglądowy rysunek przedstawiony niżej ukazuje główne założenia dla takiego diagramu fazowego.



Rysunek 4. Wyspowy diagram fazowy nanokrystałów  
Figure 4. Island phase diagram for nanocrystals

Podstawowym założeniem jest stwierdzenie, że im wyższa temperatura wygrzewania, tym większe kryształity są otrzymywane [4]. Mamy więc równocześnie dwa ograniczenia, wielkość kryształitów i temperaturę wygrzewania, które dla danej fazy krystalicznej definiują konkretny owal skośnie ustawiony na diagramie.

Jeśli rozważymy poziome cięcie takiego owalu, to otrzymujemy informację o rozkładzie wielkości kryształitów w badanej próbce, co może być przydatne w dalszych analizach zależności ilości danej fazy od wielkości kryształitu.

<sup>3</sup> pierwotnie stosowany był termin „bąbel” [2, 3] ale nie spodobało się to pewnemu recenzentowi-puryście.

Jeżeli dwa owale sąsiadują ze sobą w danej temperaturze wygrzewania (na diagramie oznaczonej jako  $T_1$ ), to otrzymujemy próbkę dwufazową o różnej zawartości obu faz<sup>4</sup>.

Drugim założeniem, wynikającym z obserwacji różnych kryształów, jest stwierdzenie, że raz otrzymana próbka (w danej temperaturze wygrzewania) może być schłodzona do temperatury pokojowej *bez* jakiegokolwiek przemiany fazowej do faz otrzymanych w innych (niższych) temperaturach wygrzewania (na diagramie pokazują to pionowe strzałki). Ten fakt ogranicza owal od strony niższych temperatur wygrzewania. Również ogrzewanie próbki do wyższych temperatur (ale nie wygrzewanie!) nie zmienia charakteru otrzymanych kryształów i nie obserwujemy żadnego przejścia fazowego. Mamy więc ograniczenie z góry konkretnego owalu.

Wielkość rozmiaru krytycznego,  $d_{cr}$ , można więc ustalić w przybliżeniu dla sytuacji, w której mamy do czynienia ze współistnieniem faz (jak na schemacie pokazuje to biała pozioma strzałka). Niestety, większość publikowanych danych pochodzi jakby z cięć w połowie długości owalu. Wówczas wyznaczenie zakresu istnienia faz, a tym samym krytycznego rozmiaru kryształitów i „krytycznej” temperatury wygrzewania, jest problematyczne. Zwykle stosowane są dwa rozwiązania. Albo przyjmuje się wartość średnią pomiędzy danymi doświadczalnymi, albo tę wartość, przy której pojawia się dana faza. Ponieważ pomiary mają charakter nieciągły (duże różnice w stosowanych temperaturach wygrzewania), dlatego w literaturze spotyka się tak różne wartości (błędnie) przypisywane „przemianom fazowym”.

Co jest więc istotnym parametrem dla takich „przemian”? Uważam, że jest to *rozmiar* kryształitów. Ponieważ nie jesteśmy w stanie regulować tej wielkości, więc niejako wtórnym parametrem jest temperatura wygrzewania próbki.

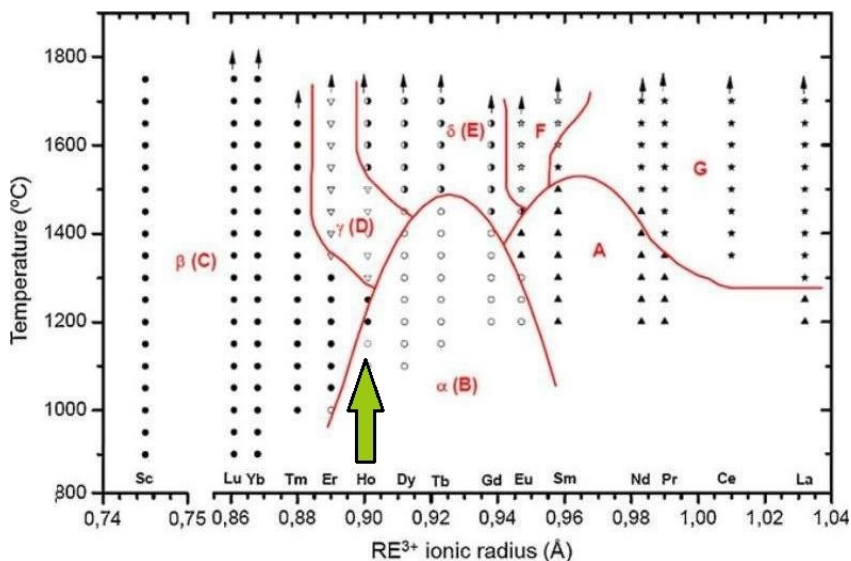
Mamy więc do czynienia z *rozmiarowymi* przemianami fazowymi. A więc opis w bazie danych takich przemian powinien obejmować tylko to, co mamy na osi poziomej (oś odciętych), osi rozmiaru. I nie może w żaden sposób odnosić się do osi temperatur, chyba, że chcemy pokazać „wyspawy” diagram fazowy. Uznanie, że temperaturę wygrzewania można potraktować jak „zwykłą” temperaturę jest błędem. Spotykane w literaturze sekwencje faz opisane w tej błędnej nomenklaturze są więc błędne.

---

<sup>4</sup> taką sytuację zaobserwowano dla  $Y_2Si_2O_7:Pr,Yb$  [5]

### 3. DIAGRAM FAZOWY $Y_2Si_2O_7$

Jako przykład może posłużyć zestawienie „przemian” dla krzemianów opublikowane przez Felschego dla rodziny kryształów  $RE_2Si_2O_7$  [6] z późniejszymi uzupełnieniami (Rys. 5).

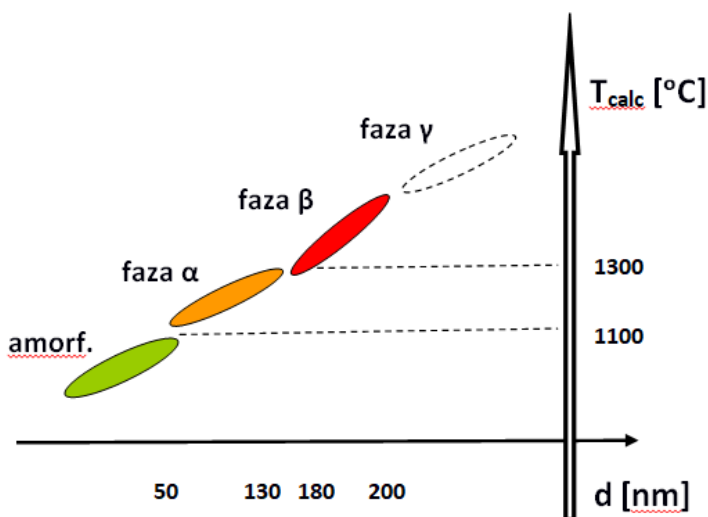


Rysunek 5. Diagram „przemian fazowych” w krzemianach wg Felschego [6]

Figure 5. Phase diagram for silicates by Felsch [6]

Kolejne prace podają inne wartości temperatur granicznych, co jest zrozumiałe wobec nieciągłości pomiarów i wpływu innych parametrów na wyniki doświadczalne. Błąd wyznaczenia takiej temperatury krytycznej waha się w granicach 50-100°C i, jak się wydaje, nie jest możliwe jego zmniejszenie bez zwiększenia gęstości pomiarów (co jest raczej pozbawione sensu poznawczego).

Na przykład związek  $Y_2Si_2O_7$  opisywany jest jako sekwencja faz:  $\alpha \leftrightarrow 1225 \leftrightarrow \beta \leftrightarrow 1445 \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow 1535^\circ\text{C} \leftrightarrow \delta$  [7] (na schemacie zaznaczony zieloną strzałką). Tymczasem nie ma żadnych strukturalnych przemian fazowych zachodzących w pobliżu podanych temperatur (ani przy grzaniu, ani przy chłodzeniu!). Podane temperatury odnoszą się do granic *syntezy* (w rzeczywistości są to temperatury *wygrzewania*) a nie zakresu *występowania* danej fazy. Omawiany kryształ należy więc opisać poniższym diagramem „wyspowym”. I tylko taki opis jest poprawny.



Rysunek 6. Diagram przemian fazowych  $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}, Yb^{3+}$  [2, 5]  
 Figure 6. Phase diagram for  $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}, Yb^{3+}$  [2, 5]

Dla wszystkich kryształów pokazanych na wspomnianym wykresie Felschego (od związków erbu do lantanu i itru) należy więc zmienić zapisy w odpowiednich bazach danych. Wydaje się, że jakaś część danych zarówno z ogólnej bazy przemian fazowych [8] jak i z bazy przemian rozmiarowych, powinna być wyłączona do osobnego zestawienia. Najprawdopodobniej to samo należy uczynić dla związków otrzymywanych przez wygrzewanie próbek, które nie mają prawidłowo rozpoznanych przemian fazowych zachodzących przy grzaniu lub chłodzeniu próbek objętościowych.

### UWAGI KOŃCOWE

Proponowany wyspowy diagram fazowy pozwala w poprawny sposób opisać sytuację fazową w nanokryształach otrzymywanych metodami wymagającymi wygrzewania próbki w wysokich temperaturach.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Y.H. Lee, H.S. Sheu, J.P. Deng, H.-C.I. Kao, Preparation and fluorite–pyrochlore phase transformation in  $Gd_2Zr_2O_7$ , *J. Alloys Compd.*, 2009, **487**, 595.
- [2] P.E. Tomaszewski, K. Grzeszkiewicz, Bubble phase diagram for nanocrystals, 62<sup>nd</sup> Polish Crystallographic Meeting (on-line edition), s. 146 (2021).



- 
- [3] P.E. Tomaszewski, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2020, **32**, 23720.
  - [4] V.V. Popov, A.P. Menushenkov, A.A. Ivanov, B.R. Gaynanov, A.A. Yastrebsev, F. d'Acapito, A. Puri, G.R. Castro, I.V. Shchetinin, M.V. Zheleznyi, Ya.V. Zubavichus, K.V. Ponkratov, J. Phys. Chem. Solids, 2019, **130**, 144.
  - [5] P.E. Tomaszewski, K. Grzeszkiewicz, Size-induced phase transition in  $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}, Yb^{3+}$  crystals, J. Alloys Compd. [po recenzjach]
  - [6] J. Felsche, Struct. Bonding, 1973, **13**, 99.
  - [7] J. Ito, H. Johnson, Am. Mineral., 1968, **53**, 1940.
  - [8] P.E. Tomaszewski, Złota księga przemian fazowych (Golden book of phase transitions). Wrocław (2002) [rękopis]

Praca wpłynęła do Redakcji 22 stycznia 2022 r.



# RECYKLING CHEMICZNY TWORZYW SZTUCZNYCH

## CHEMICAL RECYCLING OF PLASTICS

**Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska**

*Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk  
e-mail: patrycja.jutrzenka-trzebiatowska@ug.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Recykling tworzyw sztucznych
2. Recykling chemiczny i surowcowy
  - 2.1. Depolimeryzacja termiczna polimerów winylowych
  - 2.2. Depolimeryzacja chemiczna wybranych polimerów (PET, PU, PA, PC)
  - 2.3. Recykling chemiczny tworzyw duroplastów, elastomerów i mieszanin polimerowych
    - 2.3.1. Recykling chemiczny duroplastów i elastomerów
    - 2.3.2. Recykling mieszanin polimerowych

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

---

**Dr inż. Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska** jest pracownikiem badawczym Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa w 2014 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk technicznych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad recyklingiem chemicznym tworzyw sztucznych, zastosowań struktur metaloorganicznych w reakcjach degradacji polimerów, zastępowania surowców petrochemicznych tymi pochodzenia naturalnego bądź z recyklingu oraz identyfikacji mikroplastików. Jest współautorką 16 publikacji opublikowanych w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, a także 3 patentów oraz skryptu akademickiego. Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytecie Kraju Basków (Hiszpania), Instytucie Chemii Makromolekularnej (Czechy). Była wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem w ramach programu SONATINA, finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0002-9247-2624>

## ABSTRACT

Plastics are currently used in almost every branch of industry. Their popularity is due to excellent mechanical properties, durability combined with low weight. Global production of plastics in 2020 reached 387 million tons and a great amount of waste from plastics is generated as they are usually non-biodegradable and often are used only once before disposal. Since the 1970s, the problem of plastics pollution started to be noticed, and then the first regulations on their production, limiting and management options were introduced. There are several methods preventing the plastics waste going to landfill. Among the plastics management methods are mechanical recycling, solvent based purification, chemical recycling, energy recovery and biodegradation (Figure 1). Mechanical recycling is the reprocessing of the plastic waste to its original form (polymer) using simple physical operations like grinding, separating, extruding. This option is the most popular for thermoplastics as they are easily reprocessed and the cost operations are low. During solvent based purification the plastics products are purified from different additional compounds like colorants, antioxidants, fillers to obtain original polymer. Biodegradation is available only for some polymers. Energy recovery process releases the energy contained within plastics through combustion and is suitable only for materials which are difficult to recycle.

Nowadays chemical recycling of plastic waste is the most noteworthy polymers recovery technique as it is complementary to mechanical recycling. Chemical recycling can be divided into two main processes: chemical and thermal depolymerization (Figure 2). Thermal depolymerization processes are conducted using heat and in the absence of oxygen, or with limited access to oxygen or other compounds ( $H_2$ ,  $CO_2$ ). It converts plastics into monomers or basic chemical (hydrocarbons, oil,  $H_2$ ) and is typically used for polyolefins, PMMA, PS. During chemical depolymerization plastics are broken down into oligomers or monomers as a result of a chemical reaction with a low molecular weight agent ( $H_2O$ , alcohols, amines, glycols, acids) and usually refers to condensation and addition polymers (PET, PC, PA, PU). Chemical recycling enables for multiple recycling of plastics to its monomers, which can be polymerized to produce the original polymer.

The manuscript presents a literature review on chemical recycling of commonly used plastics such as vinyl polymers, polycondensation polymers, thermosets and polymer blends.

Keywords: chemical recycling, depolymerization, plastic waste, waste management  
Słowa kluczowe: recykling chemiczny, depolimeryzacja, odpady z tworzyw sztucznych, zagospodarowanie odpadów

---

## WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ABS	– Poli(akrylonitryl- <i>co</i> -butadien- <i>co</i> -styren)
ABCO	– Azabicyklo[2.2.2]oktan
AEEA	– Aminoetyloetanolamina
BHET	– Tereftalan bis(2-hydroksyetylu)
BHETA	– Bis(2-hydroksyetyleno)tereftalamid
BPA	– Bisfenol A
BTX	– Benzen, Ksylen, Toluen
DBTDL	– Dilaurynian dibutylocyny
DEG	– Glikol dietylenowy
DMC	– Węglan dimetylu
DMT	– Tereftalan dimetylu
EG	– Glikol etylenowy
HDPE	– Polietylen wysokiej gęstości
HMDA	– Heksametylenodiamina
HUSY	– Zeolit (ang. <i>Hierarchical H-style ultra-stable Y</i> )
HZSM-5	– Zeolit (ang. <i>Hydrogen zeolite socony mobile-5</i> )
ILs	– Ciecze jonowe (ang. <i>ionic liquids</i> )
MCM-41	– Zeolit (ang. <i>Mobile Crystalline Material-41</i> )
MDA	– 4,4'-Diaminodifenylometan
M <sub>n</sub>	– Liczbowo średnia masa cząsteczkowa
MOF	– Sieci metaliczno-organiczne (ang. <i>metal-organic frameworks</i> )
M <sub>w</sub>	– Wagowo średnia masa cząsteczkowa
OTS	– Odpady z tworzyw sztucznych
PA	– Poliamid
PC	– Poliwęglan
PCL	– Polikaprolakton
PCW	– Poli(chlorek winylu)
PE	– Polietylen
PET	– Poli(tereftalan etylenu)
PHB	– Polihydroksymaślan
PLA	– Polilaktyd
PLLA	– Poli-L-laktyd
PMMA	– Poli(metakrylan metylu)
PP	– Polipropylen
PS	– Polistyren
PTFE	– Poli(tetrafluoroetylen)
PU	– Poliuretan
SBR	– Kauczuk butadienowo-styrenowy
TETA	– Trietylenotetraamina
THF	– Tetrahydrofuran
TPA	– Kwas tereftalowy (ang. <i>terephthalic acid</i> )
TS	– Tworzywa sztuczne
ZSM-5	– Zeolit (ang. <i>Zeolite socony mobile-5</i> )

## WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne (TS) to materiały, które obecnie znajdują zastosowanie w niemal każdej gałęzi przemysłu. Ich popularność wynika z doskonałych właściwości mechanicznych, trwałości, stosunkowo prostych metod przetwarzania połączonych z niską wagą. W ostatnich latach obserwuje się wzrost ilości odpadów z tworzyw sztucznych (OTS), co wynika z rosnącej produkcji materiałów polimerowych. W 2020 r. światowa produkcja TS wyniosła 387 mln ton, zaś w Europie 55 mln ton [1]. Odpady z tworzyw sztucznych, są niebiodegradowalne i często są używane tylko raz przed utylizacją, wymagają zagospodarowania. Niestety dość powszechną praktyką postępowania z OTS jest składowanie ich na wysypiskach. Ilość tworzyw sztucznych, które można poddać recyklingowi w sposób zrównoważony, wzrosła w ostatnich dziesięcioleciach, dzięki ulepszonym technologii identyfikacji i sortowania. Rozmaitość surowców komplikuje proces recyklingu, co zwiększa jego koszt i wpływa na jakość produktu końcowego. Według raportu Plastics Europe z 2021 r., ponad 75% tworzyw sztucznych w Europie jest odzyskiwanych poprzez recykling (34,6%) lub spalanie (42%), a tendencja ta rośnie z roku na rok. W 2005 r. tylko 47% TS zostało poddanych recyklingowi lub spalaniu. Spalanie jest nadal najczęściej stosowaną techniką zagospodarowania OTS, ze względu na złożoność i koszt innych sposobów wtórnego wykorzystania.

Od lat 70-tych, zaczęto zauważać problem zanieczyszczenia środowiska tworzywami sztucznymi. Wtedy też zaczęło wprowadzać pierwsze regulacje prawne oraz restrykcje dotyczące ich produkcji, ograniczania i zagospodarowywania. Jedną z najważniejszych regulacji jest Dyrektywa 2008/98/EC [2], która określa kolejność postępowania z odpadami (w tym TS), od sposobów najbardziej zrównoważonych do najmniej przyjaznych dla środowiska:

1. Zapobieganie – wszystkie środki zapobiegawcze podjęte zanim materiał/substancja stanie się odpadem, by ograniczyć ilość odpadów i ich negatywny wpływ na środowisko;
2. Przygotowanie do ponownego użycia – wszystkie czynności, w wyniku których produkty lub materiały są ponownie wykorzystywane do tego samego celu, w którym zostały one wyprodukowane;
3. Recykling – każda operacja odzysku, w wyniku której produkty lub materiały są ponownie przetwarzane na nowe produkty, materiały lub substancje;
4. Inne rodzaje odzysku – np. odzysk energii;
5. Pozbywanie się śmieci – wszystkie operacje, które nie są odzyskiem.

Takie działania mają na celu sukcesywne wprowadzanie dobrych praktyk do społeczeństwa oraz odpowiednich zakazów, w tym zakaz składowania odpadów na korzyść recyklingu i odzysku energii. Przyczyniają się one do minimalizowania negatywnych skutków składowania lub spalania OTS na środowisko takich jak emisja

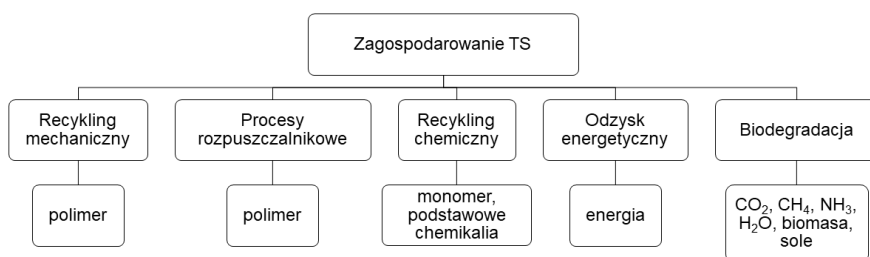
toksycznych gazów lub akumulacja trujących związków chemicznych w ziemi. Co więcej, w celu redukcji OTS rozwijane są następujące rozwiązania:

- uzyskanie monomerów z polimerów i odtworzenie czystych polimerów nadających się do dalszej produkcji (tj. recykling chemiczny);
- ekonomiczne procesy recyklingu, które pozwolą na ponowne użycie tworzyw sztucznych (tj. recykling mechaniczny);
- rozwijanie biodegradowalnych, naturalnie otrzymywanych polimerów w celu zastąpienia syntetycznych polimerów;
- wprowadzenie biochemicznych procesów, które pozwolą na degradację syntetycznych polimerów do krótszych łańcuchów [3, 4].

Wybrane enzymy degradują polimery, również te pochodzenia petrochemicznego, do prostszych jednostek. Następnie mogą być one przejęte przez drobnoustroje, które zakończą proces degradacji. W wyniku procesów biochemicznych powstają monomery, nowa biomasa, ale także dwutlenek węgla [5]. W ramach rozwijania nowych sposobów, należy mieć na uwadze ilości wydzielanych gazów cieplarnianych oraz możliwości zagospodarowania powstających produktów głównych i ubocznych.

## 1. RECYKLING TWORZYW SZTUCZNYCH

Ze względu na konieczność zagospodarowania odpadów, wielu naukowców prowadzi badania nad różnymi metodami recyklingu. Wśród metod zagospodarowania TS można wyróżnić takie obszary: recykling mechaniczny, procesy rozpuszczalnikowe, recykling chemiczny (oraz surowcowy) i odzysk energii (Rysunek 1). Jako opcję zagospodarowania odpadów można zaliczyć również biodegradację, której może zostać poddana nieliczna grupa OTS.



Rysunek 1. Możliwości zagospodarowania tworzyw sztucznych  
Figure 1. Possibilities of managing plastics

Recykling mechaniczny polega na ponownym przetworzeniu tworzywa do jego pierwotnej postaci, za pomocą operacji fizycznych (mielenie, mycie, separowanie, suszenie, regranulacja i mieszanie), niezmieniającym podstawowych cech tworzywa, dzięki czemu otrzymuje się regranulat lub recyklat, nadający się do ponownego wykorzystania przy produkcji nowych pełnowartościowych produktów.



Popularne metody przetwarzania po ponownym upłynięciu to wtrysk, wytłaczanie, prasowanie na gorąco. Recykling mechaniczny będzie zalecany w sytuacji, gdy łączne nakłady energetyczne operacji związanych z odzyskiem tworzywa z odpadu i jego standaryzacją nie przekroczą energochłonności procesu przetwórczego danego tworzywa. Nie będzie zaś odpowiednia w przypadku wystąpienia innych czynników, takich jak zestarzenie chemiczne, zanieczyszczenie niepożądanym materiałem, pigmentem itp. Ta metoda ma zastosowanie głównie do polimerów termoplastycznych jak PP, PE, PET [6, 7]. W przypadku zmieszanych tworzyw sztucznych, recykling mechaniczny prowadzi do otrzymania mieszanin polimerowych (tj. wtedy gdy jest to mieszanina dwóch lub więcej polimerów w ilości >2%). Większość polimerów jest niemieszalnych ze sobą w stanie stopionym, a tak otrzymane mieszaniny często mają odmienną morfologię, co przekłada się na pogorszone parametry mechaniczne w porównaniu z pierwotnymi polimerami. Aby temu przeciwdziałać stosuje się kompatybilizatory, takie jak blokowe lub szczepione kopolimery, polimery zawierające grupy polarne np. PCL lub polimery sfunkcjonalizowane np. szczepiony PP z bezwodnikiem maleinowym [6,8]. Pozostałe odpady materiałowe, które nie są poddawane recyklingowi lub przeszły już wiele procesów recyklingu, są składowane lub spalane.

W trakcie procesów rozpuszczalnikowych tworzywo sztuczne jest rozpuszczane w odpowiednim rozpuszczalniku (lub mieszaninie rozpuszczalników) i dalej poddaje się je kolejnym etapom oczyszczania (filtracja czy ekstrakcja fazowa) w celu oddzielenia polimeru od dodatków, barwników i zanieczyszczeń. Kolejno można je selektywnie krystalizować. Metoda ta jest stosowana tylko w przypadku homogenicznych tworzyw, zwykle PCW, PS i poliolefin. Odzyskiwane polimery, otrzymywane w wyniku tego procesu są niezmiennione i mogą być ponownie użyte do produkcji wyrobów z TS. Jednakże należy mieć na uwadze duży potencjał szkodliwości na środowisko i ekonomiczność tego procesu [1]. Procesy rozpuszczalnikowe wymagają odzysku pozostałego rozpuszczalnika, zawierającego potencjalne dodatki i zanieczyszczenia, co generuje większe nakłady pracy oraz energii.

Recykling surowcowy i chemiczny, w uproszczeniu, to technologie otrzymywania monomerów (czyli frakcji o mniejszej masie cząsteczkowej) lub frakcji petrochemicznych (olej, gaz) z polimerów. Tak otrzymany surowiec może być stosowany do syntezy pełnowartościowych polimerów lub jako dodatek do innych procesów chemicznych.

Odzysk energetyczny odnosi się do spalania odpadów do produkcji energii w formie ciepła lub elektrycznej. Jest to jedna z powszechnie stosowanych i efektywnych metod redukcji objętości materiałów organicznych, ale tylko gdy inne metody przestają być ekonomiczne. Tworzywa sztuczne mają bardzo wysoką kaloryczność. Wartości opałowe dla PE, PP, PCW, PA6, PS, PET i PMMA wynoszą odpowiednio ok. 43-46, 41-46, 14, 37, 40, 22 i 25 MJ/kg [4].

Biodegradacja czyli proces degradacji wywołany działaniem czynników środowiskowych (woda, powietrze, światło) oraz biologicznych, głównie za pomocą enzymów produkowanych przez różnorodne mikroorganizmy (bakterie lub/i grzyby). Biodegradacja ma zastosowanie tylko do wybranych tworzyw sztucznych pochodzenia petrochemicznego oraz otrzymany z naturalnych komponentów (m.in. PLA, PHB, PCL). Podczas degradacji pękają wiązania kowalencyjne polimeru, co powoduje zmiany w ich strukturze i właściwościach m.in. pogorszenie właściwości mechanicznych, kruchość, przezroczystości, odbarwienia. w zależności od warunków rozkład powinien prowadzić do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, soli mineralnych, wytworzenia biomasy lub CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, soli nieorganicznych i biomasy [9].

Recykling mechaniczny daje wiele korzyści, takich jak oszczędzanie zasobów naturalnych i energii potrzebnej do wytworzenia pierwotnego polimeru; zmniejsza ilość odpadów trafiających na wysypiska; redukuje emisje gazów cieplarnianych, w porównaniu z produkcją nowych polimerów oraz pozwala na stosowanie istniejących technologii do przetwarzania tworzyw sztucznych. Jednakże, ze względu na różnorodność TS, nie jest to wystarczające rozwiązanie. Jakość zebranych TS jest niespójna i prowadzi do tzw. *down-cyclingu* tj. wytwarzania produktów o niższej wartości. Każdy cykl procesu recyklingu skraca długość łańcuchów polimerowych, co skutkuje obniżeniem jakości. Dodatkowo należy mieć na uwadze wyzwania związane są z barwnikami, dodatkami i wypełniaczami stosowanymi podczas produkcji TS, zanieczyszczeniem spowodowanym użytkowaniem przez konsumentów oraz stratami wydajności podczas procesu recyklingu [6].

W związku z różnorodnością TS i trudnościami w recyklingu konwencjonalnym, naukowcy opracowują nowe metody, aby zmniejszyć wpływ OTS na środowisko oraz znaleźć nowe, bardziej wydajne sposoby rozkładu tych materiałów. Recykling chemiczny, pozwalający na odzysk monomerów lub bazowych chemikaliów, wydaje się być rozwiązaniem na te problemy.

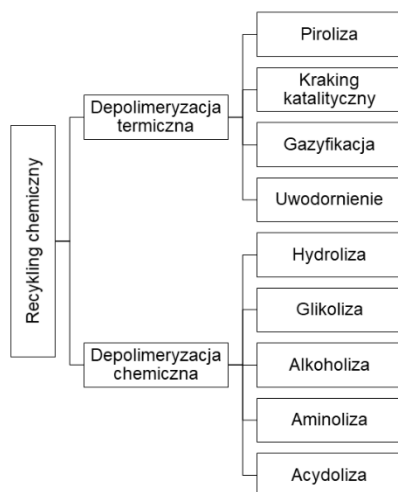
## 2. RECYKLING CHEMICZNY I SUROWCOWY

Wraz z rosnącą świadomością dotyczącą środowiskowego obciążenia tworzywami sztucznymi i początkami recyklingu, rozwijane były również metody recyklingu chemicznego. Pierwsze patenty dotyczące recyklingu chemicznego poliuretanów czy degradacji termicznej poliolefin mają swój początek w latach 60 i 70-tych XX wieku [10-14]. Więcej badań w tym temacie rozpoczęto w połowie lat 90-tych, a w ostatnich latach znacznie wzrosło zainteresowanie recyklingiem chemicznym w Europie. Obecnie nad rozwojem tych nowych technologii pracują różne podmioty, w tym start-upy, uniwersytety i firmy (BASF, Ioniqa, Gr3n, H&S Anlagentechnik). Obecnie w Europie, tylko Niemcy oraz Włochy wykorzystują

recykling chemiczny do przetwarzania odpadów opakowaniowych [1]. W związku z przewidywanym wzrostem zapotrzebowania na TS pochodzące z recyklingu w nadchodzących latach, recykling chemiczny może być w przyszłości odpowiednią opcją dla strumieni odpadów pokonsumpcyjnych. Szczególnie, że recykling mechaniczny często ma trudności z osiągnięciem wymaganych właściwości.

Recykling chemiczny prowadzi do przekształcania polimerów w ich wyjściowe monomery lub związki petrochemiczne takie jak składniki olejowo-węglowodorowe lub gazowe. Może też prowadzić do częściowej degradacji polimerów do oligomerów i innych drugorzędnych wartościowych materiałów. Odzyskane monomery można poddać repolimeryzacji w celu regeneracji oryginalnego polimeru lub zastosować w syntezie nowych materiałów [15]. Proces regeneracji może obejmować różne etapy oczyszczania monomeru, takie jak filtracja, destylacja, krystalizacja i inne dodatkowe reakcje chemiczne [16].

Recykling chemiczny można podzielić na dwie główne grupy procesów: depolimeryzację chemiczną i termiczną (rysunek 2). Depolimeryzacja chemiczna to proces, w którym tworzywo sztuczne jest rozkładane na oligomery lub monomery w wyniku reakcji chemicznej z małą cząsteczkowym reagentem ( $H_2O$ , alkohole, aminy, glikole, kwasy) i odnosi się zwykle do polimerów kondensacyjnych (PET, PC, PA) oraz addycyjnych (poliuretany, PU) [4]. Do tych metod można zaliczyć: alkoholizę, hydrolizę, aminolizę, glikolizę i inne pokrewne metody. Nazwa metody jest tożsama ze stosowanym reagentem. Technika ta umożliwia wielokrotny recykling TS, ponieważ nowe polimery mogą być produkowane po każdej depolimeryzacji.



Rysunek 2. Podział metod recyklingu chemicznego  
Figure 2. Classification of chemical recycling methods

Depolimeryzacja termiczna to proces, w którym OTS są podgrzewane do wysokich temperatur, albo przy braku tlenu, albo przy ograniczonym dostępie tlenu lub innych związków ( $H_2$ ,  $CO_2$ ). Zazwyczaj jest stosowana w przypadku poliolefin, PMMA lub PS. Otrzymany surowiec można wykorzystać zarówno do syntezy chemikaliów, jak i produkcji paliw (przy czym w Unii Europejskiej takie działanie nie jest to uznawane za recykling). Depolimeryzacja termiczna obejmuje procesy, takie jak piroliza, zgazowanie, kraking katalityczny i uwodornienie [17].

W tej pracy zostaną omówione metody recyklingu chemicznego i podejścia w odniesieniu do najbardziej popularnych TS podzielonych na polimery winylowe (takie jak: PE, PP, PS, PMMA, PCW) oraz polimery kondensacyjne i addycyjne (PET, PA, PC i PU), a także tworzyw, których recykling jest znacznie mniej popularny tj. duroplastów, elastomerów oraz mieszanin polimerowych.

## 2.1. DEPOLIMERYZACJA TERMICZNA POLIMERÓW WINYLOWYCH

Polimery winylowe to grupa polimerów, otrzymana w wyniku polimeryzacji monomerów zawierających podwójne wiązania  $C=C$ , których łańcuch główny składa się z atomów węgla powiązanych pojedynczymi wiązaniami kowalencyjnymi oraz podstawników łańcucha głównego, gdzie  $R = -H, -CH_3, -F, -Cl, -COOCH_3$ . Do najpopularniejszych polimerów winylowych należą poliolefiny (PE, PP) oraz PS, PCW i PMMA. Są największą grupą TS, a zapotrzebowanie na te polimery to ponad 70% wszystkich TS [1].

Depolimeryzacja termiczna to proces degradacji termicznej OTS prowadzący do uzyskania surowców wykorzystywanych do produkcji nowych polimerów, czyli bezpośrednio monomerów lub produktów przypominających ropę naftową, które można poddać krakingowi w celu wytworzenia monomerów [4].

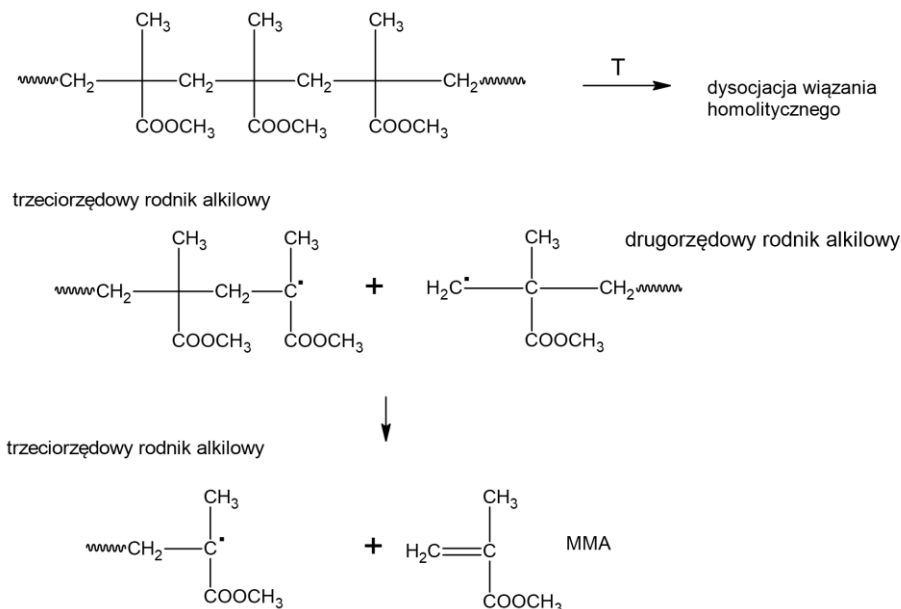
Podczas pirolizy (lub kraking termiczny) wiązania chemiczne polimeru ulegają zerwaniu pod wpływem energii cieplnej. Tworzywo jest zwykle ogrzewane do temperatury 300-700°C w atmosferze obojętnej (tj. azotu) aż do powstania trwałych gazów, cieczy i wosków. Powstałe małowczątkowe produkty pirolizy zwykle są to węglowodory od  $C_1$  do  $C_{50}$ , w tym gazy popirolityczne (m.in.:  $H_2, CH_4, C_2H_6, CO, CO_2, H_2S, HCl$ ), produkty ciekłe (olej popirolityczny, smoła, woda) i produkty stałe (koks i składniki nieorganiczne). W przypadku pirolizy poliolefin uzyskuje się zwykle niewielką ilość monomeru (etylenu lub propylenu), a dużą ilość produktów woskowatych, tj. węglowodorów alifatycznych, które wymagają dalszej rafinacji. Produkty w zakresie  $C_{20}$  do  $C_{50}$  są krakowane w fazie gazowej w celu uzyskania węglowodorów, takich jak etan lub propen, które są niestabilne w wysokich temperaturach i reagują tworząc związki aromatyczne (np. benzen) [18, 19]. Olej popirolityczny można uszlachetnić do surowca za pomocą krakingu parowego lub zastosować bezpośrednio do produkcji gazu syntezowego poprzez częściowe utlenianie. Otrzymane produkty rozkładu można przeznaczyć do innych zastosowań

np. użycie lekkiego oleju popirolitycznego jako rozpuszczalnika do asfaltu [20]. Proces pirolizy TS prowadzi się w reaktorach fluidalnych lub piecach obrotowych. Metoda ta jest odpowiednia zarówno dla poliolefin, polimerów winylowych oraz akrylowych, przy czym przypadku PCW powstaje znaczna ilość HCl, co może prowadzić do korozji reaktora i wobec tego potrzebna jest obróbka wstępna odpadów w celu usunięcia chloru, dlatego ta metoda nie jest dedykowana do PCW [21]. Prowadzone są badania mające na celu uzyskania frakcji bardziej wzbogaconych monomerem np. zastosowanie zimnej plazmy podczas pirolizy pozwoliło na uzyskanie nawet do 22-25% wag. etylenu z odpadów HDPE, do 55 razy więcej niż w przypadku konwencjonalnej pirolizy HDPE [22].

Termiczna piroliza poliolefin zachodzi przez losowy mechanizm rozszczepiania i rekombinacji łańcucha, który przebiega poprzez rodnikowe reakcje łańcuchowe:

- etap inicjacji – TS pękają, tworząc cząsteczki alkenu i rodniki alkanu, kolejno przypadkowe pękanie w dowolnym punkcie, dodanie alkenów do rodników;
- etap propagacji – propagacja rodników i wzrost łańcucha węglowego;
- etap terminacji – dysproporcjonowanie wolnych rodników i rekombinacja dwóch wolnych rodników, które mogą również wytwarzać długołańcuchowe węglowodory [23].

W przypadku polimerów winylowych depolimeryzacja termiczna następuje w wyniku osłabienia wiązania między atomami węgla w łańcuchu głównym zawierającym podstawniki  $R_1$  i  $R_2$  przy jednym atomie węgla ( $-CH_3$ ,  $-COOCH_3$ ,  $-Ph$ ,  $-F$ ), powstają makrorodniki. Kolejno następuje wydzielenie cząsteczki monomeru i proces się powtarza, aż do całkowitej depolimeryzacji polimeru. Przykładowy schemat pirolizy PMMA przedstawiono na rysunku 3. Wydajność depolimeryzacji dla PMMA i PTFE może wynosić nawet  $\sim 100\%$ , dla poli(metakrylonitrylu)  $\sim 85-90\%$ , a dla PS  $\sim 40-70\%$  [24, 25].



Rysunek 3. Depolimeryzacji termicznej PMMA  
Figure 3. Thermal depolymerization reaction of PMMA

Dodanie katalizatora do procesu pirolizy pozwala zaoszczędzić energię i obniżyć koszty produkcji. Po dodaniu katalizatora, temperaturę procesu (kraking katalityczny) można obniżyć nawet do 300-350°C, w porównaniu do pirolizy (około >450°C). W wyniku krakingu katalitycznego, przy zastosowaniu katalizatorów kwasowych, takich jak mikroporowate (*Hydrogen zeolite socony mobile-5*, HZSM-5; *Hierarchical H-style ultra-stable Y*, HUSY) i mezoporowate zeolity, katalizatory zasadowe (tlenki i węglany metali np. MgCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>), glinokrzemianów (montmorylonity), ZnCl<sub>2</sub>-aktywowany węgiel siarczanowy wodorotlenek cyrkonu, otrzymuje się produkty gazowe, ciekłe oraz woski [22]. Katalizatory przyspieszają reakcję i pozostają niezmienione w trakcie procesu. Zalety pirolizy katalitycznej nad pirolizą termiczną obejmują: obniżoną temperaturę reakcji (niższy wkład energetyczny); zwiększoną szybkość reakcji, która poprawia wydajność procesu; zawężony rozkład masy cząsteczkowej M<sub>w</sub> ze zwiększonym udziałem lekkich węglowodorów oraz promowanie tworzenia związków aromatycznych i izoparafin [23]. Zastosowanie katalizatora *Zeolite socony mobile-5* (ZSM-5) pozwoliło zmniejszyć ilość produktów olejowych/woskowych z zakresu 81-97% do 44-51% wag., przy wzroście uzysku frakcji gazowej [26].

W krakingu katalitycznym OTS można osiągnąć nawet 100% konwersję. Dużą trudnością jest to, że składniki chlorkowe i azotowe obecne w strumieniu nieprzetworzonych odpadów mają tendencję do dezaktywacji katalizatora,

a materiały organiczne mają tendencję do blokowania porów katalizatora. Dlatego często wymagane jest wstępne przetwarzanie odpadów. Kolejną wadą tego procesu jest ograniczenie tylko do czystych polimerów, głównie do poliolefin i PS [27]. Gałko i inni zbadali możliwość otrzymania produktów BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen) w wyniku katalizowanej pirolizy następujących polimerów: PE, ABS, PET, SBR. Modyfikowany katalizator ZSM-5 jonami niklu pozwolił na otrzymanie największej frakcji węglowodorów aromatycznych, odpowiednio dla PP i PET otrzymano 5,6 i 19,9% benzenu, 7 i 10,8% toluenu, 5,7 i 10,6% etylobenzenu oraz 1,2 i 1,4% ksylenu [28].

Zgazowanie to proces, w którym materiały na bazie węgla reagują z powietrzem, parą wodną, CO<sub>2</sub> lub tlenem tworząc prostsze cząsteczki. Temperatura tego procesu wynosi 700-1000°C, przy podwyższonym ciśnieniu ok. 20–80 bar. Powoduje to częściowe utlenienie tworzyw zawierających węgiel, generując przede wszystkim CO, H<sub>2</sub> (tj. gaz syntezy), a także CO<sub>2</sub>, metan oraz w niewielkiej ilości węglowodory. Wydajność tej metody sięga nawet do 98-99%. Zachodzą tu między innymi reakcje: spalania, rozkładu pary wodnej, redukcji CO<sub>2</sub>. Gaz ze zgazowania może wykorzystywany jako surowiec chemiczny, np. powstający H<sub>2</sub> może zostać użyty do wytwarzania amoniaku, metanolu, formaldehydu, poliestrów i innych chemikaliów, a CO – do produkcji izocyjanianu. Ponadto może być wykorzystany do produkcji olefin na bazie metanolu i BTX (benzen, toluen, ksylen). Podczas zgazowania powstaje duża ilość zwęgliny (węgiel pierwiastkowy i nieorganiczne składniki jak napełniacze, zanieczyszczenia), która powinna zostać spalona. Metoda ta jest często stosowana w przypadku mieszanych OTS [29, 30].

Uwodornienie to proces, podczas którego OTS są poddawane działaniu ciepła, wysokiego ciśnienia, a na drodze reakcji chemicznej dodawany jest wodór (H<sub>2</sub>). W wyniku tej reakcji następuje degradacja materiału z powstaniem frakcji ciekłych oraz gazowych. Proces ten często uznaje się za etap pośredni między pirolizą i zgazowaniem [31].

Bardzo skutecznym sposobem recyklingu czystych polimerów w celu uzyskania wartościowych produktów jest kraking katalityczny, jednak proces ten nie jest odpowiedni dla mieszanych OTS. Piroliza wydaje się być najlepszym sposobem na uzyskanie wysokiej wydajności monomeru w przypadku PMMA, PTFE lub PS, zaś zgazowanie jest skuteczne w przypadku czystych lub mieszanych OTS.

W tabeli 1 przedstawiono porównanie procesów depolimeryzacji termicznej.

Tabela 1. Porównanie metod depolimeryzacji termicznej. Opracowano na podstawie [4, 23, 27]  
 Table 1. Comparison of thermal depolymerization methods. Prepared on the basis of [4, 23, 27]

Recykling surowcowy	Piroliza	Kraking katalityczny	Zgazowanie	Uwodornienie
Zalety	Prosty i elastyczny proces; redukcja toksycznych gazów;	Niższa temperatura i krótszy czas reakcji w porównaniu do pirolizy; wąski rozkład $M_w$ produktu; możliwa 100% konwersja TS	Duża skala; usuwanie smoły przez reforming katalityczny w celu uzyskania syngazu bez smoły	Niska temperatura; wysokiej jakości produkt; podwyższona zawartość izoparafin i aromatów
Wady	Wysoki pobór energii; wysoka temperatura; niska tolerancja dla PCW; słaba selektywność przy szerokim rozkładzie $M_w$	Wrażliwy na zanieczyszczenie surowca; składniki chlorkowe i azotowe w odpadach mogą dezaktywować katalizator; często wymaga wstępnej obróbki TS	Wysoki wkład energetyczny; tworzenie smoły, stabilność katalizatora, zgazowanie czystym tlenem wymaga separacji tlenu od powietrza	Wysoki koszt $H_2$ i katalizatorów z metali szlachetnych; wysokie ciśnienie; możliwa nadhydroliza
Typ odpadu	Mieszanina TS lub jeden typ odpadu	PE, PP, PS	Mieszanina OTS	Poliolefiny, PS, PCW, mieszanina OTS
Produkty	Olej, gaz i wosk popirolityczny; węglowodory $C_1$ - $C_{50}$ ; monomery w przypadku PS, PMMA, PTFE	Olej i gaz popirolityczny; węglowodory $C_3$ - $C_4$ , $C_4$ - $C_5$ ; izoparafiny, aromaty	Syngaz ( $CO$ , $H_2$ ), $CO_2$ , metan	Nasycone węglowodory, aromaty
Warunki: Temperatura (T), ciśnienie (p), katalizator (kat.)	T: 300-700°C; atmosfera obojętna; kat: brak	T: 300-500°C; kat.: biowęgiel, zeolity (MCM-41, HUSY, HZSM-5), aktywowany $ZnCl_2$	T: 400-800°C; p: 3-7 MPa; dodatek pary wodnej, $O_2$ , $CO_2$ ; kat.: węgiel aktywny, dolomit, katalizatory Ni	T: <350°C; p: 3-10 MPa; dodatek $H_2$ ; kat.: Ni/ZSM-5, Ni/MCM-41, Pd/ZSM-5, Pt/SrTiO <sub>3</sub>
Instalacje	Regenyx (USA) prowadzi recykling PS do sytrenu; produkcja 10 ton/dzień [32]	Encina (USA) produkuje BTX i propylen. Produkcja nawet 90 000 ton/rok chemikaliów [33]	Enerkem (Kanada) produkcja 100 000 ton/rok syngazu, metanolu, etanolu, z odpadów [34]	Pilotowa skala

## 2.2. DEPOLIMERYZACJA CHEMICZNA WYBRANYCH POLIMERÓW (PET, PU, PA, PC)

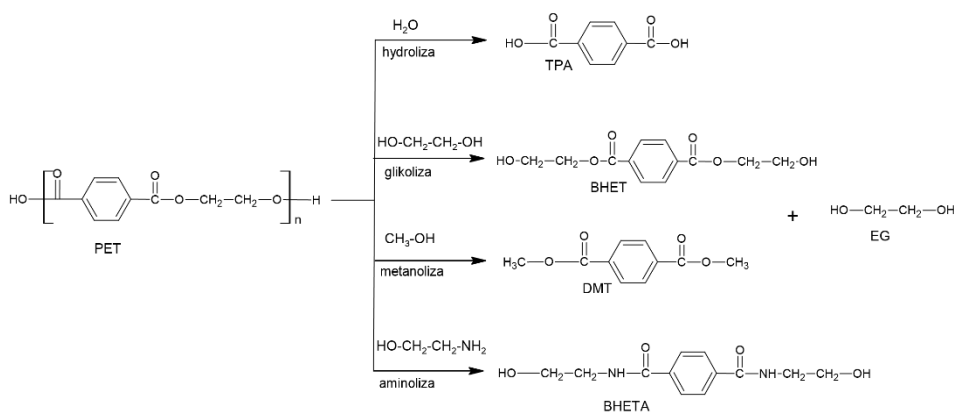
Procesy depolimeryzacji chemicznej zwanej również solwolizą (lub chemolizą), w przeciwieństwie do depolimeryzacji termicznej tj. wysokotemperaturowych procesów, przebiegają w łagodniejszych warunkach



temperaturowych (<200°C). Depolimeryzacja z wykorzystaniem czynnika (reagenta) rozkładającego polimer, zwykle w połączeniu z katalizatorem, może być zastosowana tylko do polimerów polikondensacyjnych i PU, a rozszczepienie łańcucha daje ich wyjściowe monomery lub oligomery, które zaś można ponownie przetworzyć na nowe polimery.

Polimery kondensacyjne to polimery otrzymane wskutek stopniowej polimeryzacji monomerów zawierających grupy funkcyjne oraz w wyniku, której powstaje małowcząsteczkowy produkt uboczny. Tą metodą zwykle otrzymywane są poliestry, poliamidy, poliwęglany i żywice. PU zaś to polimery otrzymywane poprzez poliaddycję polioli i izocyjanianów. Europejskie zapotrzebowanie na te tworzywa wynosi ok. 20%, z czego zapotrzebowanie na PET i PU wyniosło po 7,9% w 2021 r. [1]. Obie grupy polimerów zawierają w łańcuchu głównym heteroatomy i grupy funkcyjne, co sprawia, że są dość podatne na reakcje recyklingu chemicznego. W tym rozdziale zostaną omówione poliestry termoplastyczne takie jak PET, PA i PC oraz poliuretany.

Jako reagenty solwolityczne można stosować różne, zwykle małowcząsteczkowe związki, takie jak woda (wtedy proces nazywany jest hydrolizą), glikol (glioliza), aminy (aminoliza), alkohole (alkoholiza, a w przypadku metanolu – metanoliza), kwasy (acydoliza) i inne [4, 35]. Na ogół rozkład polimerów za pomocą związków chemicznych jest reakcją transestryfikacji między grupą estrową bądź uretanową, a grupą funkcyjną reagenta (np. -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH). w reakcji tej następuje rozpad wiązań chemicznych pomiędzy atomem węgla w łańcuchu głównym z heteroatomem, w wyniku czego powstają półprodukty, a docelowo monomery. Rysunek 4 przedstawia depolimeryzację chemiczną PETu za pomocą różnych małowcząsteczkowych substancji oraz powstałe produkty.



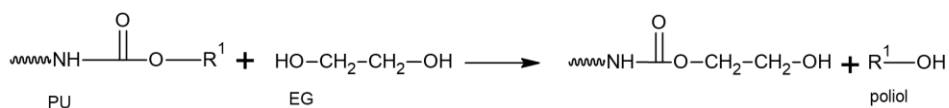
Rysunek 4. Przykładowe reakcje depolimeryzacji PETu przy użyciu różnych reagentów solwolitycznych  
Figure 4. Examples of PET depolymerization reactions using various solvolytic agents

Naukowcy opracowują nowe metody w celu zmniejszenia wpływu OTS na środowisko i znalezienia nowych, wydajniejszych sposobów rozkładu tych materiałów [36]. Prowadzone badania skupiają się na wykorzystaniu odpadowych substratów [15] lub surowców naturalnych [37] jako reagenta w procesie rozkładu polimerów. Innym pojawiającym się trendem jest stosowanie cieczy jonowych (ILs), tzw. zielonych katalizatorów, które łatwo oddzielają się od produktu [38, 39]. Nowymi badanymi katalizatorami są nanokatalizatory, takie jak nanoglinki [40], zeolity [41] bądź MOFy [42]. Katalizatory są używane do aktywacji karbonylowych grup funkcyjnych polimeru, ułatwiając atak nukleofilowy małowcząsteczkowemu reagentowi (EG, metanol).

W normalnych warunkach przetwarzania i użytkowania, większość polimerów jest odporna na hydrolizę. W związku z tym do hydrolitycznej depolimeryzacji wymagana jest wysoka temperatura 250-340°C i wysokie ciśnienie (1-5 MPa), często w połączeniu z agresywnymi warunkami pH (mocno zasadowe przy zastosowaniu wodorotlenków Na i K lub kwaśne przy użyciu HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>). Hydroliza PC przebiega często z użyciem ko-rozpuszczalnika np. THF czy toluenu oraz przy zastosowaniu np. mikrofal lub warunków nadkrytycznych. Pozwala to na wysoką konwersję w krótkim czasie. Również hydroliza poliamidów przebiega w warunkach nadkrytycznych [43]. Stosowanie właśnie takich agresywnych warunków wynika z niskiej nukleofilowości wody, co sprawia, że proces ten jest dość powolny w porównaniu z innymi reakcjami (np. glikolizą). W przypadku hydrolizy otrzymywane są monomery lub sole monomerów wyjściowych, takie jak kwas tereftalowy (TPA) lub sól kwasu terftalowego (Na<sub>2</sub>TPA), glikol etylenowy (EG), polioliol, aminy i inne hydroksyzwiązki, BPA i fenol, kaprolaktam i kwas aminokapronowy odpowiednio dla PET, PU, PC i PA.

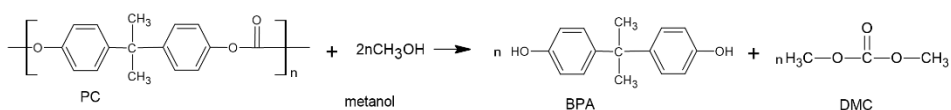
Glikoliza jest popularną reakcją depolimeryzacji polimerów, a konwersja odpadów do surowych monomerów jest stosunkowo wysoka. Metoda ta prowadzi do uzyskania produktów, takich jak diole, diaminy, dikwasy czy oligomerole. Reagentami glikolizy mogą być związkami alifatycznymi lub oligomerolami zawierającymi co najmniej dwie grupy hydroksylowe. Najczęściej stosowane są glikole: etylenowy (C=2), propylenowy (C=3), butylenowy (C=4), dietylenowy (C=4). Rodzaj użytego glikolu wpływa na czas i temperaturę glikolizy, zaś w celu zwiększenia szybkości przebiegu stosuje się katalizatory w postaci soli i wodorotlenków metali, związków metaloorganicznych lub amin. Reakcje glikolizy zazwyczaj prowadzi się w nadmiarze ilości glikolu w stosunku do polimeru. W literaturze bardzo dobrze opisano glikolizę odpadów PET i PU. Glikoliza PET to transestryfikacja między grupami estrowymi PET i diolem (głównie EG) w celu uzyskania monomeru, tereftalanu bis(2-hydroksyetylu)(BHET) [44] (rysunek 4). W przypadku glikolizy PU rozkład prowadzi się przez rozrywanie wiązań uretanowych i mocznikowych, a także grup allofanianowych i biuretowych.

Otrzymany półprodukt może zawierać mieszaninę związków głównie polioliu z recyklingu, związku oligomerowego podobnego do polioliu, a także produktów ubocznych, takich jak karbaminiany i diaminy o małej masie cząsteczkowej (rysunek 5) [45, 46]. Glikoliza alifatycznych poliamidów powinna prowadzić do otrzymania diamin [47]. Bardzo często produkt z glikolizy jest wykorzystywany do produkcji oryginalnego polimeru, nowego materiału lub przydanych związków chemicznych [48-50].



Rysunek 5. Glikoliza PU  
 Figure 5. Glycolysis of PU

Podczas alkoholizy jako reagent stosuje się alkohol, najczęściej stosowany jest metanol, ale także etanol lub butanol. Reakcja przeprowadzana jest pod podwyższonym ciśnieniem i w zakresie temperaturowym 180–280°C. Oprócz głównego monomeru, można odzyskiwać substraty użyte do reakcji np. poprzez destylację metanolu (który może być ponownie zastosowany do tego samego celu). Często reakcje alkoholizy prowadzone są w warunkach nadkrytycznych lub w obecności dużych ilości stężonych kwasów lub zasad jako katalizatorów. Pozwala to na osiągnięcie wysokich wydajności w krótkim czasie [51]. W wyniku reakcji PET z metanolem otrzymywany jest tereftalan dimetylu (DMT) i glikol etylenowy. W przypadku PC, metanol często mieszany jest z innym rozpuszczalnikiem np. toluenem, co pozwala na skrócenie czasu reakcji. Metanoliza PC prowadzi do uzyskania monomeru, a mianowicie bisfenolu A (BPA) i węglanu dimetylu (DMC) (rysunek 6) [52].



Rysunek 6. Metanoliza PC  
 Figure 6. Methanolysis of PC

Aminoliza to metoda opierająca się na reakcji polimeru z grupą aminową pochodzącą od wybranej aminy, najczęściej I-rzędowej, dwufunkcyjnej. w przypadku aminolizy reagentami są: dietanoloamina, monoetanoloamina, monohydrat hydrazyny, 1-amino-2-propanol. Reakcję aminolizy prowadzi się w temperaturze 170-300°C, przy podwyższonym ciśnieniu (nawet do 2 MPa). Grupy aminowe są bardzo reaktywne, w związku z tym reakcja może zachodzić w niższych temperaturach. Jest to metoda często stosowana w reakcjach de-

kompozycji PET, ale także PU, PC (w warunkach nadkrytycznych) [4]. w przypadku PU produktami aminolizy są aromatyczne związki, polioliol, różnej rzędowości aminy [47]. Bis(2-hydroksyloetylo)tereftalamid (BHETA) jest głównym produktem przy stosowaniu etanoloaminy w aminolizie PETu (rysunek 4). BHETA ma potencjał aplikacyjny w produkcji nowoczesnych PU, nienasyconych żywic poliestrowych, syntezy bisoksazoliny oraz niejonowych surfaktantów polimerowych.

W tabeli 2 zestawiono wybrane procesy solwolizy PET, PU, PC i PA. Najbardziej odpowiednim procesem rozkładu PU i PET jest glikoliza, ponieważ reakcja pozwala na wysokie wydajności i nie wymaga trudnych warunków reakcji takich jak hydroliza. Skutecznym sposobem rozkładu PC jest metanoliza.

Tabela 2. Krótki przegląd metod recyklingu chemicznego PET, PU, PC, PA  
Table 2. Short overview of chemical recycling methods of: PET, PU, PC, PA

Polimer	Reagent/ Katalizator	Warunki	Produkt	Wydajność	Lit.
PET	Woda/ NaOH (5-15% wag.)	T: 50-80°C	Na <sub>2</sub> TPA, EG	Do 95%	[53]
PET	EG/ Octan cynku, ABCO	T: 180°C	BHET, EG	96%	[54]
PET	AEEA/ Octan cynku	PET/AEEA= 1/2 ; 1/3; 1/4 T: 180°C Azot	Oligomer PET	53%	[49]
PU	DEG/ Oktanian cyny (1,3% wag.)	DEG/PU= 1,5/1; T: 190°C	Poliol polieterowy	70%	[55]
PU/PIR	EG/ DBDTL	PU/gliceryna=3/1 T: 220°C	Oligomer, polioliol, karbaminiany	70%	[15]
PU	Dietylenotriamina/ NaOH	T: 180°C Azot	MDA, oligomery uretanowe	-	[56]
PC	Metanol, THF/ NaOH	T: 30°C; Ultradźwięki	DMC, BPA	Do 100%	[57]
PC	N-heksyloamina, Anizol /-	T: 75-85°C, Azot	karbaminiany, BPA	50%	[43]
PA 6.6	TETA, EG/ Wodorofosforan diamonu (2% wag.)	PA/EG/TETA= 1/1/1; 1/2/2 T: 190°C, p:atm.	związki z grupami OH i NH o masie cząsteczkowej (90–250 g/mol)	-	[47]
PA 6	Woda/ HCl	HCl/amid=1,25/1 ; 2,5/1 T: 200°C Mikrofała	HMDA, kwas adypinowy	88-90%	[58]

Część z omówionych procesów jest adaptowana przez firmy i dalej rozwijana w celu uzyskiwania wysokich wydajności przy jednoczesnym niskim zużyciu reagentów i energii oraz by uzyskać jak najczystszy wyjściowy monomer, nadający się do sprzedaży. Najbardziej popularnym tworzywem poddawany depolimeryzacji chemicznej jest PET oraz PU.

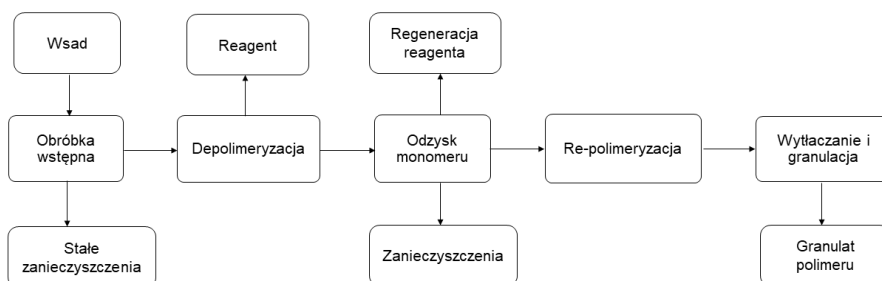
W tabeli 3 zestawiono przegląd instalacji pilotowych i przemysłowych recyklingu chemicznego. Głównymi przyczynami ograniczonej ilości zakładów operacyjnych są: obecność zanieczyszczeń w zbieranych odpadach (papier, klej); wysokie koszty procesu; brak stałej jakości i ilości surowca (np. różnorodność substratów do produkcji PU). Jednakże, sytuacja ta powinna ulec zmianie ze względu na coraz częstsze wymogi stosowania produktów z recyklingu w celu wpassowania się do założeń gospodarki o obiegu zamkniętym.

Tabela 3. Przegląd instalacji pilotowych i przemysłowych recyklingu chemicznego PET, PU, PA  
Table 3. Overview of pilot and industrial installations for chemical recycling of PET, PU, PA

Firma, kraj	Typ odpadu	Technologia	Monomer	Zdolność przetwarzania	Lit.
Gr3n, Szwajcaria	Butelki, tkaniny, włókna PET	Zasadowa hydroliza przy użyciu mikrofal	TPA	60 kg/ h	[59]
Ioniqa Technologies, Holandia	Butelki, opakowania, włókna PET	Glikoliza przy użyciu ILS i magnetycznych katalizatorów	BHET	10 000 ton/ rok	[60]
PerPETual, Wielka Brytania	Butelki PET	Glikoliza	Oligomery o niskiej $M_n$	2 mln butelek/ dzień	[61]
Carbios, Francja	Butelki, opakowania, włókna, tkaniny PET	Hydroliza enzymatyczna za pomocą <i>PET-depolymerase</i>	TPA	-	[62]
Garbo, Włochy	Butelki, opakowania, włókna, tkaniny PET	Glikoliza	BHET	1000 ton/ rok	[63]
Rampf, Niemcy	PU, PET, PA, PHB	Glikoliza, aminoliza, acydoliza	poliol RECYPOL®	-	[64]
Repsol, Hiszpania	Elastyczne pianki PU materacowe	Na bazie RAMF Eco Solutions	Poliol	2000 ton metrycznych/ rok	[65]
H&S Anlagentechnik, Niemcy	Elastyczne i sztywne pianki PU	Acydoliza (mieszanina polioliu i kwasów karboksylowych)	poliol	-	[66]
Covestro, Niemcy	Elastyczna pianka PU ze zużytych materacy	Depolimeryzacja	Poliol, izocyjanian	-	[67]
Aquafil, Włochy	Włókna PA 6 z dywanów	Depolimeryzacja	Kaprolaktam, włókna Econyl®	15 000 ton/ rok	[68]

Typowy proces depolimeryzacji chemicznej powinien składać się z następujących etapów (Rysunek 7):

1. Obróbka wstępna w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń i materiału organicznego;
2. Depolimeryzacja w celu zerwania wiązań polimerowych i wytworzenia monomerów, zazwyczaj przy użyciu środka (np. katalizatora, reagenta) promującego reakcję;
3. Odzyskiwanie monomerów, w celu oddzielenia monomerów od wszelkich nieprzereagowanych i obojętnych materiałów. Ewentualna regeneracja reagenta;
4. Repolimeryzacja w celu otrzymania polimeru z odzyskanych monomerów;
5. Ekstruzja i granulacja w celu stworzenia nowych produktów polimerowych.



Rysunek 7. Schemat etapów depolimeryzacji chemicznej  
Figure 7. Scheme of chemical depolymerization steps

### 2.3. RECYKLING CHEMICZNY DUROPLASTÓW, ELASTOMERÓW i MIESZANIN POLIMEROWYCH

Większość prac badawczych dotyczy rozwijania metod recyklingu chemicznego polimerów (winyłowych, kondensacyjnych) omówionych w poprzednich punktach. Jest to związane przede wszystkim z ich popularnością, czyli również ilością wytwarzanych odpadów z nich, ale też relatywnie łatwymi metodami ich depolimeryzacji. Jednakże tworzywa sztuczne to nie tylko czyste polimery termoplastyczne, ale także gumy, tworzywa termoutwardzalne i mieszaniny polimerowe. Bardzo często nie zostają one uwzględniane ze względu na trudność ich utylizacji. Popularnym sposobem ich zagospodarowania jest ich rozdrobnienie i użycie jako napełniacza, bądź kompozytów mieszanych z drewnem.

#### 2.3.1. Recykling chemiczny duroplastów i elastomerów

Materiały polimerowe, takie jak żywice i pianki poliuretanowe, są klasyfikowane jako materiały termoutwardzalne i wraz z syntetyczną gumą

stanowią około 20% wytwarzanych materiałów polimerowych. Ich trójwymiarowa usieciowana struktura jest preferowana w zastosowaniach wymagających wysokiej odporności na obciążenia, ciepło lub degradację. Jednak ta cecha utrudnia ich recykling w prostych cyklach ogrzewania [69]. Możliwości recyklingu chemicznego PU zostały omówione we wcześniejszym punkcie.

Najbardziej popularne żywice to nienasycone żywice poliestrowe, epoksydowe, winyloestrowe oraz metakrylowe. Zazwyczaj są stosowane jako powłoki, materiały kompozytowe wzmocnione włóknem, obudowy, profile lub laminaty, często do zastosowań w przemyśle konstrukcyjnym. Recykling chemiczny żywicy zwykle opiera się na reakcjach solwolizy, przy zastosowaniu np. cieczy jonowych, podwyższonych temperatur, a także może odbywać się za pomocą reakcji gazyfikacji lub uwodornienia. Zastosowanie metanolu w warunkach nadkrytycznych, w temperaturze powyżej 350-420°C, umożliwiło konwersję żywicy fenolowej do 94%, a produkty rozkładu to fenol oraz jego metylowane pochodne [70]. Omawiana wcześniej, hydroliza z użyciem katalizatorów zasadowych (NaOH lub KOH) pozwala na dekompozycję poliestrowej żywicy wzmocnionej włóknami i odzyskanie kopolimeru styren-kwas fumarowy, z wydajnością nawet do 99% [71]. W innej pracy zastosowano wodę w stanie nadkrytycznym do gazyfikacji żywicy mocznikowo-formaldehydowych. W temperaturze 700°C możliwe było uzyskanie nawet 70% frakcji wodorowej w produkcie [72].

Prawie 70% kauczuków naturalnych i syntetycznych wykorzystuje się do produkcji opon. Według raportu Światowej Rady Biznesu na Rzecz Zrównoważonego Rozwoju (World Business Council for Sustainable Development) z 2018 r., 31% z ponad 25 milionów ton zużytych opon jest składowana, zaś reszta jest odzyskiwana [73]. Aby poprawić właściwości gumy, dodawana jest siarka w wysokich temperaturach, co pozwala na utworzenie się wiązań między siarką, a nienasyconymi łańcuchami polimerowymi gumy. Jest to wulkanizacja. Główne metody zagospodarowania gumy to procesy: termo-mechaniczne (zastosowanie wysokiej temperatury ok. 200°C oraz sił ścinających); mechano-chemiczne (siły ścinające, podwyższona temperatura oraz substancje chemiczne jak olej, chlorek cynku, mielenie); mikrofalowe (rozbijanie wiązań przy określonej częstotliwości i poziomie energii) i ultrasoniczne (wytworzenie naprężeń rozciągających i ścisających). Wymienione metody opierają się na wstępnym przetworzeniu gumy, tak by dostarczyć wystarczającą ilość energii do rozerwania wiązań węgiel-siarka i siarka-siarka [74, 75].

Przemysłowo najczęściej stosowane są procesy termo-mechaniczne i mechano-chemiczne do odzyskiwania gum. Do regeneracji gumy stosuje się różne związki organiczne i nieorganiczne (związki siarczkowe, merkaptany). Stosowanie disiarczków i merkaptanów w warunkach podwyższonej temperatury pozwala na powstanie rodnikowych form, które będą dalej prowadzić do dewulkanizacji gum

[74]. Piroliza gum może być uznawana za proces recyklingu chemicznego ze względu na rozkład chemiczny do podstawowych związków. Głównymi produktami pirolizy opon w 700°C są: gaz (20%, głównie metan, etan, propen), olej (36%) bogaty w związki aromatyczne (BTX) i sadza (30%). Odzyskano też ok. 2-4% wag. izobutenu, a zawartość izoprenu osiągnęła 22% wag. w wyniku pirolizy kauczuku naturalnego [76]. W celu odzysku kauczuku, stosowane są również rozpuszczalniki (alkohole, ketony), ciecze nadkrytyczne (woda, etanol, toluen) bądź ciecze jonowe (sole fosfoniowe, imidazolowe). Etanol w stanie nadkrytycznym wraz z disiarczkiem difenylu pozwoliły na dewulkanizację gumy z kauczuku naturalnego i butadienowego w temperaturze 270°C oraz odzysk znacznej ilości frakcji żolowej i jednoczesny spadek gęstości usieciowania [77].

### 2.3.1. Recykling mieszanin polimerowych

Mieszaniny polimerowe to materiały otrzymane ze zmieszania co najmniej dwóch typów polimerów, gdy ilość drugiego składnika wynosi >2%. Otrzymywane są w celu opracowania nowych materiałów o właściwościach dostosowanych do indywidualnych potrzeb producentów, odmiennych od właściwości wyjściowych polimerów, wykonywane w celu poprawy parametrów przetwórczych, własności fizycznych i/lub chemicznych, albo redukcji kosztów surowcowych. Zwykle recykling mieszanin polimerowych opiera się na recyklingu mechanicznym, celem poprawy ich morfologii, za pomocą mieszania oraz ponownej kompatybilizacji [8].

Jedną z metod recyklingu mieszanin polimerowych może być selektywne rozpuszczenie w rozpuszczalniku, tak by jedna faza została nieruszona i mogła zostać dalej poddana recyklingowi mechanicznemu. Tsuneizumi zaproponował recykling mieszaniny PLLA/PE, która najpierw była rozpuszczona w toluenie w 100°C przez 1h a następnie PLLA było dalej poddane depolimeryzacji za pomocą montmorylonitu i enzymu lipazy. Po zakończeniu reakcji otrzymano oligomer kwasu mlekowego o masie molowej  $M_n=200-300$  g/mol [78]. Aby proponowana metoda była ekonomiczna oraz odpowiedzialna środowiskowo, powinno stosować się obieg zamknięty i regenerację rozpuszczalnika. Solwoliza może być ciekawym kierunkiem recyklingu mieszanin polimerowych, jeśli te mieszaniny są z otrzymane z polimerów polarnych. Mieszanina PET i PLA została poddana alkoholizacji przy użyciu metanolu i octanu cynku jako czynnika oraz katalizatora. w wyniku reakcji otrzymano 65% mleczan metylu, zaś nieprzereagowany PET został odfiltrowany. Wykorzystując reaktywność różnych polimerów na alkoholizację przy zastosowaniu różnych alkoholi, możliwa jest selektywna separacja, która pozwala by jeden polimer został zdepolimeryzowany w celu otrzymania monomerów [79].



## UWAGI KOŃCOWE

Technologie recyklingu tworzyw sztucznych wpisują się w model gospodarki o obiegu zamkniętym. Ten model umożliwia ponowne wykorzystanie każdego materiału wraz z wprowadzeniem strategii przemysłowych, takich jak zapobieganie powstawaniu odpadów, efektywne gospodarowanie zasobami oraz wykorzystanie zrównoważonych materiałów i technologii. Recykling chemiczny jest komplementarny dla recyklingu mechanicznego, ponieważ umożliwia przetwarzanie odpadów, które nie mogą być przetwarzane prostymi technologiami lub zostałyby składowane lub spalane. Z surowców otrzymanych w procesach recyklingu chemicznego można otrzymać w tradycyjnych instalacjach polimery o identycznej jakości jak te wytwarzane z monomerów otrzymywanych z ropy lub gazu, także do kontaktu z żywnością, co stanowi ważny krok w kierunku zamknięcia obiegu opakowań. Jednocześnie pozwala to na poszanowanie zasobów naturalnych.

## PODZIĘKOWANIA

Autorka dziękuje za wsparcie finansowe w ramach grantu SONATINA finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (numer umowy: UMO 2021/40/C/ST4/00096).

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Plastics Europe, "Plastics-the Facts 2021 An analysis of European plastics production, demand and waste data." 2021.
- [2] European Parliament and Council of the European Union, Directive 2008/98/EC, 2008, **L 312**, 1.
- [3] M. Okan, H.M. Aydin, M. Barsbay, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2021, **94**, 8.
- [4] J. Datta, P. Kopczyńska, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2016, **46**, 905.
- [5] N. Mohanan, Z. Montazer, P.K. Sharma, D.B. Levin, *Front. Microbiol.*, 2020, **11**, 580709.
- [6] Z.O.G. Schyns, M. P. Shaver, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, **42**, 2000415.
- [7] K. Ragaert, L. Delva, K. van Geem, *Waste Manage.*, 2017, **69**, 24.
- [8] A. Dorigato, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2021, **4**, 53.
- [9] I. Stachurek, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 2012, **1**, 71.
- [10] Pat. USA 3941066, 1976.
- [11] Pat. USA 3117940, 1964.
- [12] Pat. USA 3345352, 1967.
- [13] Pat. USA 3901951, 1975.
- [14] Pat. USA 2 998 395, 1961.
- [15] P. Jutrzenka Trzebiatowska, H. Beneš, J. Datta, *React. Funct. Polym.*, 2019, **139**, 25.
- [16] E.V. Antonakou, D.S. Achilias, *Waste and Biomass Valorization*, 2013, **4**, 9.

- [17] I. Vollmer, M. Jenks, M. Roelands, R. White, T. van Hatmelen, P. de Wild, G. van der Laan, F. Meirer, J. Keurentjes, B. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 15402.
- [18] D.S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokononimos, A.A. Lappas, E.V. Antonakou, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **149**, 536.
- [19] G. Grause, A. Buekens, Y. Sakata, A. Okuwaki, T. Yoshioka, *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 2011, **13**, 265.
- [20] D. Hariadi, S. M. Saleh, R. Anwar Yamin, S. Aprilia, *Therm. Sci. Eng. Prog.*, 2021, **23**, 100872.
- [21] Y. Peng, Y. Wang, L. Ke, L. Dai, Q. Wu, K. Cobb, Y. Zeng, R. Zou, Y. Liu, R. Ruan, *Energy Convers. Manage.*, 2022, **254**, 115243.
- [22] L.S. Diaz-Silvarrey, K. Zhang, A.N. Phan, *Green Chem.*, 2018, **20**, 1813.
- [23] J. Huang, A. Veksha, W. P. Chan, A. Giannis, G. Lisak, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, 2022, **54**, 111866.
- [24] A.K. Błędzki, *Recykling materiałów polimerowych*, WNT, Warszawa, 1997.
- [25] D.S. Achilias, L. Andriotis, I.A. Koutsidis, D.A. Louka, N.P. Nianias, P. Sifaka, I. Tsagkalias, G. Tsintzou, *Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA)*, InTech Open, Londyn, 2012.
- [26] C. Muhammad, J. A. Onwudili, P. T. Williams, *Energy Fuels*, 2015, **29**, 2601.
- [27] M. Solis, S. Silveira, *Waste Manage.*, 2020, **105**, 128.
- [28] G. Gałko, M. Rejda, D. Tercki, M. Bogacka, M. Sajdak, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2021, **154**, 105017.
- [29] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis, T. Mekonnen, *Sustainable Mater. Technol.*, 2020, **25**, e00188.
- [30] F. Keller, R.L. Voss, R.P. Lee, B. Meyer, *Resour. Conserv. Recycl.*, 2020, **179**, 106106.
- [31] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Waste Manage.*, 2009, **29**, 2625.
- [32] <https://www.regenyxl.com/>, dostęp 07.02.2022
- [33] <https://www.encia.com/>, dostęp 07.02.2022
- [34] <https://enerkem.com/>, dostęp 07.02.2022
- [35] S. Thiyagarajan, E. Maaskant-Reilink, T.A. Ewing, M.K. Julsing, J. van Haveren, *RSC Adv.*, 2022, **12**, 947.
- [36] J.C. Worch, A.P. Dove, *ACS Macro Lett.*, 2020, **9**, 1494.
- [37] H. Beneš, R. Černá, A. Ďuračková, aP. Látalová, *J. Polym. Environ.*, 2012, **20**, 175.
- [38] X. Song, H. Wang, X. Zheng, F. Liu, S. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, **131**, 40817.
- [39] S. Liu, L. Zhou, L. Li, S. Yu, F. Liu, C. Xie, Z. Song, *J. Polym. Res.*, 2013, **20**, 310.
- [40] Z. Guo, K. Lindqvist, H. de la Motte, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 6.
- [41] S.R. Shukla, V. Palekar, N. Pingale, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **110**, 501.
- [42] Q. Suo, J. Zi, Z. Bai, S. Qi, *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 240.
- [43] C.H. Wu, L.Y. Chen, R.J. Jeng, S.A. Dai, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, **6**, 8964.
- [44] E. Barnard, J.J. Rubio Arias, W. Thielemans, *Green Chem.*, 2021, **23**, 3765.
- [45] D. Simón, A.M. Borreguero, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, *Waste Manage.*, 2018, **76**, 147.
- [46] J. Datta, M. Rohn, *Polimery*, 2007, **52**, 579.
- [47] J. Datta, K. Błażek, M. Włoch, R. Bukowski, *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 4415.
- [48] P.J. Trzebiatowska, I. Deuter, J. Datta, *React. Funct. Polym.*, 2017, **119**, 20.
- [49] V. Jamdar, M. Kathalewar, A. Sabnis, *J. Polym. Environ.*, 2018, **26**, 2601.
- [50] J. Sadowska-Paciorek, B. Czupryński, J. Liszkowska, 2016, **48**, 340.
- [51] R. Piñero, J. García, M.J. Cocero, *Green Chem.*, 2005, **7**, 380.
- [52] E.V. Antonakou, D.S. Achilias, *Waste and Biomass Valori.*, 2013, **4**, 9.
- [53] S. Ügdüler, K. Van Geem, R. Denolf, M. Roosen, N. Mys, K. Ragaert, S. De Meester, *Green Chem.*, 2020, **22**, 5376.

- [54] K.R. Delle Chiaie, F.R. McMahon, E.J. Williams, M.J. Price, A.P. Dove, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 1450.
- [55] D. Simón, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, A.M. Borreguero, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, **133**, 119.
- [56] S. Chuayjuljit, C. Norakankorn, V. Pimpan, *J. Met. Mater. Miner.*, 2002, **12**, 19.
- [57] C.S. Bhogle, A.B. Pandit, *Ultrason. Sonochem.*, 2019, **58**, 104667.
- [58] U. Češarek, D. Pahovnik, E. Žagar, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 16274.
- [59] <https://gr3n-recycling.com/>, dostęp 07.02.2022
- [60] <https://ioniqa.com/>, dostęp 07.02.2022
- [61] <https://www.perpetual-global.com/>, dostęp 07.02.2022
- [62] <https://www.carbios.com/en/>, dostęp 07.02.2022
- [63] <https://garbo.it/en/chempet/>, dostęp 07.02.2022
- [64] <https://www.rampf-group.com>, dostęp 07.02.2022
- [65] <https://www.repsol.com/en/products-and-services/chemicals/news/repsol-construira-puertollano-primera-planta-reciclado-poliuretano-espana0/index.cshhtml>, dostęp 07.02.2022
- [66] <https://www.hs-anlagentechnik.de/de/recyclingreaktoren-fuer-pu-reststoffe.html>, dostęp 07.02.2022
- [67] <https://www.covestro.com/press/closing-the-loop-for-polyurethane-mattresses-public>, dostęp 07.02.2022
- [68] <https://www.aquafil.com/sustainability/econyl/>, dostęp 07.02.2022
- [69] M. Kazemi, S. Faisal Kabir, E.H. Fini, *Res. Conserv. Recycl.*, 2021, **174**, 105776.
- [70] J.I. Ozaki, S.K.I. Djaja, A. Oya, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 245.
- [71] T. Nakagawa, M. Goto, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, **115**, 16.
- [72] W. Wang, B. Bai, W. Wei, C. Cao, H. Jin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**, 35121.
- [73] World Business Council for Sustainable Development, *Global ELT Management – a global state of knowledge on collection rates, recovery routes, and management methods*, 2018.
- [74] L. Bockstal, T. Berchem, Q. Schmetz, A. Richel, *J. Cleaner Prod.*, 2019, **236**, 117574.
- [75] X. Colom, A. Faliq, K. Formela, J. Canavate, *Polym. Test.*, 2016, **52**, 200.
- [76] W. Kaminsky, C. Mennerich, Z. Zhang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, **85**, 334.
- [77] X. Li, X. Q. Deng, C. Dong, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2018, **29**, 2169.
- [78] Y. Tsuneizumi, M. Kuwahara, K. Okamoto, S. Matsumura, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1387.
- [79] A. Carné Sánchez, S.R. Collinson, *Eur. Polym. J.*, 2011, **47**, 1970.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 lutego 2022 r.



# POLIMERY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU I ICH OTRZYMYWANIE

## SHAPE-MEMORY POLYMERS AND THEIR PREPARATION

**Kewin Andrzejewski<sup>1</sup>, Wiktor Czyżów<sup>1</sup>,  
Dagmara Jacewicz<sup>2</sup>, Joanna Drzeżdżon<sup>2,\*</sup>**

<sup>1</sup>*Koło Naukowe Biznesu Chemicznego, Wydział Chemii Uniwersytetu  
Gdańskiego, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

<sup>2</sup>*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Technologii Środowiska,  
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

*\*e-mail: joanna.drzezdzon@ug.edu.pl*

---

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Polimery z pamięcią kształtu - wstęp
2. Otrzymywanie polimerów z pamięcią kształtu
  - 2.1. Polimeryzacja węgla propylenu
  - 2.2. Polimeryzacja grup izocyjankowych
3. Właściwości fizykochemiczne SMP
  - 3.1. Różne formy SMP
  - 3.2. Powierzchnie SMP
  - 3.3. Hydrożele z pamięcią kształtu
  - 3.4. Mikrocząsteczki z pamięcią kształtu
4. Efekt pamięci kształtu
  - 4.1. Ogólna koncepcja polimerów z pamięcią kształtu
  - 4.2. Termiczne indukowanie efektu pamięci kształtu
  - 4.3. Indukowanie efektu pamięci kształtu światłem
5. Zastosowanie polimerów z pamięcią kształtu
  - 5.1. Zastosowanie przemysłowe polimerów z pamięcią kształtu
  - 5.2. Zastosowanie biomedyczne polimerów z pamięcią kształtu

Piśmiennictwo cytowane

---

**Kewin Andrzejewski** – rozpoczął studia w 2020 roku na Uniwersytecie Gdańskim na kierunku Biznes Chemiczny. Pełni funkcję prezesa Koła Naukowego Biznesu Chemicznego, w ramach którego poszerza swoją wiedzę i zdobywa nowe doświadczenia. Jego zainteresowania naukowe obejmują chemię nieorganiczną, polimery oraz właściwości metali z bloku F.



<https://orcid.org/0000-0002-4789-9311>

**Wiktor Czyżów** – student Biznesu Chemicznego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego od 2020 roku. Wiceprezes Koła Naukowego Biznesu Chemicznego. Absolwent Matury Międzynarodowej (IB) III Liceum Ogólnokształcącego im. Marynarki Wojennej RP w Gdyni. Jego głównym zainteresowaniem jest chemia materiałów, nanomateriały, szeroko pojęte wyświetlacze (w szczególności technologia e-papieru) oraz fizyka cząstek elementarnych.



<https://orcid.org/0000-0002-9156-3380>

**Dr Joanna Drzeżdżon** – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi, antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Opiekun Koła Naukowego Biznesu Chemicznego funkcjonującego na Wydziale Chemii UG.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

**Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof.** UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenku azotu(IV) i tlenku węgla(IV) w materiale biologicznym. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 96 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

---

**ABSTRACT**

SMP (shape-memory polymers) is an innovative class of programmable materials responsive to various stimuli. They are attracting increasing attention regarding possible new inventions, industrial use, and overall polymer research. After a brief introduction, this article examines the conventional shape-memory effect, methods of fabrication of shape memory polymers, and molecular and structural requirements for SMP to function. The shape memory behavior of such polymers is thoroughly presented, with the focus being on the thermo- and photo-induced SME. The uses in biomedical and industrial areas are also discussed.

Keywords: polymers, synthesis, catalysts, green chemistry

Słowa kluczowe: polimery, synteza, katalizatory, zielona chemia

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

BSMP	– Biodegradowalne polimery z pamięcią kształtu
CRF	– Współczynnik charakteryzujący w sposób ilościowy rozdział substancji chemicznych w chromatografii
DTN	– Ditionit
PLLA	– Poliaktyd
SCP	– Materiały polimerowe posiadające umiejętność zmiany kształtu
SMA	– Stopy z pamięcią kształtu
SME	– Efekt pamięci kształtu
SMP	– Polimery z pamięcią kształtu
LASMP	– Polimery z pamięcią kształtu aktywowane światłem
CA	– Kwasu cynamonowy
CAA	– Kwas cynamylidenoctowy
$T_m$	– Temperatura topnienia
$T_g$	– Temperatura przejścia szklistego
$T_{trans}$	– Temperatura przejścia
$T_{perm}$	– Temperatura trwałego kształtu
$T_{sw,app}$	– Widoczna temperatura przemiany
$V_r$	– Tempo odzysku kształtu
$\epsilon_{rec}$	– Możliwe do odzyskania napięcie
$\sigma_{rec}$	– Napięcie odzysku
$R_f$	– Stosunek stabilności kształtu
$R_r$	– Stosunek odzysku kształtu



## WPROWADZENIE

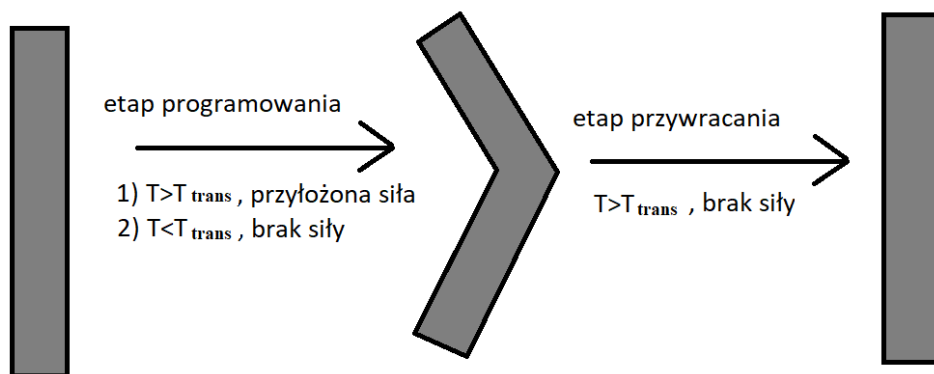
Inteligentne polimery z pamięcią kształtu to innowacyjne związki chemiczne, które posiadają zdolność odzyskiwania kształtu w wyniku działania odpowiednich bodźców np. temperatury, pH i światła. Polimery z pamięcią kształtu cieszą się coraz większym zainteresowaniem ze względu na ich znaczenie naukowe i technologiczne. Znajdują one zastosowania w przemyśle, medycynie oraz inżynierii tkankowej, ponieważ stanowią dobry zamiennik materiałów metalicznych ze względu na swoją elastyczność, biokompatybilność oraz szeroki zakres modyfikacji.

### 1. POLIMERY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU – WSTĘP

Pamięć kształtu oraz aktywna jego zmiana wobec czynników środowiskowych to właściwość, którą wykorzystuje wiele organizmów żywych w celu zapewnienia sobie możliwie największych szans na przetrwanie [1]. Wśród wielu przykładów możemy wyróżnić te najbardziej znane: mątwy (*Sepiida*) zmieniające właściwości swoich warstw skóry, tym samym zmieniając swój kolor, muchołówki amerykańskie (*Dionaea muscipula*) zamykające swoje liście w celu więzienia owadów, a także fototaksję wśród roślin, czyli obrót łodygi w kierunku słońca, aby zmaksymalizować ilość światła padającego na kwiaty. Podobnie jak w wypadku innych fascynujących właściwości flory i fauny, naukowcy próbują imitować takie zachowania w warunkach laboratoryjnych.

Głównym zainteresowaniem badaczy stały się polimery. Pierwotnie cenione za stabilność strukturalną, jak się okazuje, mogą zostać zaprojektowane w sposób udający wspomnianą wcześniej inteligencję biologiczną. Materiały polimerowe posiadające umiejętność zmiany kształtu nazywamy SCP (*shape-change polymers*). Cechują się one zmianą właściwości makroskopowych pod wpływem bodźców zewnętrznych - głównie temperatury. Istnieją jednak polimery czułe na promieniowanie UV, przyłożone napięcie, a także obecność wody. Zmiana kształtu następuje pomiędzy dwoma ściśle określonymi kształtami, bez możliwości „zaprogramowania” zmian po wyprodukowaniu tego rodzaju polimeru.

Podgrupą SCP są polimery z pamięcią kształtu SMP (*shape-memory polymers*). Zasadniczą różnicą pomiędzy SCP i SMP jest możliwość ich zaprogramowania. Wszystkie kształty SPC zostają ściśle określone w trakcie produkcji, natomiast Polimery z pamięcią kształtu posiadają dwa różne stany: stały - nadany podczas produkcji - oraz tymczasowy - nadany w tak zwanej fazie programowania. Stan tymczasowy może być różny w każdym cyklu zmiany kształtu. Materiały należące do SMP zapamiętują więc kształt i w zależności od panujących warunków odpowiednio go zmieniają. Poniżej znajduje się schematyczny rysunek przedstawiający działanie SMP (Rys. 1).



Rysunek 1. Schemat działania polimerów z pamięcią kształtu  
 Figure 1. Functional diagram of shape memory polymers

Jednakże materiały cechujące się pamięcią kształtu nie należą tylko i wyłącznie do polimerów - drugą wiodącą grupą takich materiałów są stopy z pamięcią kształtu (w skrócie SMA – *shape-memory alloys*). Stopy są znane i wykorzystywane zdecydowanie dłużej niż SMP, górując nad nimi pod względem wytrzymałości mechanicznej. Mają one natomiast dużo bardziej ograniczone zastosowania z powodu większej sztywności - odwracalna zmiana kształtu następuje w zakresie kilku procent. Dla porównania, powszechne są polimery o odwracalnej zmianie kształtu wynoszącej kilkaset procent. Wadą SMA są również wyższe koszty produkcji. Do najważniejszych przedstawicieli tej grupy materiałów należą stopy glinu, miedzi i niklu oraz stopy niklowo-tytanowe. Zarówno SMP jak i SMA mają swoje określone zastosowania, w zależności od wymaganych właściwości lepko-sprężystych, mechanicznych oraz optycznych. Porównanie właściwości SMA i SMP znajduje się w Tabeli 1.

Chronologicznie pierwsze publikacje na temat polimerów z pamięcią kształtu datuje się na 1941 r., kiedy to L. B. Vernon wspomniał o pamięci kształtu w polimerach w swoim patencie [2]. Badanym przez niego materiałem była żywica estru kwasu metakrylowego, która po podgrzaniu wraca do swojego pierwotnego kształtu. Pomimo dość wczesnego odkrycia tych właściwości, dalszy rozwój badań nad SMP nie miał miejsca aż do lat 60 XX wieku, kiedy to zaczęto wykorzystywać polietylen połączony krzyżowo wiązaniami kowalencyjnymi w foliach i rurkach termokurczliwych [3]. Znaczny wzrost zainteresowania SMP wśród badaczy widać jednak dopiero po roku 1990, kiedy to liczba publikacji na temat polimerów z pamięcią kształtu praktycznie potroiła się. Obecnie powstaje około 100 publikacji na temat SMP rocznie.

Tabela 1. Porównanie właściwości SMA i SMP  
Table 1. Comparison of the properties of SMA and SMP

	Polimery z pamięcią kształtu	Stopy z pamięcią kształtu
Gęstość (g cm)	0,9 – 1,1	6 - 8
Stopień deformacji (%)	do 800	poniżej 8
Naprężenia podczas przywracania kształtu (MPa)	1 - 3	150 - 300
Napięcie potrzebne do deformacji (MPa)	1 - 3	50 - 200
Szybkość przemiany	od 1 s do kilku minut	poniżej 1 s
Temperatury krytyczne (°C)	-10 - 100	-10 - 100
Przewodnictwo cieplne W/m·K	0,15 – 0,30	18
Warunki przetwarzania	poniżej 200°	powyżej 1000 i duże ciśnienie
Koszt	poniżej 80zł za kilogram	około 1000zł za kilogram
Biokompatybilność i biodegradowalność	mogą być biodegradowalne i/lub biokompatybilne	nie biodegradowalne, mogą być biokompatybilne (np. Nitinol)

Pomimo zasadniczych różnic w mechanizmie działania, każdy polimer z pamięcią kształtu pracuje według tych samych założeń. Wyróżniamy dwa kształty, między którymi następuje przemiana – stały i tymczasowy. Kształt stały określony jest przez sieć punktów, które cechują się względnie stałym położeniem, natomiast kształt tymczasowy jest zależny od segmentów polimeru będących w stanie „zamrozić” swoją pozycję. Określony bodziec, zależny od konkretnego polimeru - najczęściej jest to konkretny próg temperatury- przywraca mobilność segmentom zmiennym. Po przyłożeniu siły do materiału następuje odkształcenie, które jest następnie zatrzymane poprzez odjęcie bodźca, na przykład obniżenie temperatury. Ten proces nazywa się fazą programowania. Po odjęciu siły odkształcona forma zostaje zachowana aż do ponownego pojawienia się bodźca, kiedy to materiał wraca do kształtu stałego. Zmiana kształtu zawsze przebiega od kształtu tymczasowego do kształtu stałego.

W celu dokonania dalszej charakterystyki SMP należy zastosować systematyczny podział tych materiałów. Najczęściej rozdziela się je według mechanizmu uwalniającego unieruchomione segmenty mobilne. Tym sposobem

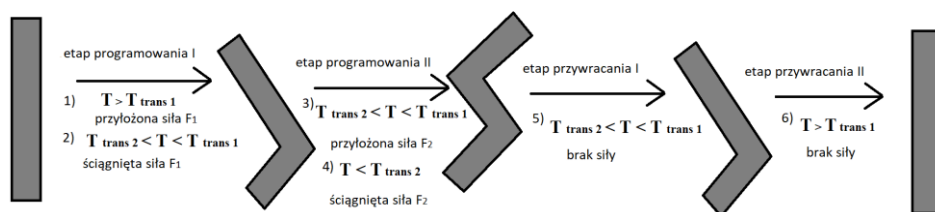
jesteśmy w stanie rozróżnić zmianę kształtu wywołaną przejściem fazowym oraz wywołaną zmianami molekularnymi.

Zmiany wywołane przejściem fazowym są uzależnione od temperatury przejścia ( $T_{trans}$ ). Może to być temperatura topnienia ( $T_m$ ) części materiału, a po czym jego ponownej krystalizacji w celu ustalenia kształtu tymczasowego [4], albo temperatura przejścia szklistego ( $T_g$ ) [5]. Warto podkreślić tu kilka podstawowych różnic pomiędzy tymi dwoma podrodzajami SMP. Polimery z przejściem szklistym charakteryzują się większą swobodą dostosowania  $T_{trans}$  poprzez wprowadzenie komonomerów - monomerów tworzących kopolimery z przydzielonym polimerem - szybszym czasem cyklu zmiany kształtu (zeszklenie jest procesem zachodzącym szybciej niż krystalizacja), mniejszą rozpiętością temperatur przejścia oraz brakiem możliwości tworzenia dwukierunkowych SMP (szczegółowo o obu mechanizmach można przeczytać w dalszej części tego artykułu.)

Drugim zasadniczym mechanizmem wywoływania zmiany kształtu są molekularne wyzwalacze [6]. Naczelnymi przedstawicielami takiego typu wyzwalaczy są; woda, promieniowanie UV [7], indukcyjne oddziaływania elektromagnetyczne [8] oraz odwracalne wiązania kowalencyjne [9], a także koordynacje między metalami i ligandami [10]. Wywoływanie zmiany kształtu następuje albo poprzez obniżenie temperatury zmiany fazy (na przykład rozpad wiązań wodorowych w cząsteczce pod wpływem wody), lub poprzez odwracalne tworzenie i rozbijanie istniejących wiązań (na przykład utlenianie i redukowanie mostków disiarczkowych poprzez działanie na nie światła UV). Ważną cechą wyzwalaczy molekularnych jest ich większa selektywność. Poprzez dodanie do polimerów cząstek metalu podatnego na nagrzewanie za pomocą indukcji elektromagnetycznej jesteśmy w stanie, dla przykładu, stworzyć SMP z miejscowymi właściwościami zmiany kształtu. Niestety,  $R_f$  dla tego typu SMP jest niższe niż w przypadku wyzwalania poprzez zmianę fazy (według dotychczasowych badań). Wynika to z faktu, iż podczas zmiany fazy „zamrażamy” zdecydowaną większość fragmentów odpowiedzialnych za tymczasowy kształt, natomiast w przypadku oddziaływań na poziome molekularnym mamy do czynienia z wpływaniem na mniejszą część tych segmentów. Pomimo ograniczenia w formie mniejszego  $R_f$ , dają one większe możliwości jeśli chodzi o nowe zastosowania SMP, zwłaszcza w przypadku sytuacji, gdzie nie możemy pozwolić sobie na zmianę temperatury. Pozwalają one także na pośrednie wywoływanie zmiany kształtu.

Inną klasyfikację możemy obrać biorąc pod uwagę samo zachowanie polimerów z pamięcią kształtu. Rozważając odwracalność i różnorodność zmiany kształtu, możemy rozróżnić trzy grupy SMP: standardowe (dwukształtowe), wielokształtowe oraz dwukierunkowe. Dwukierunkowe SMP mogą być zarówno

dwukszałtowe jak i wielokształtowe, jednakże zważając na ich unikalność możemy zakwalifikować je jako osobną grupę polimerów z pamięcią kształtu. Dwukszałtowe SMP to polimery, które wykazują się standardowym cyklem zmiany kształtu, w którym wyróżniamy dwa kształty: tymczasowy („zamrożony”) i permanentny. Zmiana kształtu w takim SMP będzie przebiegać od kształtu tymczasowego do kształtu permanentnego. W wypadku wielokształtowych SMP zasada działania jest analogiczna – również poruszamy się od kształtu tymczasowego do kształtu permanentnego. Różnica polega na występowaniu dwóch lub więcej kształtów tymczasowych. Zmiana kształtu zachodzi od najmniej energetycznie korzystnego kształtu tymczasowego, poprzez kolejne zamrożone stany przejściowe, aż do kształtu permanentnego [11,12]. Poniżej znajduje się schematyczny rysunek przedstawiający sposób działania wielokształtowych polimerów z pamięcią kształtu (Rys. 2).



Rysunek 2. Schemat działania dwukszałtowego SMP  
Figure 2. Diagram of the operation of a two-shape SMP

Takie SMP mogą mieć dwa lub więcej osobnych mechanizmów lub jeden mechanizm, który działa w szerokiej skali temperatur lub innych bodźców aktywujących. Jako przykład mechanizmu pierwszego przypadku możemy podać SMP, który wykorzystuje zarówno  $T_g$ , jak i  $T_m$ , pochodzące z dwóch różnych segmentów polimeru. Przejścia pomiędzy pierwszym i drugim kształtem tymczasowym uwarunkowane są przez  $T_g$ , natomiast pomiędzy kształtem drugim i permanentnym przez  $T_m$ . Jest to uwarunkowane wyższymi temperaturami zeszklenia niż temperaturami topnienia. W drugim przypadku wymagany jest szeroki zakres zmiany kształtu pod wpływem bodźca, w przypadku temperatury – więcej niż  $50^\circ\text{C}$  [13]. Kształty tymczasowe są wtedy programowane w dwóch różnych temperaturach, kiedy to fragmenty łańcucha stopniowo odzyskują swoją mobilność. Eksperymentalnie zostało potwierdzone działanie tego typu wielokształtowych SMP, a ich stopień odzysku kształtu jest względnie wysoki, biorąc pod uwagę prostotę jego budowy i działania [14].

Rozważając dwukierunkowe SMP, należy pamiętać, że mogą one należeć do grupy zarówno dwu-, jak i wielokształtowych polimerów. Cechą wyróżniającą ten

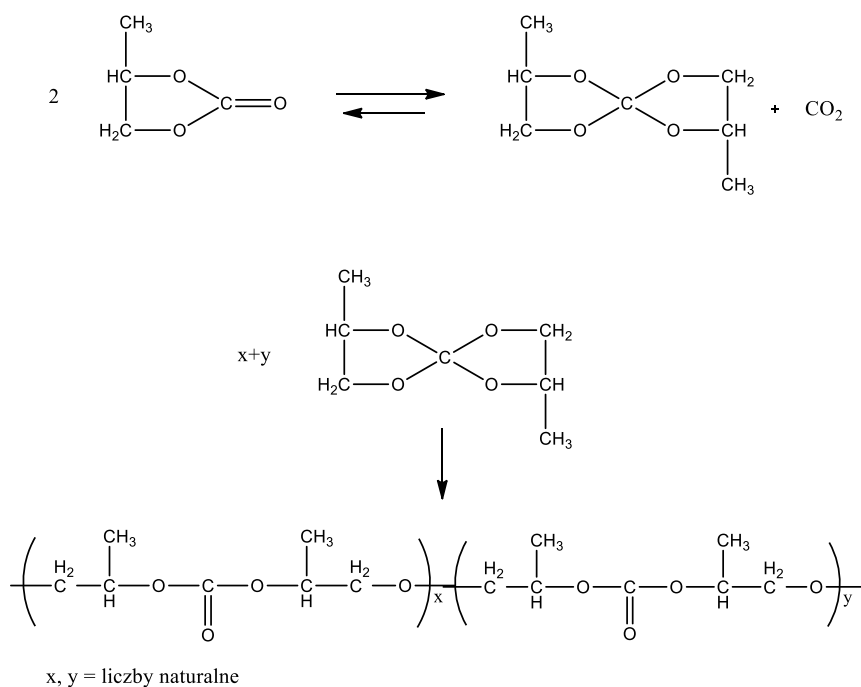
podtyp SMP jest możliwość odwracania kierunku zmiany kształtu w przeciwieństwie do jednokierunkowych, klasycznych polimerów z pamięcią kształtu. Materiały zawierające odwracalny SME (z ang. *shape memory effect*) mogą przez kilka cykli doświadczać zmiany kształtu niezgodnej z założeniami SMP (z kształtu permanentnego do kształtu tymczasowego). Czynnikiem wymaganym do działania dwukierunkowych SMP jest zbudowanie wewnętrznej siły wynikających z napięć wewnątrz cząsteczki polimeru lub anizotropii (różnego skierowania różnych fragmentów polimeru), które to pozwolą na cofnięcie przekształcenia [15]. Najczęściej jest to dokonane poprzez dodatkową siłę wykorzystaną w procesie programowania [16]. Pierwsze polimery o dwukierunkowej zmianie kształtu działały jako SMP o trzech kształtach, gdzie zmiana zachodziła pomiędzy dwoma kształtami tymczasowymi. Zarówno anizotropia, jak i wewnętrzne napięcia powinny być łatwo usuwalne, aby umożliwić bezproblemowe programowanie tych polimerów.

## 2. OTRZYMYWANIE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Katalizatory reakcji są to związki chemiczne, które, oferując alternatywę, korzystniejszą energetycznie ścieżkę przebiegu reakcji chemicznej, obniżają energię aktywacji konieczną do zajścia katalizowanej reakcji.

### 2.1. POLIMERYZACJA WĘGLANU PROPYLENU

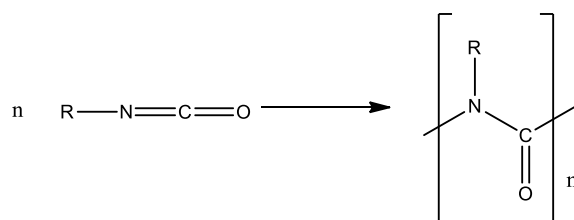
Pierwotnie polimeryzacje węglanu propylenu przeprowadzano w temperaturze 120-180°C, głównie przy użyciu katalizatora dietylocynkowego. Polimer był bladobółym, lepkiem materiałem o stosunkowo niskiej masie atomowej. Ditionit (DTN) został zsyntezowany i spolimeryzowany przy użyciu katalizatora dietylocynkowego. Struktura tak przygotowanego polimeru pokrywała się dokładnie ze strukturą polimeru z węglanu propylenu (Rys. 3). Na podstawie tego zostały opracowane nowe mechanizmy polimeryzacji z zastosowaniem różnych biokatalizatorów. Wśród owych katalizatorów znalazły się  $Zn(C_2H_5)_2$ , hydrat acetyloacetonianu cynku ( $Zn(acac)_2$ ), chlorek dietyloglinu ( $AlEt_2Cl$ ) [17].



Rysunek 3. Schemat reakcji polimeryzacji węglanu propylenu  
Figure 3. Scheme of the polymerization reaction of propylene carbonate

## 2.2. POLIMERYZACJA GRUP IZOCYJANKOWYCH

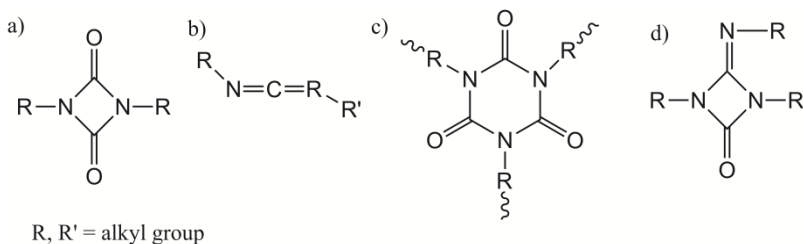
Istotną grupą polimerów z pamięcią kształtu są poliuretany. Chętnie, w wyniku wzbogacania innymi monomerami, ulegają kopolimeryzacji, która (o ile odpowiednio został dobrany dodawany monomer) skutkuje wytworzeniem właściwości pamięci kształtu w poliuretanach. Poniżej znajduje się schemat reakcji polimeryzacji przykładowego izocyjanianu (Rys. 4).



Rysunek 4. Schemat reakcji polimeryzacji węglowodorów zawierających grupy izocyjankowe  
Figure 4. Scheme of the polymerization reaction of hydrocarbons containing isocyanate groups

Niestety, polimer nie jest jedynym możliwym produktem reakcji pomiędzy cząsteczkami zawierającymi grupy izocyjankowe. Innymi (często niepożądanymi)

produktami są: uretdiony, karbodiimidy, izocyjanurany oraz uretiminy (Rys. 5) [18, 19].



Rysunek 5. a) uretdion b) karbodiimid c) izocyjanuran d) uretimina

Figure 5. a) uretdione b) carbodiimide c) isocyanurate d) uretimine

Bardzo wysoką aktywność katalityczną w reakcji polimeryzacji grup izocyjanokowych wykazują katalizatory organometaliczne, w szczególności rtęcioorganiczne, jednakże te nie mogą być zakwalifikowane jako zielone katalizatory. W ich miejsce stosowane są związki cynoorganiczne, takie jak estry diorganocyny(IV). Niestety, są one bardzo podatne na hydrolizę. Stabilniejszymi i bezpieczniejszymi dla środowiska (niektóre związki cyny wykazują toksyczność w wodzie) katalizatorami są pochodne monokarboksylianowego żelaza [20].

### 3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE SMP

Każdy polimer należący do SMP, musi wykazywać możliwość zapamiętania i przywrócenia kształtu oraz musi spełnić kilka zasadniczych warunków strukturalnych, które byłyby w stanie podyktować wymienione wyżej właściwości.

1. W łańcuchu polimeru muszą znajdować się segmenty, których mobilność może być zwiększona poprzez dostarczenie bodźca (najczęściej temperatury) i analogicznie, zmniejszona po odjęciu bodźca. Nazywane są one segmentami ruchomymi lub segmentami przełączalnymi.
2. Aby zmiana była odwracalna, musi nastąpić poprzez zwiększenie entropii. Wobec tego, SMP musi posiadać system, który będzie zapobiegał deformacji całych łańcuchów polimerów a jedynie ich części, generując przy tym wewnętrzną siłę, która będzie w stanie wywołać powrót do kształtu permanentnego.
3. Finalnie, SMP powinien zawierać węzły, które nadadzą kształt permanentny oraz pokierują zmianę kształtu tymczasowego po przywróceniu mobilności segmentów ruchomych. Taką rolę pełnią, na przykład: wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe [21], oddziaływania jonowe [22], splątanie łańcuchów [23] czy też domeny twarde [24].



Oprócz wymienionych właściwości strukturalnych, polimer powinien być sztywną substancją stałą w temperaturze pokojowej, aby przemiany kształtu mogły być funkcjonalnym zjawiskiem o praktycznych zastosowaniach.

Porównywanie między sobą poszczególnych polimerów z pamięcią kształtu polega na nadaniu ich właściwościom pewnego wymiaru liczbowego. Poniżej wymienione i pokrótce omówione zostało kilka wielkości fizycznych, za pomocą których można opisać najważniejsze cechy polimerów.

**Temperatura przemiany  $T_{trans}$**  – może być zarówno temperaturą topnienia fragmentów trzymających elementy ruchome ( $T_m$ ), jak i temperaturą zaszklania, czyli zmiany właściwości fragmentów polimeru z twardych i kruchych na bardziej elastyczne, gumowate.

**Widoczna temperatura przemiany  $T_{sw,app}$**  – temperatura, w której obserwujemy początek przywracania kształtu permanentnego; rozluźnienie kształtu tymczasowego.

**Stosunek stabilności kształtu  $R_f$**  – stosunek napięć występujących w fazie programowania – podczas działania siłą nadającą kształt tymczasowy  $\varepsilon_{load}$  i po odjęciu siły  $\varepsilon$ .

$$R_f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{load}} \cdot 100\%$$

**Stosunek odzysku kształtu  $R_r$**  – stosunek różnicy napięć między kształtem tymczasowym i kształtem permanentnym a napięciem w kształcie permanentnego.

$$R_r = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{rec}}{\varepsilon} \cdot 100\%$$

$R_f$  i  $R_r$  można wyliczyć na podstawie zmiany wymiarów polimeru podczas całego cyklu zmiany kształtu.

**Możliwe do odzyskania napięcie  $\varepsilon_{rec}$**  – często definiowany jako różnica wymiarów pomiędzy kształtem permanentnym przed cyklem zmiany kształtu, a po odzyskaniu tego kształtu, w wyniku przemian SMP, określać będzie, w jakim stopniu „kompletna” jest pamięć kształtu w polimerze. Modelowy SMP powinien osiągać  $\varepsilon_{rec}$  wynoszące równo lub bardzo blisko, 100%.

**Napięcie odzysku  $\sigma_{rec}$**  – określa siłę działającą wewnątrz struktury polimeru, pozwalając na powrót do kształtu permanentnego. Z reguły jego wzrost idzie w parze ze wzrostem  $\varepsilon_{rec}$

**Tempo odzysku kształtu  $V_r$**  – określa, z jaką prędkością przywracany jest kształt. Im mniejsza różnica kształtów między formą pierwotną a tymczasową oraz im większe napięcie odzysku, tym szybsze będzie tempo odzysku kształtu.

### 3.1. RÓŻNE FORMY SMP

W zależności od planowanego zastosowania, a także mechanizmu działania konkretnego SMP, mogą być im nadane różne formy. Początkowo formą dominującą były swobodne polimery o dużej gęstości. W miarę rozwijania się branży, stopniowo powstawały nowe warianty przestrzenne SMP, spełniające wymagania potencjalnych zastosowań. Nowymi, najpopularniejszymi formami SMP stały się powierzchnie o pamięci kształtu, nanocząsteczki o pamięci kształtu oraz hydrożele. W skali mikro funkcjonują one zasadniczo identycznie jak SMP o klasycznej formie z mechanizmem działającym w analogiczny sposób.

### 3.2. POWIERZCHNIE SMP

Mikrostruktury na powierzchni polimerów są w stanie wpływać na szeroką gamę właściwości materiału. Tarcie, przyleganie, zwilżanie, odbijanie światła – te oraz wiele innych właściwości są zależne od struktur na powierzchni. Możliwość wpływania na strukturę powierzchni daje nam tym samym możliwość kontrolowania tych właściwości. Zasadniczą różnicą w porównaniu do „luźnych”, przestrzennych polimerów jest sposób odkształceń; dwuwymiarowa struktura oferuje możliwość zmiany szerokości/odkształcenia płaskiej powierzchni, kiedy to trójwymiarowy polimer może ulegać dowolnym przemianom. Kształtem tymczasowym w takich powierzchniach mogą być nano-wypustki. Odpowiedni system odczytywania takich wypustek umożliwiłby zupełnie nowe formy zapisu danych, co w rezultacie skutkowałoby ich całkowitym usunięciem [25, 26]. Możliwe jest również tworzenie powierzchni o zmiennej hydrofobowości lub hydrofilowości, które mają potencjał do bycia użytecznym przy zbieraniu wody z otoczenia [27].

### 3.3. HYDROŻELE Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Generalna zasada działania hydrożeli SMP jest nieco inna niż standardowych SMP, bowiem w przypadku dostarczenia bodźca zmienia się nie ich sposób wiązań wewnątrz cząsteczki, a powinowactwo do wody grup funkcyjnych. W efekcie działania bodźca będzie to powodowało rozszerzanie bądź kurczenie się hydrożelu. Najczęstszym bodźcem wywołującym zmianę kształtu są reakcje hydrofobowe wywołane przez zmianę pH, temperaturę bądź promieniowanie UV [4, 28].

### 3.4. MIKROCZĄSTECZKI Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Możliwe jest również stworzenie mikro- i nanocząsteczek z pamięcią kształtu. Takie cząsteczki posiadają rozmiary w zakresie od 250 nm do około 30  $\mu\text{m}$  i mogą zmieniać swój kształt na tej samej zasadzie jak inne SMP z tą różnicą, że możliwe kształty obejmują kule oraz elipsoidalne, bardziej spłaszczone, kształty [29]. Preparowane są poprzez emulsyfikację typu olej w wodzie. Zasada działania bazuje na domenach krystalicznych, co nie koliduje z ich rozmiarem, jako że minimalny

rozmiar krystalitu wynosi około 16 nm. Potencjalne zastosowanie obejmuje dozowanie leków, ponieważ elipsoidalne kształty mają większe pole powierzchni od sfer o tej samej objętości, pozwalając na dostosowywanie szybkości dyfuzji.

## 4. EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

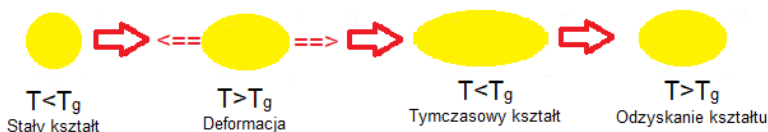
### 4.1. OGÓLNA KONCEPCJA POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Zjawisko pamięci kształtu nie jest swoistą własnością materiału, znaczy to, iż polimer nie wykazuje tego efektu sam z siebie. Przetwarzając polimer w sposób konwencjonalny, np. poprzez wytłaczanie czy formowanie nadajemy polimerowi początkową formę, określaną jako kształt B. Następnie, w wyniku procesu programowania polimeru, dana próbka polimeru jest deformowana i zmienia swój kształt ze stałego kształtu B na tymczasowy kształt (określany jako kształt A). Po zastosowaniu zewnętrznego bodźca, próbka polimeru odzyskuje swój pierwotny kształt B. Cykl programowania i odzyskiwania kształtu B może być powtarzany wielokrotnie, przy czym każdorazowo może to być inny tymczasowy kształt A przy tym samym stałym kształcie B [30].

### 4.2. TERMICZNE INDUKOWANIE EFEKTU PAMIĘCI KSZTAŁTU

Polimery posiadające zdolność pamięci kształtu posiadają dwie formy, widzianą, bieżącą (tymczasową), oraz formę zmagazynowaną (trwałą). Poprzez obróbkę konwencjonalnymi metodami, materiał przekształca się w inną, tymczasową formę poprzez ogrzewanie, odkształcenie, a na koniec ochłodzenie. Polimer zatrzymuje tymczasowy kształt do momentu zadziałania określonego bodźca zewnętrznego, który powoduje aktywację formy trwałej. Tajemnica tych materiałów jest związana z ich strukturą sieci molekularnej, która posiada co najmniej dwie oddzielne fazy. Faza wykazująca najwyższą przemianę cieplną,  $T_{dop}$ , to temperatura, która musi zostać przekroczona, aby powstało fizyczne wiązania odpowiedzialne za trwałość kształtu. Natomiast segmenty przełączające to segmenty, które mają zdolność mięknięcia powyżej pewnej temperatury przejścia ( $T_{trans}$ ) i są odpowiedzialne za tymczasowy kształt. W niektórych przypadkach jest to temperatura zeszklenia ( $T_g$ ), a w innych temperatura topnienia ( $T_m$ ). Przekroczenie  $T_{trans}$  (pozostając poniżej  $T_{perm}$ ) aktywuje przełączanie poprzez zmiękczenie tych segmentów przełączania, a tym samym umożliwia powrót materiału do jego pierwotnej (trwałej) postaci. Poniżej  $T_{trans}$  elastyczność segmentów jest przynajmniej częściowo ograniczona. Jeśli  $T_m$  jest wybrana do programowania SMP, krystalizacja indukowana naprężeniem segmentu przełączającego może być zainicjowana, gdy jest on rozciągany powyżej  $T_m$ , a następnie schładzany poniżej  $T_m$ . Te krystality tworzą kowalencyj-

ne punkty sieciowe, które uniemożliwiają polimerowi przekształcenie jego zwykłej zwiniętej struktury [31, 32].



Rysunek 6. Schematyczne przedstawienie efektu pamięci kształtu  
Figure 6. Schematic representation of the shape memory effect

### 4.3. INDUKOWANIE EFEKTU PAMIĘCI KSZTAŁTU ŚWIATŁEM

Polimery z pamięcią kształtu aktywowane światłem (LASMP) wykorzystują procesy fotosieciowania i fotorozszczepiania do zmiany  $T_g$ , poprzez wprowadzenie odwracalnych fotoreaktywnych przełączników. Ta stymulacja jest niezależna od jakichkolwiek efektów temperaturowych i musi być odróżniona od pośredniej aktywacji termicznie indukowanego efektu pamięci kształtu. Aby wprowadzić światłoczułość do polimerów z pamięcią kształtu, do architektury polimeru włączono ugrupowania kwasu cynamonowego (CA) lub kwasu cynamylidenoctowego (CAA), które działają jako przełączniki wyzwalane światłem. Po napromieniowaniu światłem o odpowiedniej długości fali zachodzi reakcja cykloadycji pomiędzy dwoma z tych światłoczułych ugrupowań, tworząc pierścień cyklobutanowy i w ten sposób kowalencyjne wiązania poprzeczne. Napromieniowanie inną długością fali powoduje rozerwanie nowo utworzonych wiązań. W projektowaniu struktury molekularnej polimerów światłoczułych zastosowano dwie alternatywne strategie: polimer szczepiony i polimer przenikający się. W obu przypadkach o trwałym kształcie decydują usieciowania amorficznej sieci polimerowej. W cyklu programowania polimer jest najpierw rozciągany, w wyniku czego powstają naprężone, zwinięte segmenty polimeru. Następnie sieć jest naświetlana światłem ultrafioletowym (UV) o długości fali  $> 260$  nm, tworząc nowe kowalencyjne punkty sieciowe, które utrwalają naprężony kształt w tymczasowym kształcie. Trwały kształt odzyskuje się po naświetleniu światłem UV  $\lambda < 260$  nm poprzez rozszczepienie wiązań poprzecznych [33].

## 5. ZASTOSOWANIE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

### 5.1. ZASTOSOWANIE PRZEMYSŁOWE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

Pierwszą dziedziną przemysłu, która wykorzystwała SMP była robotyka. Wykorzystała ona specjalne pianki, które zapewniały miękkie naprężenie wstępne

podczas chwytania, a następnie w wyniku chłodzenia utwardzenie. Pozwoliło to utworzyć uchwyt dopasowujący się do kształtu. Od tego czasu przeprowadzono liczne badania nad SMP, czego skutkiem jest szerokie zastosowanie SMP przy produkcji pianek, które reagują na temperaturę oraz nacisk jaki generuje nasze ciało. W wyniku działania tych czynników materiał zmienia swoją twardość i staje się miękki. Jeśli wstaniemy z takiej powierzchni zauważymy odcisnięty kształt naszego ciała. Jednak po chwili materiał, zmienia swoją temperaturę i pianka wraca do swojego pierwotnego kształtu. Takie pianki możemy znaleźć w materacach oraz poduszkach, które cieszą się coraz popularnością.

W przemyśle można znaleźć wiele aplikacji SMP w codziennym życiu. Do tych najbardziej popularnych zaliczają się inteligentne ubrania tzw. oddychające, które dzięki swoim właściwościom są zdolne do regulacji ciepła oraz wilgotność ciała użytkownika.

SMP wykorzystuje się również w motoryzacji przy produkcji niektórych elementów karoserii oraz pasów bezpieczeństwa. Użycie tej technologii pozwala usunąć odkształcenia, które są wynikiem nieplanowanych wypadków. W tym celu wystarczy użyć podwyższonej temperatury, która pozwala przywrócić pierwotną strukturę polimerów. Natomiast w przypadku pasów, wykorzystane polimery pochłaniają energię kinetyczną zwiększając bezpieczeństwo pasażerów.

Inteligentne polimery znajdują również zastosowanie w fotonice, na którą mają znaczny wpływ. Dzięki swojej zdolności do zmiany kształtu SMP zdolne są do produkcji funkcjonalnych oraz czułych na zmiany siatek fonicznych. Zastosowanie innowacyjnych technik litografii miękkiej, takich jak formowanie replik, umożliwia odciskanie periodycznych nanostruktur o rzędzie wielkości światła widzialnego na powierzchni bloków polimerowych z pamięcią kształtu. W wyniku okresowości współczynnika załamania, układy te uginają promieniowanie UV. Wykorzystując efekt pamięci kształtu polimeru, możliwe jest przeprogramowanie parametrów sieci struktury, a w konsekwencji dostrojenie jej zachowania dyfrakcyjnego.

W fotonice SMP są również wykorzystywane przy laserach zmieniających kształt. W efekcie domieszkowania polimerami z pamięcią kształtu silnie rozpraszających cząsteczek takich jak dwutlenek tytanu, możliwe jest kontrolowanie transportu światła kompozytu. Istnieje również możliwość wzmocnienia optycznego poprzez dodanie do materiału barwnika molekularnego [34, 35].

## 5.2. ZASTOSOWANIE BIOMEDYCZNE POLIMERÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

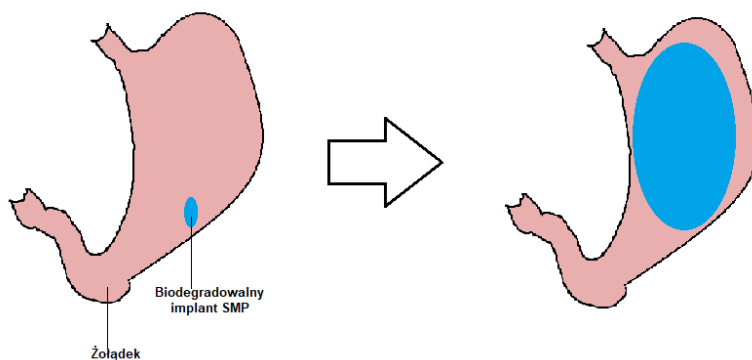
SMP są świetnym materiałem, który znalazł również wiele zastosowań w medycynie, ponadto badania nad inteligentnymi polimerami ciągle trwają i znajduje się coraz więcej innowacji. Swoją popularność polimery zawdzięczają dwóm cechom, którymi świat medycyny jest najbardziej zainteresowany, a są to biokompatybilność oraz możliwość dostosowania temperatury zeszklenia do przywracania kształtu lub samodzielnego wdrożenia różnych wyrobów klinicznych po zetknięciu się lub umieszczeniu w ludzkim ciele. Aktualne zastosowania SMP dotyczą usuwania skrzepliny, inżynierii tkankowej, stentów, dostarczania leków oraz zamykania ran.

Pierwsze przykłady obejmują urządzenie aktywowane laserem do mechanicznego usuwania skrzepów krwi. Urządzenia te zostały zaprojektowane tak, aby były dostarczane przez cewnik i przebijały skrzep w wąskiej formie, a następnie uruchamiane przez bodźce zewnętrzne rozwijały się w formę chwytającą skrzep, taką jak korkociąg lub cewka, która usuwa zarówno mikrouruchamiacz jak i skrzep krwi (skrzeplinę), przywracając przepływ krwi (Rys. 7) [36].



Rysunek 7. Schemat usuwania skrzepu w naczyniu krwionośnym za pomocą aktywowanego laserem mikrośiłownika polimerowego z pamięcią kształtu sprzężonego ze światłowodem  
 Figure 7. Diagram of the removal of a clot in a blood vessel using a laser-activated polymer micromotor with a shape memory coupled with an optical fiber

Kolejną kwestią, jaką rozwiązują polimery jest otyłość, która jest coraz większym problemem w dzisiejszych czasach, zwłaszcza w krajach rozwiniętych. Aby rozwiązać ten kłopot skupiono się na głównej przyczynie w większości przypadków, czyli przejadaniu się. Jednym z rozwiązań mogą być biodegradowalne implanty dożołądkowe, które napęniają się po upływie określonego czasu i gwarantuje osobie z nadwagą uczucie sytości po zjedzeniu dość małej ilości pożywienia (Rys. 8).



Rysunek 8. Przedstawienie napełniania się biodegradowalnego implantu z inteligentnych polimerów z pamięcią kształtu zapewniającego uczucie sytości

Figure 8. Demonstration of the filling of a biodegradable, shape-memory, intelligent polymer implant for satiety

Polimery z pamięcią kształtu, które są wykonane z biodegradowalnego materiału stosuje się również do zamykania ran jako szwy i zaciski do zespolenia bezszwowego. Tymczasowy kształt szwów składa się z bardzo rozciągniętych włókien. Podgrzanie takich szwów powoduje powrót kształtu do krótszej długości, a to z kolei skutkuje zaciśnięciem się odpowiednio wokół tkanki lub utworzeniem węzłów, luźno założonych w tkance lub luźno zawiązanych szwów. Tak zwane szwy samozaciskowe lub wiążące mogą potencjalnie uprościć zakładanie szwów w zabiegach o ograniczonej przestrzeni lub widoczności [36].

Następnym genialnym zastosowaniem SMP są stenty, czyli specjalne protezy w kształcie walca o charakterze sprężynki (Rys. 9). Ich głównym celem jest utworzenie przestrzeni w miejscu, gdzie doszło do powstania zwężenia. Stenty metalowe są podatne na tzw. restenozę, czyli ponowne zwężenia tętnicze po 6 miesiącach, tutaj z rozwiązaniem pojawiają się biodegradowalne stenty polimerowe, które zostały zidentyfikowane jako potencjalni kandydaci do zwalczania tego problemu. Pierwszym ze stentów BSMP był stent Igaki-Tamai (z PLLA), który wymagał stosowania ogrzewanego balonu, który pozwalał na całkowite rozszerzenie stentu w 0,2 sekundy przy temperaturze 70°C, a nie w 20 minut w temperaturze 37°C jak w przypadku gdzie ów balon nie został użyty. Procesy termotransdukcji są dobrą opcją dla bezpośredniego ogrzewania. Przykładem owego procesu może być zakładanie stentów z ogrzewaniem magnetotermicznym. Jest to stosowane, aby zminimalizować ryzyko urazu termicznego naczyń oraz ułatwić zakładanie stentu. Szybkie umieszczenie stentu jest idealne, ponieważ minimalizuje ryzyko migracji stentu przed pełnym rozprężeniem do ściany naczynia. Wiele zastosowań ma na celu biodegradację, czyli samorozkładanie się stentów w temperaturach fizjologicznych. Podobnie jak

w przypadku innych materiałów do implantacji, zaletą stosowania BSMP jest to, że nie powinny być potrzebne wtórne zabiegi usunięcia stentu. W przypadku stentów wieńcowych stenty muszą zachować wytrzymałość rusztowania przez co najmniej 6 miesięcy, aby przewyciężyć naprężenia związane z przebudową naczyń. Szybkość degradacji większości stentów nie została zbadana w badaniach *in vivo*. Jednym z godnych uwagi wyjątków jest stent Igaki-Tamai, który był badany przez 10 lat w badaniach na ludziach. Stent PLLA uległ całkowitej degradacji w ciągu 3 lat i potwierdzono długoterminowe bezpieczeństwo stentu. Stenty stosowane są również w innych miejscach w ciele np. cewkach moczowych, tchawicy, drogach żółciowych i tętnicach wewnątrz czaszkowych zapewniając rozszerzenie zwężonego miejsca i przywrócenia światła przewodów. Zastosowanie w innych obszarach wymaga zmiany specyficznego projektu stentu, wymiarów i metody dostarczania. (36)



Rysunek 9. Promieniowe rozszczepienie stentu w naczyniu krwionośnym ze zwężeniem  
Figure 9. Radial splitting of a stent in a blood vessel with stenosis

Polimery z pamięcią kształtu wykorzystywane są także jako materiały, które służą jako biologiczne substytuty, które przywracają, utrzymują lub poprawiają funkcjonowanie tkanki. Wczesne badania nad BSMP w inżynierii tkankowej koncentrowały się na badaniu biokompatybilności rusztowań 2D i wpływu przywracania kształtu na komórki przylegające. Nienaruszone monowarstwy konfluentnych komórek, regiony subkonfluentne i regiony zawierające komórki apoptotyczne obserwowano po termicznym odzyskaniu kształtu. Przypuszczano, że apoptoza występuje z powodu wystawienia na działanie dużych sił odkształcających podczas odzyskiwania dużych odkształceń. Zbadano również wykonalność rusztowań 3D. Wykazano, że porowate rusztowania BSMP przygotowane przez drukowanie trójwymiarowe (3DP) mają dobrą cytokompatybilność. Ostatnie badania na rusztowaniach 3D z biodegradowalnych i niebiodegradowalnych SMP wykazały, że transformacja kształtu nie ma szkodliwego wpływu na przylegające komórki. W porównaniu z rozwojem metod tworzenia naczyń, mięśniach szkieletowych, i tkanki nerwowej znaczny wysiłek poświęcono zastosowaniu BSMP w inżynierii tkanki kostnej. Rusztowania włókniste przygotowane przez elektroprzędzenie wykazały obiecujące wyniki



w zwiększaniu proliferacji osteoblastów, aktywności fosfatazy alkalicznej i mineralizacji. Podobne wyniki uzyskano z rusztowaniami 3D z pianek BSMP. Potencjalną zaletą tych systemów jest możliwość dostosowania się do ubytków kości o nieregularnych rozmiarach BSMP są również wykorzystywane jako materiały wspierające przeszczepy kostne, w tym materiały wielofunkcyjne, które również dostarczają komórki macierzyste w celu wspomaganie gojenia. Co ważne, wykazano, że użyteczność kilku preparatów BSMP została zwiększona dzięki dodatkom lub ugrupowaniom reaktywnym, bez negatywnego wpływu na zachowanie pamięci kształtu. Na przykład polidopamina i hydroksyapatyt były stosowane jako dodatki zwiększające aktywność biologiczną preparatów BSMP. Większość tego typu materiałów może być z powodzeniem stosowana w inżynierii tkanki kostnej. Jednak wymaga to jeszcze wielu badań *in vivo* [36].

Warto również wspomnieć o zastosowaniu SMP w transporcie oraz uwalnianiu leków. Głównym celem preparatów o kontrolowanym uwalnianiu (CRF, matryce polimerowe zawierające lek) jest poprawa jakości życia pacjenta poprzez umożliwienie czasoprzestrzennej kontroli uwalniania leku. Dostosowując lokalizację, ilość i czas półtrwania leków w organizmie, można zmaksymalizować ich korzyści terapeutyczne. Na przykład miejscowe stosowanie leku (np. implantacja CRF w pobliżu chorej tkanki) może zwiększyć miejscowe stężenie leku, jednocześnie minimalizując ekspozycję ogólnoustrojową, co jest ważne w przypadku leków toksycznych. CRF umożliwiają również dostosowywanie profili uwalniania leku (szybkie, wolne, pulsacyjne itp.), zapewniając kontrolę ilości i czasu trwania ekspozycji na lek (Rys. 10).



Rysunek 10. Kontrolowane uwalnianie leku z wykorzystaniem SMP  
Figure 10. Controlled drug release using SMP

W niektórych przypadkach pożądanym jest zmniejszenie częstotliwości podawania leku w celu zwiększenia przestrzegania przez pacjenta programu leczenia. W CRF opartych na BSMP, BSMP odgrywa jedną z dwóch ról: jego powrót do kształtu indukuje lub wzmacnia uwalnianie leku, albo jego powrót do kształtu nie ma wpływu na uwalnianie leku i ma na celu wyłącznie ułatwienie dostarczania CRF do organizmu. BSMP może również odgrywać wiele ról. Podobnie jak w przypadku innych zastosowań medycznych, biodegradowalność może wyeliminować wtórne procedury potrzebne do usunięcia urządzenia po zakończeniu programu leczenia. Degradacja może również wpływać na szybkość uwalniania leku, ponieważ matryca polimerowa działa jak bariera dyfuzyjna, spowalniając uwalnianie leku, szybkości uwalniania mogą wzrosnąć w miarę degradacji tej bariery (co oznacza, że uwalnianie leku może być kontrolowane zarówno przez dyfuzję, jak i erozję) [37, 38].

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] F. Liu, M.W. Urban. *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 3.
- [2] L.B. Vernon, H.M. Vernon. *Producing Molded Articles such as Dentures from Thermoplastic Synthetic Resins*. 2234993 USA, 1941.
- [3] W.C. Rainer, E.M. Redding, J.J. Hitov, A.W. Sloan, W.D. Steward. *Heat-shrinkable Polyethylene*. 3144398 USA, 1964.
- [4] Y. Qiu, K. Park. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2001, **53**, 321.
- [5] Z. Yang, G.A. Herd, S.M. Clarke, A.R. Tajbakhsh, E.M. Terentjev, W.T.S. Huck. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1074.
- [6] J.L. Hu, Y. Zhu, H.H. Huang, J. Lu. *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 1720.
- [7] X.Y. Wu, L.B. Jin, C.L. Sun. *Biomacromolecules*, 2013, **46**, 235.
- [8] U.N. Kumar, K. Kratz, M. Heuchel, M. Behl, A. Lendlein. *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4157.
- [9] D. Aoki, Y. Teramoto, Y. Nishio. *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 3749.
- [10] J.R. Kumpfer, S.J. Rowan. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12866.
- [11] X.F. Luo, P.T. Mather. *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 2649.
- [12] T. Xie, X.C. Xiao, Y.T. Cheng. *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1823.
- [13] Y.J. Han, T. Bai, Y. Liu, X.Y. Zhai, W.G. Liu. *Macromol. Rapid Commun.*, 2012, **33**, 225.
- [14] H. Qin, P. Mather. *Macromolecules*, 2009, **42**, 273.
- [15] J. Schatzle, W. Kaufhold, H. Finkelman. *Makromol. Chem.*, 1989, **190**, 3269.
- [16] J.M. Lehn. *Prog. Polym. Sci.*, 2005, **30**, 814.
- [17] K. Soga, Y. Tazuke, S. Hosoda, S. Ikeda, J. Polym. Sci., 1977, **15(1)**, 219.
- [18] P. Fisher, E. Meisert. *Carbodiimide-Isocyanate Adduct Containing Polyisocyanate*. 1,092,007 DE, 1960.
- [19] T.W. Campbell, K.C. Smeltz. *J. Org. Chem.*, 1963, **28**, 2069.
- [20] H. Kometani, Y. Tamano, Y. Tsutsumi. *Catalyst for Production of Polyurethane*. 989,146 EUR, 1999.
- [21] S.B. Zhou, Y.T. Zheng, X.J. Yu, J.X. Wang, J. Weng, X.H. Li, B. Feng, M. Yin. *Chem Mater*. 2007, **19**, 247.
- [22] J. Dong, R.A. Weiss. *Macromolecules*, 2011, **4**, 8871.
- [23] X.Z. Gu, P.T. Mather. *Polymer*, 2012, **53**, 5924.
- [24] A. Lendlein, S. Kelch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2034.

- [25] T. Pretsch, M. Ecker, M. Schildhauer, M. Maskos. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 7757.
- [26] M.H. Lee, M.D. Huntington, W. Zhou, J.C. Yang, T.W. Odom. *Nano. Lett.*, 2011, **11**, 311.
- [27] S. Reddy, E. Arzt, A. del Campo. *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3833.
- [28] J.L. Drury, D.J. Mooney. *Biomaterials*, 2003, **24**, 4337.
- [29] C. Wischke, M. Schossig, A. Lendlein. *Small*, 2014, **10**, 83.
- [30] M. Behl, A. Lendlein. *Mater. Today*, 2007, **10**, 20.
- [31] I.S. Gunes, S.C. Jana, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2008, **8**, 1616.
- [32] R. Mohr, K. Kratz, T. Weigel, M. Lucka-Gabor, M. Moneke, A. Lendlein. *PNAS*, 2006, **103**, 3540.
- [33] A., Lendlein, H., Jiang, O., Jünger, R. Langer. *Nature*, 2005, **434**, 879.
- [34] A. Espinha, M.C. Serrano, Á. Blanco, C. López. *Adv. Opt. Mater.*, 2014, **2**, 516.
- [35] A. Espinha, G. Guidetti, M.C. Serrano, B. Frka-Petesic, A.G. Dumanli, W.Y Hamad, A. Blanco, C. Lopez, S. Vignolini. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2016, **8**, 31935.
- [36] G.I. Peterson, A.V. Dobrynin, M.L. Becker. *Adv. Healthc. Mater.*, 2017, **6**, 1700694.
- [37] F. Zhang, Y. Xia, Y. Liu, J. Leng. *Nanoscale Horiz.*, 2020, **5**, 1155.
- [38] L. Sun, W.M. Huang, Z. Ding, Y. Zhao, C.C. Wang, H. Purnawali, C. Tang. *Mater. Des.*, 2012, **33**, 577.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 lutego 2022 r.



# ZASTOSOWANIE PULSACYJNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO (PEF) JAKO ZABIEGU WSPOMAGAJĄCEGO EKSTRAKCJĘ

## APPLICATION OF THE PULSED ELECTRIC FIELD (PEF) AS THE EXTRACTION ASSISTANT TREATMENT

**Karolina Nowosad**

*Katedra Biotechnologii, Mikrobiologii i Żywnienia Człowieka,  
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie,  
Skromna 8, 20-704, Lublin, Poland  
e-mail: karolina.nowosad@up.lublin.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Wykorzystanie pulsacyjnego pola elektrycznego w ekstrakcji biopaliwa oraz lipidów z mikroalg
2. Wykorzystanie pulsacyjnego pola elektrycznego w ekstrakcji związków fenolowych z owoców i warzyw
3. Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego w ekstrakcji związków fenolowych z produktów ubocznych produkcji piwa

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

---

**Mgr inż. Karolina Nowosad** – ukończyła studia magisterskie z technologii żywności i żywienia człowieka oraz dietetyki na Wydziale Nauk o Żywności i Biotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie. Od 2018 roku doktorantka na Wydziale Nauk o Żywności i Biotechnologii Uniwersytetu Przyrodniczego w Lublinie w dyscyplinie technologia żywności i żywienia. Jej zainteresowania naukowe dotyczą zastosowania pulsacyjnego pola elektrycznego w technologii żywności. Interesuje się również dietetyką kliniczną.



<https://orcid.org/0000-0001-7664-1240>

## ABSTRACT

Fruits, vegetables and yeast contain numerous biologically active compounds called "phytonutrients". The phytonutrients can include phenolic compounds, minerals and vitamins. Conventional techniques used to extract these nutrients suffer from several disadvantages. These methods are characterized by poor efficiency of the extraction process, high energy and solvent consumption, long processing times and the formation of thermal decomposition by products. For this reason, scientists together with food engineers are looking for a safe and efficient extraction of bioactive compounds. In recent years, several modern techniques to support the extraction process have been proposed. One of them is the pulsed electric field (PEF). Pulsed electric field is one of the non-thermal methods used to control microbiological safety and change the properties (nutritional, sensory and physicochemical) of food products. The principle of operation of PEF is based on the formation of pores in the cell membrane under the influence of short bursts of electricity, which increases its permeability. Due to the formation of pores, various components, such as ions, molecules and other more complex compounds, such as vitamins or lipids, can flow freely through the cell membrane. The use of PEF for extraction reduces the process time, increases the efficiency of the process and is characterized by a low processing temperature. This review shows the use of a pulsed electric field as a process supporting the extraction of biological compounds from algae, vegetables, fruits and in the brewing industry. The optimal conditions of the pulsed electric field, which may affect the extraction efficiency, e.g. electric field strength, number of pulses and pulse width, are also discussed. Based on the collected literature data, it was found that the pulsed electric field contributes to the increase of the extraction efficiency.

Keywords: extraction, pulsed electric field, biofuel, phenolic compounds, brewing  
Słowa kluczowe: ekstrakcja, pulsacyjne pole elektryczne, biopaliwo, związki fenolowe, browarnictwo

---

---

**WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW**

PEF

– pulsacyjne pole elektryczne



## WPROWADZENIE

Przemysł spożywczy wymaga ciągłego dostosowywania procesów produkcyjnych do wytwarzania produktów możliwie najlepszej jakości przy niskich kosztach produkcji. Aby spełnić te wymagania, badane są potencjalne korzyści z zastosowania różnych innowacyjnych technologii [1].

W przemyśle spożywczym szeroko stosowaną operacją jednostkową jest ekstrakcja ciała stałe-ciecz. Polega na zjawisku transportu masy, w którym określone związki znajdujące się na ogół w komórkach migrują z nich do fazy ciekłej. Zatem szybkość ekstrakcji tych związków zależy w szczególności od przepuszczalności błon komórkowych [2], którą można zwiększyć wykorzystując pulsacyjne pole elektryczne. Zabieg ten może być stosowany również w innych gałęziach gospodarki, np. w wytwarzaniu biopaliwa [3].

Pulsacyjne pole elektryczne (ang. *PEF*) to technologia, która w ostatnich latach zyskuje coraz większe zainteresowanie przemysłu spożywczego [4]. Pulsacyjne pole elektryczne może być obiecującą alternatywą dla konwencjonalnych metod dezintegracji komórek np. homogenizacji, rozcierania, sonifikacji czy trawienia enzymatycznego. Ekspozycja komórek na impulsy pola elektrycznego o wysokim natężeniu może zmienić strukturę błony komórkowej. Przy odpowiednio wysokim napięciu transbłonowym (~0,5 - 1 V) zmienia się układ cząsteczek fosfolipidów. W efekcie błona traci swoją funkcję barierową i staje się przepuszczalna, co często określa się mianem „elektroporacji” lub „elektroprzepuszczalności” [5]. Według literatury, głównymi parametrami wpływającymi na skuteczność działania pulsacyjnego pola elektrycznego są: natężenie pola elektrycznego, kształt i czas trwania impulsu, liczba zastosowanych impulsów oraz energia dostarczona podczas aplikacji PEF. W zależności od warunków PEF przepuszczalność (elektropermeabilizacja) błony komórkowej może być odwracalna lub nieodwracalna. Do efektywnej ekstrakcji związków bioaktywnych niezbędna jest w większości przypadków nieodwracalna permeabilizacja błony komórkowej. Tworzenie porów zwiększa przepuszczalność błon, powodując wzmocnienie dyfuzji substancji rozpuszczonych przez błony komórkowe. Uszkodzenie błony sprzyja uwalnianiu materii wewnątrzkomórkowej i ułatwia dostęp rozpuszczalnika do komórki. Aplikacja PEF jest stosunkowo łagodnym procesem dezintegracji komórek, ponieważ zwykle odbywa się w temperaturze otoczenia i nie wprowadza do materiału dodatkowych zanieczyszczeń. Tym samym pomaga zapobiegać niepożądanym zmianom w materiale docelowym [6]. Z drugiej strony podczas aplikacji PEF powstają reaktywne formy tlenu (ang. *reactive oxygen species - ROS*), które z kolei mogą kompensować korzyści poprzez utlenianie wielu substancji np. antocyjanów [7]. W przeciwieństwie do innych procesów nietermicznych, np. obróbki wysokim ciśnieniem hydrostatycznym, technologia PEF wymaga bardzo krótkiego czasu przetwarzania, a przy tym obróbka może być stosowana w przepływie ciągłym [5].

Aparat wytwarzający pulsacyjne pole elektryczne składa się z kilku elementów: generatora impulsów wysokiego napięcia, komory zabiegowej, urządzenia sterującego oraz monitorującego. Generator impulsów wysokiego napięcia dostarcza impulsy o wymaganym kształcie, czasie trwania oraz intensywności. Następnie impulsy te przesyłane są do pary elektrod w komorze zabiegowej, między którymi znajduje się obrabiany produkt. Proces monitorowany jest przez centralny komputer, który służy również do ustawiania warunków procesu [7].

## **1. WYKORZYSTANIE PULSACYJNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO W EKSTRAKCJI BIOPALIWA ORAZ LIPIDÓW Z MIKROALG**

Wysoki poziom dwutlenku węgla w atmosferze powoduje ocieplenie klimatu i pośrednio niekorzystnie wpływa na warunki pogodowe na świecie [8]. Rosnące zużycie paliw silnikowych w przemyśle transportowym oraz wytwarzanie energii elektrycznej i ciepłej powodują wzrost emisji gazów cieplarnianych. Z tego powodu badacze z całego świata poszukują nowych, alternatywnych źródeł energii jak, np. biopaliwa [8].

Jednym z surowców, które można wykorzystać do produkcji biopaliwa są mikroalgi. Są to fotosyntetyczne, wodne mikroorganizmy, które wykorzystują światło słoneczne, wodę oraz CO<sub>2</sub> do syntezy związków cukrowych [9, 10]. W porównaniu z innymi surowcami wykorzystywanymi do produkcji biodiesla, mikroalgi mają kilka zalet, np. charakteryzują się wysokim tempem wzrostu, mogą być uprawiane na gruntach nierolnych i przy użyciu wody niezdatnej do picia. Co więcej, hodowla mikroalg nie wypiera innych upraw roślin spożywczych i może być zbierana codziennie, jeśli uprawiana jest w systemie półciągłym lub ciągłym [11]. Są one również dobrym źródłem lipidów, pigmentów, nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz polisacharydów [12]. Wiele wartościowych substancji wytwarzanych przez mikroalgi jest przechowywanych wewnątrzkomórkowo, a proces ich ekstrakcji obejmuje etap rozpadu komórek. Komórki alg mają grube ściany komórkowe, co sprawia, że rozpad komórek i ekstrakcja pożądaných związków wymagają nakładów energii. Na przykład produkcji biodiesla z mikroalg 30–50% kosztów produkcji wynika z etapu ekstrakcji [13]. Dlatego też poszukiwanie skutecznych, odpowiednich metod dezintegracji komórek jest niezbędne do zwiększenia konkurencyjności wykorzystywania alg w produkcji dużych ilości biopaliwa. Efektywny proces dezintegracji komórek powinien skutkować zmaksymalizowaniem wydajności ekstrakcji oraz zwiększać jakość wyekstrahowanych związków. Ponadto proces dezintegracji komórek nie powinien mieć negatywnego wpływu na kolejne etapy przetwarzania. Wyżej wymienione czynniki wpływają na ogólną wydajność procesu dezintegracji, a tym samym na

jego całkowitą energochłonność, co jest kluczowym zagadnieniem w produkcji biopaliw [12].

W badaniach Goettela i wsp. [12] glony hodowano w kontrolowanych warunkach w zamkniętym fotobioreaktorze. Po zebraniu alg zawiesiny zagęszczano i traktowano PEF impulsami kwadratowymi o czasie trwania 1  $\mu$ s. Badano wpływ energii właściwej obróbki (52–211 kJ/kg zawiesiny), natężenia pola elektrycznego (23–43 kV/cm) oraz stężenia biomasy (36–167 g suchej masy/kg zawiesiny) na stopień rozpadu komórek. Z badań tych autorów wynika, że skuteczność dezintegracji wzrastała wraz ze wzrostem energii właściwej obróbki. Dla zawiesin o zawartości biomasy wynoszącej 100 g suchej masy/kg zawiesiny pobór energii elektrycznej niezbędny do znacznego rozerwania komórek wynosił 1 MJ/kg suszonych glonów. Chociaż algi zawierały lipidy, traktowanie PEF doprowadziło jedynie do spontanicznego uwalniania rozpuszczalnych składników [12].

Zbinden i wsp. [14] technologię pulsacyjnego pola elektrycznego wykorzystywali jako strategię intensyfikacji procesu ekstrakcji lipidów z mokrej biomasy *Ankistrodesmus falcatus* przy użyciu zielonego rozpuszczalnika – octanu etylu. Wydajność ekstrakcji bez PEF była niższa (o 83–88%) od tej zachodzącej z wykorzystaniem pulsacyjnego pola elektrycznego. Wykorzystanie technologii PEF spowodowało liżę 90% komórek i znacznie zwiększyło tempo odzyskiwania lipidów przy użyciu octanu etylu [14].

Pataro i wsp. [15] badali wpływ parametrów PEF na ekstrakcję cennych związków z mikroalg *Chlorella vulgaris*. Eksperymenty z użyciem PEF przy różnym natężeniu pola ( $E=27-35$  kV/cm) i nakładzie energii (50-100-150 kJ/kg) prowadzono w skali laboratoryjnej w urządzeniu o przepływie ciągłym. Wyniki badań wykazały większy wzrost przewodności elektrycznej zawiesiny poddanej obróbce PEF w porównaniu z próbkami niepoddanymi obróbce. Ponadto zabieg PEF zwiększył zawartość suchej masy oraz ilość węglowodanów, białek i związków fenolowych uwalnianych do supernatantu z wnętrza komórek alg [15].

## **2. WYKORZYSTANIE PULSACYJNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO W EKSTRAKCJI ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH Z OWOCÓW I WARZYW**

Związki fenolowe znane są ze swoich zdolności do zmiatania wolnych rodników. Są one przeciwutleniaczami, które zmniejszają ryzyko zaburzeń neurodegeneracyjnych i powstania wielu form raka, zapobiegają chorobom naczyń krwionośnych i serca – poprzez hamowanie peroksydacji lipidów – oraz obniżają poziom cholesterolu LDL [16]. W ostatnich latach duże zainteresowanie naukowców wzbudzają związki o wysokim potencjale bioaktywności, ekstrahowane z warzyw i owoców. Badano różne metody ekstrakcji służące do odzyskania tych cennych związków z tkanek roślinnych [17]. Najczęściej stosowa-

nymi technikami były: konwencjonalna ekstrakcja cieczą pod zwiększonym ciśnieniem oraz ekstrakcja metodą Soxhleta z użyciem rozpuszczalników organicznych. Metody te charakteryzują się powtarzalnością i szybką ekstrakcją cennych związków z tkanek roślinnych, ale wymagają toksycznych rozpuszczalników oraz generują wysokie zużycie energii. Usuwanie rozpuszczalników organicznych jest również dużym problemem środowiskowym. W metodach tych może zachodzić dodatkowo termiczna degradacja związków bioaktywnych [18]. Z tego względu podjęto wiele wysiłków, aby znaleźć nowe metody efektywnej i przyjaznej dla środowiska ekstrakcji związków bioaktywnych z warzyw i owoców. W ostatnich latach badano różne nowe i niekonwencjonalne metody, które wspomagałyby proces ekstrakcji, np. pulsacyjne pole elektryczne, wysokie ciśnienie hydrostatyczne, ultradźwięki oraz mikrofałe [19].

Technika pulsacyjnego pola elektrycznego wykorzystywana jest w przemyśle owocowo-warzywnym ze względu na to, że nie stosowana jest wysoka temperatura i jest wydajna w ekstrakcji cząsteczek bioaktywnych [20]. Przemysł spożywczy zwraca uwagę także na nowatorskie techniki, które pozwalają konserwować soki i inne płynne produkty spożywcze, w celu zachowania trwałości i czystości mikrobiologicznej przez dłuższy czas przechowywania, przy jak najmniejszych stratach składników odżywczych. W technice PEF komórka roślinna jest czasowo wystawiona na jego działanie, co może sprzyjać destabilizacji lipidów, białek i dwuwarstw w błonach komórkowych [21].

Oliwa z oliwek z pierwszego tłoczenia jest jednym z najbardziej cenionych olejów roślinnych na świecie ze względu na swoje właściwości organoleptyczne. Ponadto zawiera wiele związków o charakterze prozdrowotnym np. fenole, fitosterole czy tokoferole, które przy regularnym spożyciu poprawiają parametry lipidowe krwi, zmniejszając ryzyko zachorowania na choroby układu krążenia [22]. Puértolas i de Marañón [22] na podstawie wyników badań wywnioskowali, że wydajność ekstrakcji oliwy z oliwek Arroniz wzrosła o 13,3% po obróbce z wykorzystaniem PEF (2 kV/cm; 11,25 kJ/kg). Ponadto oliwa z oliwek uzyskana z wyniku obróbki w warunkach PEF charakteryzowała się znacznie wyższą całkowitą zawartością fenoli (o 11,5%), tokoferoli (o 15,0%) i fitosteroli (o 9,9%) niż kontrolna (bez obróbki w warunkach PEF).

Owoce palmy daktylowej wpływają korzystnie na zdrowie człowieka, zwłaszcza osób zmagających się z chorobami serca, a ze względu na wysoką zawartość błonnika, wspomagają proces trawienia. Owoce palmy daktylowej uważane są za źródło antyoksydantów oraz związków fenolowych [22]. Siddeeg i wsp. [24] oceniali wpływ PEF na właściwości fizykochemiczne i przeciwutleniające soku z palmy daktylowej przechowywanego w temperaturze chłodniczej. Owoce poddano działaniu PEF o następujących parametrach: często-

tliwość 10 Hz, czas impulsu 100  $\mu$ s, liczba impulsów 30, natężenie pola elektrycznego: 1, 2 i 3 kV/cm. Z badań wynika, że przy stosowaniu największego natężenia pulsacyjnego pola elektrycznego wynoszącego 3 kV/cm ekstrakt wykazywał najsilniejszą aktywność przeciwutleniającą.

W badaniach Bobinaitė i wsp. [25] oceniano wpływ obróbki wstępnej owoców borówki czarnej (*Vaccinium myrtillus* L.) pulsacyjnym polem elektrycznym zarówno na wydajność ekstrakcji i właściwości przeciwutleniające soku otrzymanego przez tłoczenie, jak i na odzysk związków bioaktywnych z produktów ubocznych jagód (placka tłocznego). Zastosowanie PEF (1, 3 i 5 kV/cm przy 10 kJ/kg) znacząco zwiększyło wydajność soku (o 28%) w porównaniu z próbką niepoddaną obróbce. Sok uzyskany z jagód poddanych wstępnej obróbce PEF miał znacznie wyższą całkowitą zawartość fenoli (o 43%), całkowitą zawartość antocyjanów (o 60%) i aktywność przeciwutleniającą (o 31%). Zwiększenie intensywności obróbki PEF powyżej 1 kV/cm nie wpłynęła istotnie na zwiększenie zawartości związków fenolowych oraz poprawę aktywności przeciwutleniającej badanych próbek soku. Wyniki uzyskane w tych badaniach wskazują na zasadność wykorzystania PEF jako łagodnej metody obróbki wstępnej owoców stosowanej w celu poprawy wydajności ekstrakcji związków fenolowych [25].

Puértolas i wsp. [1] badali wpływ PEF na poprawę ekstrakcji antocyjanów i fenoli z czerwonych winogron na etapie maceracji i fermentacji w procesie produkcji wina. Stwierdzono, że zwiększenie natężenia pola elektrycznego z 2 do 7 kV/cm spowodowało wzrost szybkości ekstrakcji antocyjanów i fenoli ogółem. Przedstawiony w cytowanej pracy ciągły system PEF stanowił ważny krok w kierunku zastosowania technologii PEF w skali przemysłowej.

Wpływ wstępnej obróbki skórki winogron za pomocą pulsacyjnego pola elektrycznego przy natężeniu wynoszącym 5 i 10 kV/cm na intensywność koloru, zawartość antocyjanów i polifenoli ogółem oraz cechy wina po fermentacji był badany przez López i wsp. [26]. Zastosowanie obróbki PEF w temperaturze pokojowej powodowało zwiększenie intensywności koloru i wzrost zawartości antocyjanów w odniesieniu do próbek kontrolnych podczas całego procesu winifikacji. Wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego z 5 do 10 kV/cm, w trakcie procesu maceracji następował wzrost intensywności koloru wina oraz wzrastało stężenie antocyjanów. Wyniki te wskazują, że obróbka PEF przed etapem maceracji w procesie produkcji wina czerwonego może przyczynić się do skrócenia czasu trwania maceracji [26].

Liu i wsp. [27] oceniali ekstrakcję rozpuszczalnych w wodzie związków fenolowych z cebuli, która była wspomagana przez obróbkę pulsacyjnym polem elektrycznym oraz badali aktywność przeciwutleniającą ekstraktów. Wyniki wykazały, że wydajność ekstrakcji rozpuszczalnych w wodzie związków fenolo-

wych z cebuli znacznie wzrosła po obróbce PEF. Optymalne parametry pulsacyjnego pola elektrycznego wynosiły: 2,5 kV/cm, 90 impulsów w temperaturze 45°C zarówno dla związków fenolowych, jak i związków flawonoidowych. W tych warunkach zawartość związków fenolowych wzrosła o 2,2 w porównaniu z próbką kontrolną (bez PEF).

Większość produkowanych na świecie pomidorów jest spożywana w postaci przetworzonej: pomidorów obranych (całych lub pokrojonych w kostkę), soków, sosów i ketchupu, których produkcja często wymaga usunięcia z nich skórki [28]. Przemysłowe przetwarzanie pomidorów zazwyczaj obejmuje fazę obierania owoców, polegającą na zastosowaniu roztworów gorącego ługu lub blanszowania parowego. Jednak wymienione metody mają różne wady, takie jak: konieczność usunięcia żrącego roztworu odpadowego o wysokim pH oraz nadmierne zużycie wody i energii [29]. Jak sugeruje literatura, można oczekiwać, że obróbka wstępna PEF będzie miała korzystny wpływ również na permeabilizację skórek pomidora, umożliwiając odzyskiwanie cennych związków wewnątrzkomórkowych [30]. Połączenie blanszowania parowego (ang. SB - steam blanching) całych pomidorów z pulsacyjnym polem elektrycznym, oprócz zmniejszenia energii potrzebnej do obierania pomidorów, może znacząco przyczynić się do odzyskiwania karotenoidów ze skórek. PEF i SB, wywołując znaczne uszkodzenia na poziomie naskórka, spowodowały wzrost zawartości karotenoidów ogółem (do 188% dla PEF i 189% dla SB) oraz mocy antyoksydacyjnej (do 372% dla PEF i 305% dla SB) w odniesieniu do skórek niepoddanych obróbce pomidorów. Zastosowanie zabiegu skojarzonego (PEF+SB) znacząco zwiększyło zawartość karotenoidów i moc przeciwutleniającą ekstraktów [29].

Manzoor i wsp. [31] badali wpływ pulsacyjnego pola elektrycznego różnym natężeniu (3–7 kV/cm i 0–300  $\mu$ s) na wydajność ekstrakcji karotenoidów ze skórki i pulpy pomidora w mieszaninie heksan:aceton:etanol i możliwość zmniejszenia ilości mniej „zielonych” rozpuszczalników w medium ekstrakcyjnym. Permeabilizacja miążgi pomidorowej PEF nie zwiększyła istotnie ekstrakcji karotenoidów. Natomiast traktowanie PEF przy 5 kV/cm poprawiło ekstrakcję karotenoidów ze skórki pomidora o 39% w porównaniu z próbką kontrolną w mieszaninie heksan:etanol:aceton (50:25:25). Zwiększenie natężenia pola elektrycznego z 5 do 7 kV/cm nie zwiększało istotnie ekstrakcji karotenoidów [31]. Obecność acetonu w mieszaninie rozpuszczalników nie wpływała pozytywnie na ekstrakcję karotenoidów, gdy skórki pomidorów były poddawane działaniu PEF. Zastosowanie obróbki PEF pozwoliło natomiast na zmniejszenie udziału procentowego heksanu w mieszaninie ekstrakcyjnej z 45 do 30% bez wpływu na wydajność ekstrakcji karotenoidów. Zdolność antyoksydacyjna ekstraktów uzyska-

nych ze skórki pomidora była skorelowana ze stężeniem karotenoidów i obróbka PEF nie miała na nią wpływu [31].

Kapusta czerwona i burak ćwikłowy są bogatym źródłem związków bioaktywnych: antocyjanów i betalain. Do ekstrakcji soku z kapusty czerwonej stosowano pulsacyjne pole elektryczne o parametrach: natężenie pola elektrycznego 1 kV/cm, 0,66  $\mu$ F i 20 impulsów. PEF wykorzystywano również do zwiększenia wydajności ekstrakcji soku z buraków czerwonych. W tym przypadku parametry pulsacyjnego pola elektrycznego wynosiły: natężenie pola elektrycznego 1,5 kV/cm, 0,66  $\mu$ F i 20 impulsów [32]. W badaniach oznaczono sumę zawartości związków polifenolowych, zawartość antocyjanów (czerwona kapusta) i betalain (buraki) oraz całkowitą aktywność antyoksydacyjną wyciśniętego soku. Obróbka pulsacyjnym polem elektrycznym zwiększyła ( $p \leq 0,01$ ) ekstrakcję soku, sumę fenoli, antocyjanów, betalain oraz aktywność przeciwutleniającą zarówno soku z czerwonej kapusty, jak i soku z buraków w porównaniu z próbkami przygotowanymi bez PEF [32].

W badaniach Bobinaitė [32] oceniano wpływ pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF) na ekstrakcję antocyjanów z czerwonej kapusty przy użyciu wody. Zastosowanie PEF zwiększyło wydajność ekstrakcji antocyjanów z czerwonej kapusty 2,15 razy w porównaniu do próbek kontrolnych ( $p < 0,05$ ). Stabilność cieplna próbek poddanych działaniu PEF i próbek kontrolnych nie różniła się istotnie ( $p > 0,05$ ).

### **3. ZASTOSOWANIE PULSACYJNEGO POLA ELEKTRYCZNEGO W EKSTRAKЦИИ ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH Z PRODUKTÓW UBOCZNYCH PRODUKCJI PIWA**

Młóto piwne (ang. BSG - beer spent grain) jest produktem ubocznym powstającym w produkcji piwa. Zawiera dużo związków bioaktywnych np. związków fenolowych, które można wykorzystać jako składniki funkcjonalne w przemyśle spożywczym [34]. Martín-García i wsp. [34] jako wstępną obróbkę do ekstrakcji tych związków stosowali pulsacyjne pole elektryczne (PEF). Przy optymalnych warunkach PEF wynoszących: 2,5 kV/cm, 50 Hz i 14,5 Hz, stężenie wolnych i związanych związków fenolowych było, odpowiednio: 2,7 i 1,7 razy wyższe niż w przypadku ekstrakcji bez obróbki wstępnej PEF. Wyniki badań wskazują, że zastosowanie PEF jako obróbki wstępnej młóta browarnianego poprawia odzysk fenoli [34]. W kolejnym badaniu obróbka wstępna pulsacyjnym polem elektrycznym (PEF) przy 2,8 kV/cm z 3000 impulsami o szerokości impulsu 20  $\mu$ s została zastosowana do młóta browarnianego (BSG), a następnie do ekstrakcji wodnej w temperaturze 55°C, 220 obr./min przez 16 godzin. Wstępna obróbka PEF wpłynęła na znaczne zwiększenie wydajności ( $p < 0,05$ ) węglowodanów, białka,

skrobi i cukru redukującego w ekstraktach z BSG w porównaniu z próbkami niepoddanymi obróbce [35].

Pulsacyjne pole elektryczne stosowano również w celu poprawy przepuszczalności błony komórkowej drożdży do ekstrakcji białka z drożdży piwarskich. Wyniki wykazały, że wydajność ekstrakcji białka na poziomie  $2,788 \pm 0,014\%$  osiągnięto gdy natężenie pola elektrycznego wynosiło 10 kV/cm, liczba impulsów 8, a stosunek ciecz-ciało stałe wynosił 40:1 [27].

Jednym z produktów ubocznych w przemyśle piwarskim są drożdże piwarskie z odpadów piwnych. Są one źródłem ekstraktów drożdżowych, które wzmacniają lub nadają mięsny posmak produktom spożywczym. Co więcej, w drożdżach z odpadów piwnych jest dość wysoka zawartość trehalozy i można je uznać za ważne źródło tego cukru. Obecnie trehaloza jest wysoko ceniona, ponieważ może działać jako zmiatacz wolnych rodników. Stosowana jest w produkcji kosmetyków jako składnik nawilżający, do produkcji sztucznych łez oraz jako utrwalacz zapachów [36].

W procesie ekstrakcji trehalozy z drożdży piwarskich z odpadów piwnych stosowano pulsacyjne pole elektryczne o wysokiej intensywności w celu poprawy przepuszczalności błony komórkowej drożdży. Badano kilka niezależnych zmiennych, takich jak: pH (od 3 do 7), natężenie pola elektrycznego (od 0 do 50 kV/cm), liczba impulsów (od 0 do 10) i stosunek ciecz-ciało stałe (od 20:1 do 60:1). Wyniki wykazały, że w warunkach natężenia pola elektrycznego 19,97 kV/cm, przy liczbie impulsów 6 i stosunku ciecz-ciało stałe 30:1, stopień ekstrakcji trehalozy osiągnął 2,635% [37]. Ponadto, wydajność ekstrakcji trehalozy poddanej obróbce PEF porównywano z innymi dwiema metodami wspomagającymi ekstrakcję: promieniowaniem mikrofalowym i ultradźwiękami. Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji w warunkach oddziaływania PEF była 15,96 razy wyższa niż w warunkach działania fal mikrofalowych i 34,08 razy wyższa niż w wypadku zastosowania ultradźwięków. Badanie wykazało, że PEF można uznać za obiecującą technikę wspomagającą ekstrakcję trehalozy z odpadów piwnych [37].

## UWAGI KOŃCOWE

W niniejszym przeglądzie omówiono wpływ różnych czynników na ekstrakcję przy wspomaganym pulsacyjnym polem elektrycznym ze wskazaniem optymalnych parametrów jego stosowania w celu zwiększenia wydajności ekstrakcji związków biologicznych z kilku rodzajów materiałów: glonów, warzyw, owoców oraz drożdży piwarskich. Z porównania ekstrakcji z zastosowaniem pulsacyjnego pola elektrycznego z innymi metodami ekstrakcji, włączając konwencjonalne i niekonwencjonalne metody, wynika, że wydajności ekstrakcji tą metodą jest większa



przy krótszym czasie obróbki i mniejszym zużyciu energii. Ekstrakcja wspomagana za pomocą PEF charakteryzuje się niską temperaturą procesu, dzięki czemu zapobiega się utracie związków wrażliwych na ciepło.

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] E. Puértolas, N. López, G. Saldaña, I. Álvarez, J. Raso, *J. Food Eng.*, 2010, **98(1)**, 120.
- [2] I. Sensoy, S. Sastry, *J. Food Sci.*, 2004, **69(1)**, 127.
- [3] K. Loginova, E. Vorobiev, O. Bals, N. Lebovka, *J. Food Eng.*, 2011, **102(4)**, 340.
- [4] S. Toepfl, V. Heinz, D. Knorr, *Pulsed Electric Fields Technology for the Food Industry. Fundamentals and Applications*. Springer, New York, 2006.
- [5] W. Frey, C. Gusbeth, T. Schwartz, *Mol. Membr. Biol.*, 2013, **246(10)**, 769.
- [6] M. Sack, J. Sigler, S. Frenzel, C. Eing, J. Arnold, T. Michelberger, G. Müller, *Food Eng. Rev.*, 2010, **2(2)**, 147.
- [7] K. Nowosad, M. Sujka, U. Pankiewicz, R. Kowalski, *J. Food Sci. Technol.*, 2021, **58(2)**, 397.
- [8] L. Brennan, P. Owende, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2010, **14(2)**, 557.
- [9] I. Rawat, R. Kumar, T. Mutanda, F. Bux, *Appl. Energy*, 2013, **103**, 444.
- [10] L. Gouveia, A. Oliveira, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 2009, **36(2)**, 269.
- [11] C. Joannes, C. Sipaut, J. Dayou, S. Yasir, R. Mansa, *Int. J. Renew. Energy Res.*, 2015, **5(2)**, 598.
- [12] M. Goettel, C. Eing, C. Gusbeth, R. Straessner, W. Frey, *Algal Res.*, 2013, **2(4)**, 401.
- [13] H. Greenwell, L. Laurens, R. Shields, R. Lovitt, K. Flynn, *J. R. Soc. Interface*, 2010, **7(46)**, 703.
- [14] M. Zbinden, B. Sturm, R. Nord, W. Carey, D. Moore, H. Shinogle, S. Stagg Williams, *Biotechnol. Bioeng.*, 2013, **110(6)**, 1605.
- [15] G. Pataro, M. Goettel, R. Straessner, C. Gusbeth, G. Ferrari, W. Frey, *Chem. Eng. Trans.*, 2017, **57**, 67.
- [16] W. Adorno, K. Rezzadori, G. Arend, V. Chaves, F. Reginatto, M. Di Luccio, J. Petrus, *Int. J. Food Sci.*, 2017, **52(3)**, 781.
- [17] M. Soquetta, L. Terra, C. Bastos, *Cy-TA J. Food.*, 2018, **16(1)**, 400.
- [18] H. Wijngaard, M. Hossain, D. Rai, N. Brunton, *Food Res. Int.*, 2012, **46(2)**, 505.
- [19] Z. Liu, X. Zeng, M. Ngadi, *J. Food Process. Preserv.*, 2018, **42(9)**, 13755.
- [20] Z. Zhang, Q. Yu, X. Zeng, Z. Han, D. Sun, R. Muhammad-Aadil, *Int. J. Food Sci.*, 2015, **50(5)**, 1130.
- [21] R. Aadil, X. Zeng, Z. Han, A. Sahar, A. Khalil, U. Rahman, T. Mehmood, *J. Food Process. Preserv.*, 2018, **42(2)**, 13507.
- [22] E. Puértolas, I. de Marañón, *Food Chem.*, 2015, **167**, 497.
- [23] I. Al-Abdoulhadi, S. Al-Ali, K. Khurshid, F. Al-Shryda, A. Al-Jabr, A. Abdallah, *Indian J. Sci. Technol.*, 2011, **4(10)**, 1262.
- [24] A. Siddeeq, M. Faisal Manzoor, M. Haseeb Ahmad, N. Ahmad, Z. Ahmed, M. Kashif Iqbal Khan, A. Ammar, *Process*, 2019, **7(9)**, 585.
- [25] R. Bobinaité, G. Pataro, N. Lamanauskas, S. Šatkauskas, P. Viškelis, G. Ferrari, *J. Food Sci. Technol.*, 2015, **52(9)**, 5898.
- [26] N. López, E. Puértolas, S. Condón, I. Álvarez, J. Raso, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2008, **9(4)**, 477.
- [27] M. Liu, M. Zhang, S. Lin, J. Liu, Y. Yang, Y. Jin, *Afr. J. Microbiol. Res.*, 2012, **6(22)**, 4739.
- [28] C. Rock, W. Yang, R. Goodrich-Schneider, H. Feng, *Food Eng. Rev.*, 2012, **4(1)**, 1.
- [29] G. Pataro, D. Carullo, S. Siddique, M. Falcone, F. Donsi, G. Ferrari, *J. Food Eng.*, 2018, **233**, 65.
- [30] F. Barba, O. Parniakov, S. Pereira, A. Wiktor, N. Grimi, N. Boussetta, E. Vorobiev, *Food Res. Int.*, 2015, **77**, 773.

- [31] M. Manzoor, X. Zeng, A. Rahaman, A. Siddeeg, R. Aadil, Z. Ahmed, D. Niu, *J. Food Sci. Technol.*, 2019, **56(5)**, 2355.
- [32] V. Kannan, *Food Sci. Technol.*, 2011, 11.
- [33] R. Bobinaitė, G. Pataro, N. Lamanauskas, S. Šatkauskas, P. Viškelis, G. Ferrari, *J. Food Sci. Technol.*, 2015, **52(9)**, 5898.
- [34] B. Martín-García, U. Tylewicz, V. Verardo, F. Pasini, A. Gómez-Caravaca, M. Caboni, M. Dalla Rosa, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2020, **64**, 102402.
- [35] B. Kumari, B. Tiwari, D. Walsh, T. Griffin, N. Islam, J. Lyng, D. Rai, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 2019, **54**, 200.
- [36] B. Gibson, C. Boulton, W. Box, N. Graham, S. Lawrence, R. Linfoth, K. Smart, *Yeast*, 2008, **25(8)**, 549.
- [37] Y. Jin, M. Wang, S. Lin, Y. Guo, J. Liu, Y. Yin, *Afr. J. Biotechnol.*, 2011, **10(82)**, 19144.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 sierpnia 2021 r.

# GRZYBY I ODPADY GRZYBOWE JAKO NOWE PREKURSORY DO OTRZYMYWANIA ADSORBENTÓW WĘGLOWYCH

MUSHROOM AND MUSHROOM RESIDUES AS NEW  
PRECURSORS FOR CARBON ADSORBENTS

**Natalia Koźlarek, Aleksandra Bazan-Woźniak,  
Robert Pietrzak\***

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład  
Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań  
\*e-mail: pietrob@amu.edu.pl*

---

Abstract

Wprowadzenie

1. Węgłe aktywne

2. Charakterystyka właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych węgla  
aktywnych otrzymanych z grzybów i odpadu grzybowego

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane


---

**Mgr Natalia Koźlarek** w 2019 roku ukończyła studia licencjackie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W latach 2019-2021 kontynuowała studia magisterskie w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Tematem jej pracy magisterskiej było poszukiwanie nowych adsorbentów biowęglowych z odpadów grzybowych, które w przyszłości będzie można wykorzystać w procesach usuwania gazowych i ciekłych zanieczyszczeń.

---

**Dr Aleksandra Bazan-Woźniak** w 2014 roku ukończyła studia magisterskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2018 roku uzyskała stopień doktora nauk chemicznych. Od 2021 roku jest zatrudniona na stanowisku adiunkta naukowo-badawczego w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jej tematyka badawcza koncentruje się na otrzymywaniu i charakterystyce właściwości fizyko-chemicznych i sorpcyjnych adsorbentów biowęglowych otrzymanych z materiałów odpadowych.




 <https://orcid.org/0000-0002-2365-8919>

---

**Prof. dr hab. Robert Pietrzak** ukończył studia chemiczne w 1998 r. na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu i z tą uczelnią związał swoją karierę zawodową. W 2002 r. uzyskał stopień doktora nauk chemicznych, w 2010 r. stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych, a w roku 2017 tytuł naukowy profesora. Wraz ze swoją grupą badawczą pracuje w Zakładzie Chemii Stosowanej Wydziału Chemii UAM. Zainteresowania naukowe – technologia chemiczna, chemia i technologia węgla i materiałów węglowych, adsorpcja, ochrona środowiska. Obecnie, w kadencji 2020-2024, pełni funkcję prodziekana ds. naukowych oraz I-wiceprezesa PTChem w kadencji 2022-2024.



 <https://orcid.org/0000-0003-1394-3078>

---

## ABSTRACT

Undesirable changes in the bacteriological, physical and chemical properties of water are a consequence of introduction of excessive amounts of inorganic and organic materials to it. These pollutants limit or prevent the use of water for drinking, food production and household purposes. The greatest amounts of pollutants enter the water system with sewage. Also the pesticides, surfactants, organic dyes, artificial fertilizers along with municipal and industrial waste can easily enter water system and threaten the organisms living there. Another, equally important problem is the pollution of atmospheric air. Emission of solid liquid or gas pollutants to the atmosphere has been proved to have significant impact on human health, climate and nature. That is why the search for new and more effective technologies for the environment purification is a continuous challenge. Recently, increasingly often carbon materials are used as effective adsorbents of pollutants from liquid and gas phases.

Keywords: biocarbons, physicochemical properties, physical and chemical activation, adsorption

Słowa kluczowe: biowęgle, właściwości fizykochemiczne, fizyczna i chemiczna aktywacja, adsorpcja

---

---

## WPROWADZENIE

Ostatnie dziesięciolecia przyniosły gwałtowny wzrost liczby ludności i rozwój metropolii. Konsumpcyjny styl życia, wykorzystywanie zasobów oraz ciągły i prężny rozwój technologiczny, spowodowały szybkie wytwarzanie odpadów przemysłowych i komunalnych. Wraz z rozwojem technologicznym zmieniły się typy i ilość wprowadzanych do środowiska zanieczyszczeń i chemikaliów. Coraz poważniejszym problemem jest postępujące skażenie powietrza, wód oraz gleb. Za zanieczyszczenie atmosfery odpowiedzialne są w największym stopniu związki zawierające azot i siarkę oraz tlenki węgla [1,2]. W wodach i glebach można znaleźć m.in. metale ciężkie (rtęć, kadm, chrom, ołów), środki ochrony roślin, nawozy, barwniki organiczne, czy surfaktanty [3,4]. Skala tego zjawiska nie pozwala na bierność i wymusza konieczność opracowania lepszych, skuteczniejszych i korzystnych dla środowiska technologii, pozwalających na zniwelowanie skutków działań człowieka. W tym celu poszukuje się m.in. adsorbentów, które skutecznie będą usuwać zanieczyszczenia z fazy ciekłej i gazowej. Jednym z takich materiałów jest węgiel aktywny [5,6].

Węgiel aktywny jest popularnym, tanim i skutecznym adsorbentem używanym w wielu gałęziach gospodarki: przemyśle chemicznym, farmaceutycznym, motoryzacyjnym, ale też w sektorze spożywczym i naftowym. Ich zdolności adsorpcyjne wynikają z budowy: posiadają one duże pole powierzchni właściwej, która charakteryzuje się wysokim stopniem reaktywności oraz strukturą mikroporowatą o danym rozkładzie i rozmiarze porów [7].

Niska cena i szerokie spektrum zastosowań adsorbentów węglowych wynika z mnogości materiałów używanych do ich otrzymania. Oczywiście są: węgiel kamienny i brunatny, koks, torf i drewno [8]. Wykorzystywane do produkcji tego typu adsorbentów są również surowce, które są odpadami w innych procesach np.: odpady pochodzenia roślinnego, takie jak słoma [9] i łupiny kokosów [10], pestki owoców (moreli, wiśni), twarde łupiny (migdały i orzechy pekan), wyłoki oraz odpady oliwne [11]. Węgiel aktywny produkowany jest także z pozostałości po zbiorze grzybów jadalnych, które są wydajnym i niedrogim prekursorem [12], a uniwersalność i niska cena adsorbentu stwarza nowe możliwości dla technologii ich otrzymania i potencjalnego zastosowania.

### 1. WĘGLE AKTYWNE

Terminem *węgle aktywne* określa się grupę porowatych materiałów węglowych o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i rozbudowanej strukturze porowatej [2]. Strukturę porowatą węgli aktywnych stanowią pory o różnym kształcie i wielkości. Głównym składnikiem budulcowym tego typu adsorbentów jest węgiel pierwiastkowy, którego udział mieści się w przedziale od 80 do 95 % wagowych. Pozostałość stanowią takie pierwiastki jak: wodór, tlen, azot, fosfor, siarka oraz

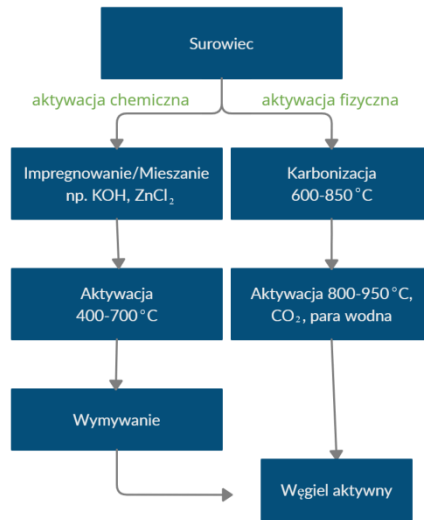
substancja mineralna, którą tworzą tlenki i węglany różnych metali [2].

Dobranie odpowiedniego surowca do produkcji węgla aktywnego jest pierwszym i ogromnie ważnym etapem w procesie. Wybór prekursora wpływa na cały przebieg produkcji. Jego cechy są ściśle związane z właściwościami otrzymywanego adsorbentu oraz mają wpływ na proces technologiczny, w którym selekcjonowane są takie parametry, aby z danego prekursora otrzymać najbardziej efektywny węgiel aktywny z dużą wydajnością. Relatywnie powiązane są również cena oraz ukierunkowane zastosowanie adsorbentu [4]. Biorąc pod uwagę te zależności, należy położyć szczególny nacisk na wybór odpowiedniego prekursora. Uważa się, że odpowiedni materiał wyjściowy powinien cechować się: wysoką zawartością węgla pierwiastkowego; małą zawartością substancji mineralnych i części lotnych; dużą odpornością mechaniczną i termiczną; łatwością w pozyskaniu i możliwie niską ceną [13]. Najpopularniejszymi i stosowanymi na szeroką skalę prekursorami są przede wszystkim: węgle kopalne (węgiel brunatny, kamienny, torf oraz antracyt) oraz drewno. Ich duży udział w tym przemyśle, wynika z łatwości otrzymania dobrze rozwiniętej struktury porowatej podczas procesów karbonizacji i aktywacji [14]. Niestety, mimo że są dobrymi prekursorami, węgle kopalne nie są materiałem odnawialnym, dlatego też poszukuje się innych surowców - odnawialnych oraz odpadowych. W ostatnich latach coraz bardziej popularnym surowcem stała się biomasa rolnicza, która jest zarówno materiałem odnawialnym oraz odpadowym, przez co jej wykorzystywanie można uznać, jako korzystne dla środowiska. Ze względu na niską cenę, szeroką dostępność i ogromną ilość różnego rodzaju biomasy, stała się ona przedmiotem wielu badań [15,16]. I tak węgiel aktywny można pozyskać z: łusek ryżowych, łupin palmowych, czy skórek i pestek owoców [17].

Węgłe aktywne najczęściej spotyka się w postaci granulatu, pyłu węglowego lub włókien węglowych. Otrzymywanie tego typu adsorbentów opiera się na dwóch metodach tj. aktywacji fizycznej i chemicznej [2].

Aktywacja fizyczna jest procesem dwuetapowym. W pierwszej kolejności przeprowadza się karbonizację. W czasie tego procesu dochodzi do termicznej degradacji materiału pierwotnego, którego części lotne zostają uwolnione, a niestabilne wiązania chemiczne zerwane [18]. Karbonizację przeprowadza się zwykle w temperaturach od 600°C do 850°C, bez dostępu powietrza w atmosferze gazu obojętnego (azotu, argonu). W trakcie tego procesu materiał węglowy zostaje wzbogacony w węgiel pierwiastkowy. Z kolei większość heteroatomów (O,H,N,S) jest usuwana w postaci gazowej. W rezultacie powstaje tzw. pierwotna struktura porowata [19]. Niestety produkt karbonizacji charakteryzuje się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, czego konsekwencją jest niska zdolność sorpcyjna. Dlatego też przeprowadza się proces aktywacji, polegający na zgazowaniu otrzymanego

w trakcie karbonizacji materiału węglowego w temperaturze 800-950°C, w obecności czynnika utleniającego, którym mogą być tlenek węgla(IV), para wodna lub tlen [20,21]. Właściwości fizykochemiczne i zdolności sorpcyjne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji fizycznej zależą w dużej mierze od rodzaju użytego do badań prekursora oraz warunków prowadzenia procesu [22]. Znaczny wpływ na stopień rozwinięcia powierzchni właściwej i struktury porowatej węgla aktywnych mają takie parametry jak: temperatura aktywacji, długość trwania procesu oraz aktywność czynnika utleniającego [23]. Główną zaletą aktywacji fizycznej jest jej niski koszt [24].



Rysunek 1. Schemat otrzymywania węgla aktywnych

Figure 1. Scheme of obtaining activated carbons

Drugim sposobem otrzymywania węgla aktywnych jest aktywacja chemiczna [25]. W przeciwieństwie do aktywacji fizycznej jest to proces jednoetapowy, polegający na zaimpregnowaniu lub wymieszaniu prekursora z czynnikiem aktywującym, który poddawany jest następnie obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego [26]. Aktywacja chemiczna przebiega zwykle w temperaturze od 400°C do 700°C. W skali przemysłowej, aktywatorami są przede wszystkim:  $H_3PO_4$  i  $ZnCl_2$  [27] oraz  $KOH$  [28]. Innymi czynnikami aktywującymi stosowanymi na mniejszą skalę, przeważnie laboratoryjną, są: kwas azotowy(V) [29], węglan sodu [30], wodorotlenek sodu [31] oraz węglan potasu [32]. Proces aktywacji chemicznej pozwala na otrzymanie węgla aktywnych o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, ściśle określonej strukturze porowatej oraz niskiej zawartości popiołu



[33]. Ponadto wysoka reaktywność czynników aktywujących umożliwia pominięcie etapu karbonizacji, uzyskanie węgla aktywnego z dużą wydajnością, stosowanie niższych temperatur oraz skrócenie czasu aktywacji [34]. Parametry/właściwości fizykochemiczne węgla aktywnych otrzymanych na drodze aktywacji chemicznej determinują takie czynniki jak: rodzaj prekursora i czynnika aktywującego, stosunek wagowy prekursor/aktywator, temperatura i czas aktywacji, a także szybkość ogrzewania prekursora oraz rodzaj i natężenie przepływu gazu przez reaktor [35]. Aktywacja chemiczna jest jednak procesem drogim. Koszty związane są ze stosowanymi odczynnikami chemicznymi, które są również niebezpieczne i korozyjne. Ponadto, po uzyskaniu adsorbentu, wszystkie produkty rozkładu i nadmiar aktywatora należy oddzielić i usunąć oraz zregenerować lub poddać utylizacji. Te procedury powodują wzrost kosztów procesu, przez co jest on wdrażany rzadziej od aktywacji fizycznej [36].

## **2. CHARAKTERYSTYKA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH I SORPCYJNYCH WĘGLI AKTYWNYCH OTRZYMANYCH Z GRZYBÓW I ODPADU GRZYBOWEGO**

Grzyby shiitake to najczęściej uprawiana odmiana grzybów jadalnych w Chinach [37]. Zarówno szeroka dostępność samych grzybów, jak i odpadów powstających po ich zbiorze pozwala na wykorzystanie ich, jako materiałów wyjściowych przy produkcji węgla aktywnego.

Z. Sun i współpracownicy [37] otrzymali węgle aktywne z grzybów shiitake. Materiał wyjściowy poddali impregnacji z  $K_2CO_3$  oraz aktywowali w odpowiedniej temperaturze w atmosferze azotu (Tabela 1). Zbadali wpływ warunków aktywacji chemicznej na parametry teksturalne produktu końcowego. Na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji  $N_2$  określili powierzchnię właściwą ( $S_{BET}$ ) badanych węgla aktywnych metodą Brunauera-Emmetta-Tellera. Powierzchnia właściwa węgla otrzymanych z grzybów shiitake wynosiła od 550 do 2330  $m^2/g$  (Tabela 2). Porównując dane zawarte w obu Tabelach (1 i 2) można zauważyć wpływ zmiany parametrów procesu na strukturę porowatą i wydajność otrzymywania węgla aktywnych. Wzrost temperatury aktywacji powodował zmniejszenie wydajności procesu oraz tworzenie się porów o większym rozmiarze. Na podstawie omawianych danych (Tabele 1 i 2) można również stwierdzić, że najkorzystniejsze parametry teksturalne odnotowano dla próbek, dla których stosunek aktywatora do prekursora wynosił 1.5. Wydłużenie czasu aktywacji pomimo, iż spowodowało spadek wydajności otrzymywania węgla aktywnych, to jednak przyczyniło się do wzrostu całkowitej objętości porów. Ostatnim analizowanym parametrem była technika mieszania aktywatora z prekursorem.

Mieszaniem „na sucho” uzyskano wyższą wydajność, jednak lepiej rozwiniętą strukturą porowatą charakteryzowały się węgle poddane impregnacji na mokro.

Tabela 1. Warunki otrzymywania węgla aktywnych  
Table 1. The preparation conditions of activated carbons

Numer próbki	Temperatura aktywacji [°C]	Szybkość ogrzewania [°C/min]	Czas aktywacji [min]	Stosunek masowy	Technika mieszania
1	600	5	90	1,5	impregnacja
2	700	5	90	1,5	impregnacja
3	800	5	90	1,5	impregnacja
4	900	5	90	1,5	impregnacja
5	800	5	90	0.5	impregnacja
6	800	5	90	1	impregnacja
7	800	5	90	2	impregnacja
8	800	5	90	1,5	impregnacja
9	800	5	90	1,5	impregnacja
10	800	5	120	1,5	impregnacja
11	800	5	150	1,5	impregnacja
12	800	5	180	1,5	impregnacja
13	800	2	90	1,5	impregnacja
14	800	8	90	1,5	impregnacja
15	800	5	90	1,5	„na sucho”

W dalszej części pracy Z. Sun i współpracownicy dla jednego z otrzymanych węgli (próbka numer 3) badali zdolności sorpcyjne wobec jodu i błękitu metylenowego, które wyniosły odpowiednio 1432 mg/g oraz 872 mg/g. Wysoka liczba jodowa i doskonała zdolność adsorpcji błękitu metylenowego potwierdzają ogromny potencjał węgli aktywnych otrzymywanych z grzybów shiitake do różnych potencjalnych zastosowań przemysłowych, np. oczyszczania wody.

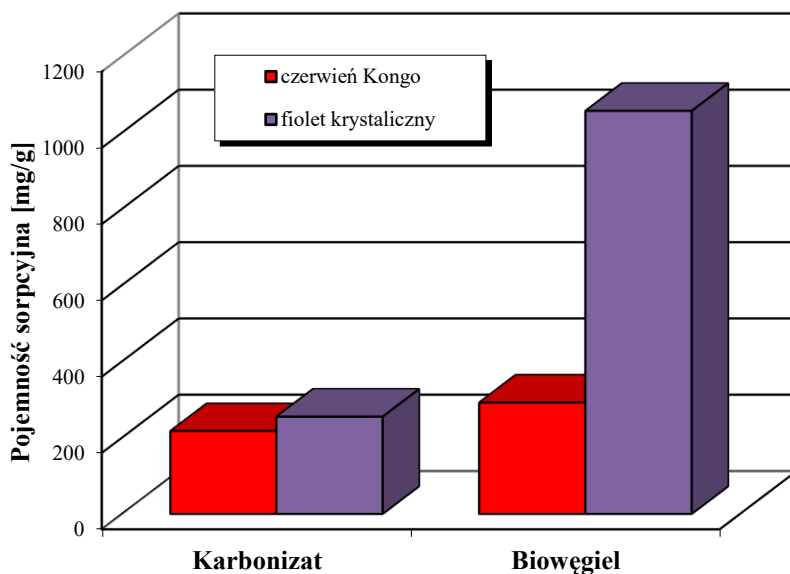
Tabela 2. Parametry teksturalne węgla aktywnych i wydajność procesu  
 Table 2. Textural parameters and yield of activated carbons

Numer próbki	Wydajność [%]	Powierzchnia właściwa [m <sup>2</sup> /g]	Powierzchnia mikroporów [m <sup>2</sup> /g]	Średnia średnica porów [nm]	Całkowita objętość porów [cm <sup>3</sup> /g]	Objętość mikroporów (cm <sup>3</sup> /g)
1	34,3	550	296	2,97	0,408	0,128
2	23,7	1433	1233	1,95	0,700	0,488
3	19,6	2014	1651	2,11	1,062	0,691
4	13,6	1343	486	3,06	1,027	0,224
5	18,3	1248	1030	2,04	0,636	0,432
6	21,9	1849	1484	2,09	0,965	0,620
7	19,1	1953	1587	2,09	1,021	0,668
8	22,8	1802	1543	1,99	0,896	0,618
9	22,0	1781	1543	1,99	0,887	0,625
10	19,3	2049	1637	2,13	1,094	0,696
11	18,0	2274	1701	2,18	1,242	0,743
12	18,5	2330	1797	2,13	1,241	0,782
13	22,8	2144	1678	2,21	1,182	0,710
14	18,7	2002	1682	2,02	1,032	0,681
15	23,9	1691	1364	2,14	0,907	0,565

Szacuje się, że na każdy kilogram uprawianych grzybów powstaje około 5 kg zużytego substratu grzybowego (Spent Mushroom Substrate - SMS), który jest traktowany jako produkt uboczny. Skala produkcji powoduje, że ilości SMS są bardzo duże i mogą powodować problemy dla środowiska, takie jak wzmożone wydzielanie CO<sub>2</sub>, czy zanieczyszczenie wód gruntowych [38].

D.D. Sewu i współpracownicy [38] do produkcji biowęgla wykorzystali zużyty substrat grzybowy (SMS). Materiał wyjściowy poddano pirolizie w temperaturze 450°C przez 4 godziny. Następnie karbonizat aktywowano przy użyciu pary wodnej

w 800°C w czasie 2 godzin. Karbonizat i biowęgiel zostały przebadane pod kątem ich zdolności do usuwania kationowych i anionowych barwników organicznych na przykładzie czerwieni Kongo i fioletu krystalicznego (Rysunek 1).



Rysunek 1. Adsorpcja czerwieni Kongo i fioletu krystalicznego na biomateriałach

Figure 1. Adsorption of Congo red and crystal violet onto biomaterials

Na podstawie analizy danych przedstawionych na Rysunku 1 można stwierdzić, że karbonizat był w stanie zaadsorbować 217 mg czerwieni Kongo i 292 mg fioletu krystalicznego natomiast biowęgiel 255 mg czerwieni Kongo i aż 1057 mg fioletu krystalicznego. Tak wysoka pojemność sorpcyjna wobec fioletu krystalicznego dowodzi, iż zużyty substrat grzybowy może z powodzeniem być wykorzystywany do produkcji efektywnych adsorbentów biowęglowych, które będą wykazywały wysoką skuteczność w usuwaniu organicznych zanieczyszczeń z fazy ciekłej.

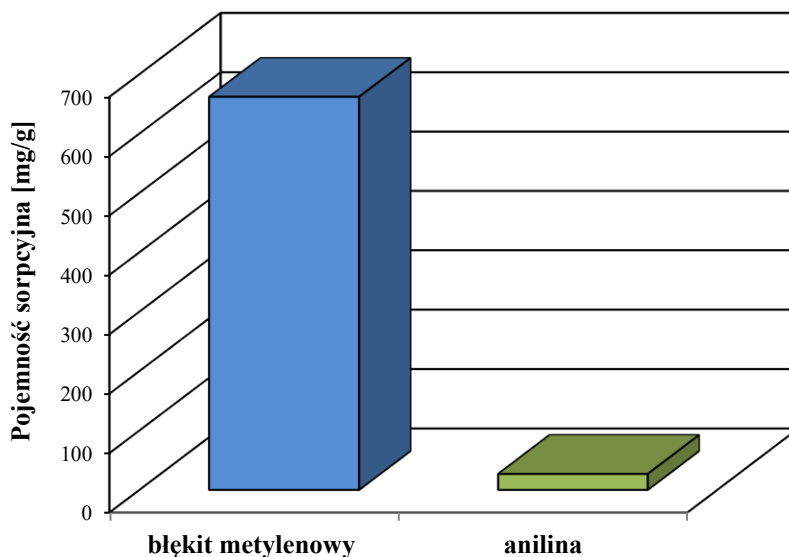
Zużyty substrat grzybowy został również wykorzystany do produkcji biowęgla, który zastosowano w procesie oczyszczania ścieków z azotu amoniakalnego. Jak podkreślają autorzy pracy [39] wybór takich badań wynika z narastającego problemu, jakim jest nadmierne używanie nawozów, co w konsekwencji prowadzi do wysokiego poziomu amoniaku w ściekach powodując tym samym eutrofizację wód [40]. Prekursor poddano pirolizie w obecności azotu w 550°C przez 2 godziny. Dla tak otrzymanego biowęgla S.F. Halim i współpracownicy oznaczyli zawartość popiołu i skład pierwiastkowy (Tabela 3), a także powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych za pomocą miareczkowania Boehma [39].

Tabela 3. Skład pierwiastkowy oraz ilość popiołu (%w/w suchej masy) dla prekursora i biowęgla [39]  
 Table 3. Elemental composition and ash content (% w/w dry basis) for precursor and biocarbon [39]

Pierwiastek	Prekursor	Biowęgiel
C	44,0	72,8
O	21,4	18,6
H	5,8	2,0
N	1,0	0,1
S	0,1	0,0
Zn	0,1	0,1
Pb	0,2	0,2
Mg	0,8	0,8
K	0,5	0,1
Cr	0,1	0,1
Ca	12,8	2,8
Popiół	27,8	6,5

Obróbka termochemiczna prekursora sprawiła, iż produkt pirolizy charakteryzował się znacznie większym udziałem węgla pierwiastkowego oraz niższą zawartością pozostałych pierwiastków, aniżeli materiał wyjściowy. Ponadto proces pirolizy przyczynił się do spadku zawartości substancji mineralnej w wytworzonym materiale biowęglowym. Z kolei na podstawie miareczkowania Boehma określono, iż na powierzchni biowęgla znajduje się 0,8 mmol/g grup kwasowych i 0,2 mmol/g ugrupowań o charakterze zasadowym. W dalszej części pracy autorzy dowiedli, iż adsorpcja azotu amoniakalnego na otrzymanym biowęglu zachodzi zgodnie z modelem pseudo drugiego rzędu, a izotermę sorpcji najlepiej opisuje model Dubinina i Raduszkiewicza. Maksymalna pojemność adsorpcyjna dla tego modelu wynosiła 12,6 mg/g. W pracy wykazano, iż otrzymana pojemność jest wyższa w porównaniu z dostępnym na rynku handlowym węglem aktywnym. Badania S.F. Halim dowodzą, iż zużyty substrat grzybowy może być z powodzeniem stosowany do usuwania azotu amoniakalnego ze ścieków powstałych po nawożeniu gleb rolniczych [39].

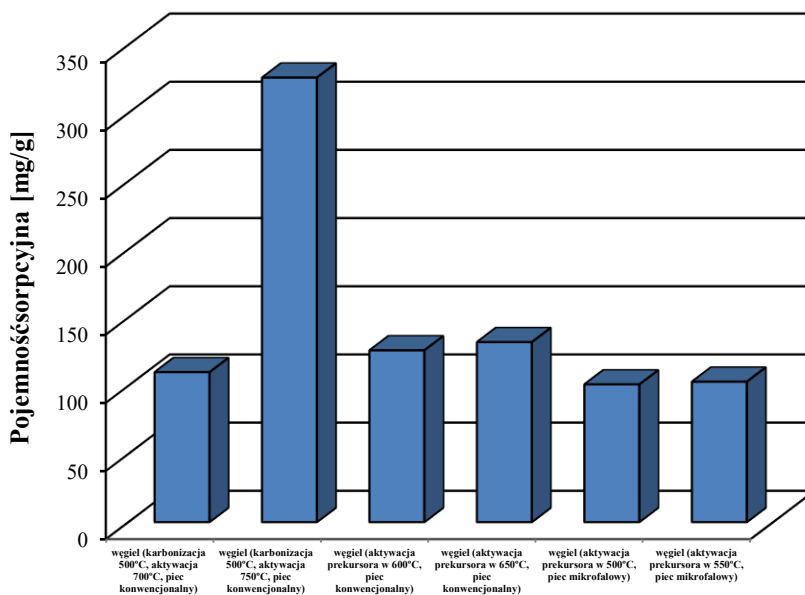
W pracy F. Zhanga i współpracowników [41] pozostałości grzybów jadalnych zostały wykorzystane do otrzymania węgla aktywnego na drodze aktywacji chemicznej chlorkiem cynku. Materiał węglowy został następnie przebadany pod kątem zdolności do usuwania ciekłych zanieczyszczeń z wody na przykładzie błękitu metylenowego i aniliny. Izoterma adsorpcji/desorpcji  $N_2$  wykazała, że otrzymany węgiel charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą  $1070 \text{ m}^2/\text{g}$ , z kolei całkowita objętość porów wynosiła  $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Badania adsorpcyjne wykazały, iż węgiel aktywny otrzymany na drodze aktywacji chemicznej chlorkiem cynku jest w stanie maksymalnie zaadsorbować  $662 \text{ mg}$  błękitu metylenowego i  $27 \text{ mg}$  aniliny (Rysunek 2).



Rysunek 2. Adsorpcja błękitu metylenowego i aniliny na węglu aktywnym  
Figure 2. Adsorption of methylene blue and aniline onto activated carbon

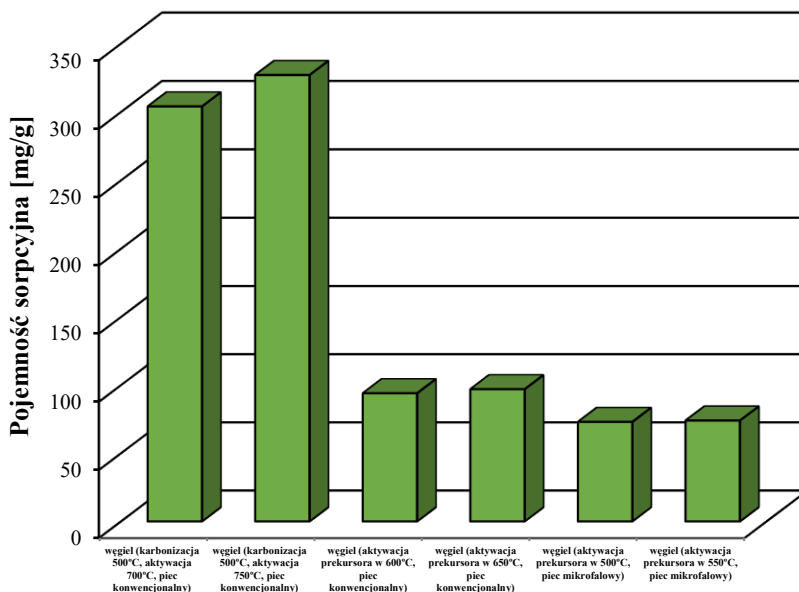
W obu przypadkach adsorpcja zachodziła zgodnie z modelem Langmuira i modelem kinetycznym pseudo drugiego rzędu. Badania termodynamiczne wykazały, że adsorpcja badanych zanieczyszczeń jest procesem endotermicznym i zachodzi w sposób spontaniczny. Skuteczność usuwania błękitu metylenowego wynosiła ponad 99%, a aniliny 86% z roztworów wodnych. Ponadto węgiel aktywny przedstawiony w pracy [41] wykazywał dobre właściwości regeneracyjne przy użyciu 90% roztworu etanolu. Po trzech cyklach regeneracji stopień usunięcia  $100 \text{ mg/l}$  błękitu metylenowego i  $10 \text{ mg/l}$  aniliny wynosił, ponad 75%. Dlatego też otrzymany węgiel aktywny może być stosowany jako wydajny, ekonomiczny i nadający się do recyklingu adsorbent do oczyszczania ścieków zawierających badane zanieczyszczenia.

W ciągu ostatnich lat obserwuje się znaczący wzrost liczby badań dotyczących właściwości grzybów leczniczych [42]. Jednym z nich jest gatunek *Inonotus obliquus*. Grzyb ten znany jest w Polsce pod takimi nazwami jak: błyskoperek podkorowy, huba ukośna, czy huba brzoźowa [43]. *Inonotus obliquus* poddaje się ekstrakcji nadkrytycznej w celu pozyskania terpenoidów, polisacharydów, czy cytokinin [44,45]. Odpad stanowiący pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej grzybów, może stanowić prekursor do produkcji adsorbentów węglowych. R Pietrzak i współpracownicy [46] otrzymywali węgle aktywne na drodze aktywacji fizycznej i bezpośredniej pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej *Inonotus obliquus*. Węgłe aktywne zostały otrzymane z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego i mikrofalowego. Wytworzone sorbenty węglowe poddano badaniom adsorpcyjnym wobec błękitu metylenowego i zieleni malachitowej z ich roztworów wodnych. Największą pojemnością sorpcyjną wobec błękitu metylenowego (300 mg/g, Rysunek 3) i zieleni malachitowej (323 mg/g, Rysunek 4) charakteryzowały się węgłe aktywne otrzymane w wyniku aktywacji fizycznej w piecu konwencjonalnym.



Rysunek 3. Adsorpcja błękitu metylenowego na węglach aktywnych

Figure 3. Adsorption of methylene blue onto activated carbons



Rysunek 4. Adsorpcja zieleni malachitowej na węglach aktywnych  
Figure 4. Adsorption of malachite green onto activated carbons

Badania dowiodły, że sorbenty węglowe otrzymane za pomocą ogrzewania konwencjonalnego, charakteryzowały się wyższą efektywnością w usuwaniu barwników organicznych z ich wodnych roztworów w porównaniu z materiałami pozyskanymi w piecu mikrofalowym. Ponadto w przypadku wszystkich węgli aktywnych zaobserwowano, iż wraz ze wzrostem temperatury aktywacji wzrastała efektywność usuwania błękitu metylenowego i zieleni malachitowej. Z kolei na podstawie przebiegu izoterm przedstawionych w pracy [46] autorzy stwierdzili, iż, ilość zaadsorbowanych barwników organicznych zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia początkowego barwnika. Wynikało to najprawdopodobniej z faktu, że przy niskich stężeniach proces adsorpcji związków organicznych na powierzchni materiałów porowatych przebiegał w sposób losowy [5].

## UWAGI KOŃCOWE

Niniejszy artykuł jest publikacją przeglądową, który przedstawia obecny stan wiedzy na temat pozyskiwania sorbentów węglowych z odpadów grzybowych, które następnie wykorzystywane są w procesach usuwania ciekłych zanieczyszczeń. Wykorzystanie tego typu prekursorów może nieść pozytywne skutki dla środowiska, ponieważ zagospodarowuje się niepotrzebny, odpadowy materiał, którego utylizacja wymaga nakładów energii. Adsorbenty węglowe pozyskane z odpadów grzybowych



mogą z powodzeniem konkurować z komercyjnymi węglami aktywnymi. Koncepcja uzyskiwania węgla aktywnych z tego typu materiałów wyjściowych wymaga dalszej pracy i dogłębnych badań, które pozwolą na udoskonalenie procesu otrzymywania sorbentów węglowych charakteryzujących się wysoką skutecznością adsorpcyjną wobec badanych zanieczyszczeń.

### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K.Y. Foo, B.H. Hameed, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**, 54.
- [2] R.Ch. Bansal, M. Goyal, *Adsorpcja na węglu aktywnym*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2009.
- [3] Y.H. Chen, P.J Huang, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 106766.
- [4] R. Sharma, P.K. Klar, S. Dash, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2021, **624**, 126847.
- [5] A. Bazan-Woźniak, R. Pietrzak, *J. Chem. Eng.*, 2020, **393**, 124785.
- [6] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Wolski, R. Pietrzak, *Materials*, 2021, **14**, 3192.
- [7] P.S. Pauletto, T.J. Bandoz, *J. Hazard. Mater.*, 2022, **425**, 127810.
- [8] Y. Jiang, Q. Xie, Y. Zhang, C. Geng, B. Yu, J. Chi, *Int. J. Min. Sci. Technol.*, 2019, **29**, 513.
- [9] K. Januszewicz, P. Kazimierski, M. Klein, D. Kardaś, J. Łuczak, *Materials*, 2020, **13**, 2047.
- [10] T.J. Bandoz, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, 2006.
- [11] M.M. Yeganeh, T. Kaghazchi, M. Soleimani, *Chem. Eng. Technol.*, 2006, **29**, 1247.
- [12] H. Li, L. Liu, J. Cui, J. Cui, F. Wang, F. Zhang, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 14262.
- [13] P. Nowicki, R. Pietrzak, *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Wydawnictwo Uniwersytet Rzeszowski, 2012.
- [14] R. Pietrzak, H. Wachowska, P. Nowicki, *Energ. Fuels*, 2006, **20**, 1275.
- [15] A. Bazan-Woźniak, P. Nowicki, R. Pietrzak, *Environ. Res.*, 2018, **161**, 456.
- [16] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **181**, 1088.
- [17] S. Karadirek, H. Okkay, *J. Ing. Eng. Chem.*, 2018, **63**, 340.
- [18] N. Sazali, W.N.W. Salleh, A.F., *Mater. Res. Found.*, 2021, **113**, 203.
- [19] W.M.A.W. Daud, W.S.W. Ali, M.Z. Sulaiman, *Carbon*, 2000, **38**, 1932.
- [20] J. Y. Chen, *Activated Carbon Fiber and Textiles*, Woodhead Publishing, 2016.
- [21] P. Nowicki, H. Wachowska, *Wiad. Chem.*, 2008, **62**, 827.
- [22] S.A. Mirzaee, B.Bati, M.R. Valizadeh, H.T.Gomes, Z. Noorimotlagh, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2022, **167**, 116.
- [23] M. Yu, Y. Han, J. Li, L. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2017, **317**, 493.
- [24] T. Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R.C. Brown, *Fuel*, 2004, **105**, 53.
- [25] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, *Environ. Chem. Lett.*, 2020, **18**, 393.
- [26] J.W. Kim, M.H. Sohn, D.S. Kim, S.M. Sohn, Y.S. Kwon, *J. Hazard. Mater.*, 2001, **85**, 301.
- [27] H. K. Yağmur, İ. Kaya, *J. Mol. Struct.*, 2021, **1232**, 130071.
- [28] J. Romanos, M. Beckner, T. Rash, L. Firlej, B. Kuchta, P. Yu, G. Suppes, C. Wexler, P. Pfeifer, *Nanotechnology*, 2012, **233**, 7.
- [29] L. Zeng, X. Lou, J. Zhang, C. Wu, J. Liu, C. Jia, *Surf. Coat. Technol.*, 2019, **357**, 580.
- [30] J. Zhang, W. Zhang, H. Zhang, J. Pang, G. Cao, M. Han, Y. Yang, *Mater. Lett.*, 2017, **206**, 67.
- [31] S. Norouzi, M. Heidari, V. Alipour, O. Rahmanian, M. Fazlzadeh, F. Mohammadi-moghadam, H. Nourmoradi, B. Goudarzi, K. Dinadarloo, *Bioresource Technol.*, 2018, **258**, 48.
- [32] I.I.G. Inal, S.M. Holmes, A. Banford, Z. Aktas, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **357**, 696.

- [33] M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, A.E. Pütün, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **261**, 247.
- [34] Y. Zhang, X. Song, Y. Xu, H. Shen, X. Kong, H. Xu, *J. Clean. Prod.*, 2019, **210**, 366
- [35] Ö. Akçakal, M. Şahin, M. Erdem, *Chem. Eng. Commun.*, 2019, **206**, 888.
- [36] P.K. Ingle, K. Attarkar, V.K. Rathod, *Green Process. Synth.*, 2019, **8**, 46.
- [37] Z. Sun, C. Srinivasakannan, J. Liang, X. Duan, *Arab. J. Sci. Eng.*, 2019, **44**, 5443 .
- [38] D.D. Sewu, H. Jung, S.S. Kim, D.S. Lee, S.H. Woo, *Bioresource Technol.*, 2019, **277**, 77.
- [39] S.F. Halim, S.K. Young, C.C. Tay, *Pertanika J. Sci. Technol.*, 2017, **25**, 9.
- [40] H.A. Aziz, M.N. Adlan, M.S.M. Zahari, S. Alias, *Waste. Manag. Res.*, 2004, **22**, 371.
- [41] H. Li, L. Liu, J. Cui, Jiali Cui, F. Wang, F. Zhang, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 14262.
- [42] F.Q. Song, Y. Liu, X.S. Kong, W. Chang, G. Song, *Asian Pacific J. Cancer. Prev.*, 2013, **14** 1571.
- [43] J. Burczyk, A. Gawron, M. Slotwinska, B. Śmietana, K. Terminska, *Boll Chim Farm.*, 1996, **135**, 306.
- [44] L. Fan, S. Ding, L. Ai, K. Deng, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **90**, 870.
- [45] N. Handa, T. Yamad, R. Tanaka, *Phytochemistry*, 2010, **71**, 1774.
- [46] A. Bazan-Woźniak, K. Machelak, R. Pietrzak, *Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, 2019.

Praca wpłynęła do Redakcji 22 lutego 2022 r.

## INFORMACJE

---



## MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowoczesnie zarządzanym przedsiębiorstwem.

Produkujemy laboratoryjne demineralizatory, zaprojektowane zgodnie z wytycznymi polskich i europejskich norm, wykorzystując najnowsze technologie oczyszczania wody.

Jesteśmy w stanie zaplanować całą gospodarkę wodną w laboratorium, z pełną dokumentacją kwalifikacyjną.

Hydrolab aktualnie posiada w swojej ofercie ponad sto modeli urządzeń do oczyszczania wody.



Firma CEMIS-TECH Sp. z o.o. powstała w celu promowania ekologicznych rozwiązań firmy SOAPY-EUROPE na rynku polskim i rynkach środkowej Europy. Jednakże energiczne poczynania naszego profesjonalnego zespołu, zaowocowały rozszerzeniem działalności na segment laboratoryjny.

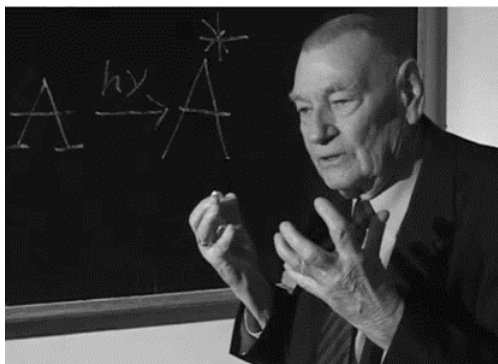
W chwili obecnej CEMIS-TECH Sp. z o.o. jest wyłącznym i autoryzowanym przedstawicielem w Polsce tak uznanych firm jak: CEM Corporation, Syrris, Thales Nano, ZUELAB, Getinge czy F-DGSI.

Ambicją naszej firmy jest dostarczenie Państwu nie tylko zamówionego sprzętu. Nasi specjaliści pomogą w wyborze urządzeń i dostosują ofertę do Państwa specyficznych wymagań aplikacyjnych. Proponujemy też grupowe bądź indywidualne szkolenia w naszym laboratorium aplikacyjnym w Kamp-Lintfort lub w Poznaniu. Ułatwi to Państwu szybkie opracowanie własnych metodyk analitycznych lub przygotowania próbek do analizy.

CEMIS-TECH Sp. z o.o. organizuje we współpracy z Uniwersytetem Jana Kochanowskiego w Kielcach coroczne Sympozjum na Łysej Górze. Możecie tam Państwo zapoznać się z najnowszymi osiągnięciami polskiej i światowej analityki chemicznej, a także indywidualnie skonsultować swoje problemy z najwybitniejszymi postaciami polskiej chemii.



## Zmarł prof. dr hab. Stefan Paszyc



Z żalem zawiadamiamy, że dnia 12 stycznia 2022 r. zmarł w wieku 97 lat prof. dr hab. Stefan Paszyc wiceprezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego w latach 1989 -1991, emerytowany profesor Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Był autorem lub współautorem wielu oryginalnych publikacji naukowych oraz

pierwszego polskiego podręcznika akademickiego z fotochemii „Podstawy Fotochemii”, PWN (wyd. 1981 oraz 1991). Prof. Paszyc był także prorektorem UAM w latach 1982-1984. Został uhonorowany m.in. Krzyżem Komandorskim Orderu Odrodzenia Polski, Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski. Z odejściem Profesora polska chemia poniosła wielką stratę.

## Członek Prezydium ZG PTChem Prof. Rafał Latajka otrzymał tytuł profesora



Z przyjemnością informujemy, że członek Prezydium ZG PTChem Prof. Rafał Latajka otrzymał tytuł profesora.

Serdecznie gratulujemy!

## **VII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików - w trybie on-line**

Serdecznie zapraszamy do udziału w VII Szczecińskim Sympozjum Młodych Chemików, które odbędzie się w trybie on-line w dniach 23-27 maja 2022 r. Organizatorami sympozjum są: Szczeciński Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Sympozjum dedykowane jest studentom, doktorantom, młodym pracownikom naukowym reprezentującym uczelnie i instytuty naukowe oraz wykonującym prace o tematyce związanej z naukami chemicznymi, fizycznymi, biologicznymi oraz pokrewnymi. Osoby chcące wziąć udział w Sympozjum proszone są o przesłanie zgłoszenia wraz ze streszczeniem w terminie do 31 marca 2022 r. na adres: [ssmch2022@zut.edu.pl](mailto:ssmch2022@zut.edu.pl).

Koszt udziału w sympozjum wynosi 150 zł. Opłata za publikację monografii wynosi 300 zł plus VAT(23 %) i ponoszona będzie po jej zaakceptowaniu przez recenzentów i redakcję naukową.

Szczegółowe informacje można znaleźć na stronie Oddziału Szczecińskiego PTChem

## **THE SILESIA MEETINGS ON POLYMER MATERIALS POLYMAT2022**

Serdecznie zapraszamy na konferencję THE SILESIA MEETINGS ON POLYMER MATERIALS POLYMAT2022, która odbędzie się dnia 17.03.2022 w Zabrzu. Konferencja jest poświęcona pamięci prof. Andrzeja Dworaka, który był niekwestionowanym autorytetem w dziedzinie chemii polimerów i materiałów polimerowych.

Wykłady plenarne zgodzili się wygłosić wybitni międzynarodowi naukowcy, przyjaciele prof. Andrzeja Dworaka: prof. Brigitte Voit (Leibniz Institute of Polymer Research, Drezno, Niemcy), prof. Rainer Haag (Freie Universität Berlin, Niemcy), prof. Stergios Pispas (National Hellenic Research Foundation, Ateny, Grecja), prof. Axel Müller (Uniwersytet Johannesesa Gutenberga, Moguncja, Niemcy) oraz prof. Petar Petrov (Instytut Polimerów Bułgarskiej Akademii Nauk, Sofia, Bułgaria).

Konferencja organizowana jest pod patronatem Europejskiej Federacji Polimerów (EPF), we współpracy z Komitetem Chemii PAN, Polskim Towarzystwem Chemicznym oraz czasopismami Polymers i Przemysł Chemiczny.

Szczegóły konferencji oraz formularz rejestracji znajdują się na stronie <https://polymat2022.cmpw-pan.pl/>



**ETCC2022 - European Technical Coatings Congress****12-14 July 2022      Krakow, Poland****Since 1950      [www.etcc2022.org](http://www.etcc2022.org)**

Zapraszamy do udziału w międzynarodowym prestiżowym kongresie **ETCC2022 - European Technical Coatings Congress** ([www.etcc2022.org](http://www.etcc2022.org)), który odbędzie się 12-14 lipca 2022 w Auditorium Maximum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Prezentacje ETCC2022 dotyczą najnowszych osiągnięć nauki i techniki w zakresie: farb, lakierów, surowców, materiałów budowlanych, klejów, technologii i koncepcji z nimi związanych.

W ciągu trzech dni trwania kongresu odbędą się prezentacje plenarne, 6 sesji równoległych, prezentacje posterów oraz wystawa. Dwustu prelegentów reprezentujących największe firmy, instytuty i uniwersytety z wielu krajów całego świata przedstawi najnowsze osiągnięcia naukowe i techniczne.

**ZAREJESTRUJ SIĘ. Skorzystaj z wymiernych korzyści z uczestnictwa.**

Więcej informacji na: [www.etcc2022.org](http://www.etcc2022.org)

Organizatorzy kongresu ETCC2022 :

**FATIPEC** - Federation of Associations of Technicians for Industry of Paints in European Countries ([www.fatipecc.com](http://www.fatipecc.com)) oraz **SITPChem** - Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego ([www.sitpchem.org.pl](http://www.sitpchem.org.pl))

W przypadku pytań prosimy o kontakt z Komitetem Organizacyjnym Kongresu:

e-mail: [etcc2022@sitpchem.org.pl](mailto:etcc2022@sitpchem.org.pl)

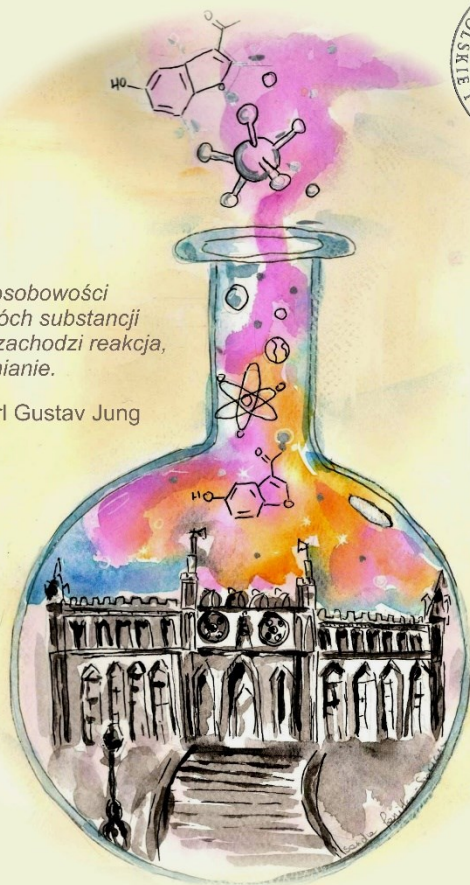
# 64. Zjazd Naukowy PTChem

Lublin, 11-16 września 2022 r.



*Spotkanie dwóch osobowości  
jest jak kontakt dwóch substancji  
chemicznych: jeśli zachodzi reakcja,  
obie ulegają przemianie.*

Carl Gustav Jung



UMCS  
UNIWERSYTET MIEJZDROJSKI

KATEDRA  
UNIWERSYTETU  
KUL  
KUL



IP  
UNIWERSYTET  
PRZYRODNICZY  
W LUBLINIE



POLITECHNIKA  
LUBLIŃSKA



Instytut Fizyki  
PAN



Instytut  
Fizyki  
PAN

## REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPISIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

### 1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne **wartościowe** materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkowa ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowana na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informacje na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

### 2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.
- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, [http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user\\_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216\\_MNISW\\_broszura\\_210x210.pdf](http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNISW_broszura_210x210.pdf).
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności

naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamania i naruszania zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.

- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

### 3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. **stron nadliczbowych** tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej- kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”. Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również **za strony drukowane w kolorze** (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

### 4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

#### 4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

#### 4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).
- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.
- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, **nie numerujemy działów**: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane. Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., **nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych**).
- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).
- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.
- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).
- **Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:**
  - tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
  - pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
  - pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
  - spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:  
Abstract  
Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń  
Wprowadzenie  
1. Tytuł rozdziału  
1.1. Tytuł podrozdziału itp.  
Uwagi końcowe  
Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

• **Kolejne strony pracy powinny zawierać:**

- **notki o autorach** pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. **Pliki jakie należy przekazać do Redakcji**),
- **obszerne streszczenie pracy w języku angielskim** (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz **słowa kluczowe** – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,
- **wykaz stosowanych skrótów** – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI – selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. *Selective Serotonin Reuptake Inhibitor*),
- **dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.**

• **Tabele, rysunki, fotografie**

Tabele i rysunki **powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście** oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szrotki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.

Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).

Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, **każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.**

• **Piśmiennictwo cytowane**

Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.

W przypadku **artykułów z czasopism tradycyjnych**, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, **numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką**, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.

[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, **61**, 473.

[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, **51**, 3.

W przypadku **książek** najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.

[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.

[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999

W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.

[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

### **4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji**

**Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy** do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać **jeden** plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

**Po uzyskaniu pozytywnej recenzji** i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szczytki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkował **czarno-białym wydrukiem wersji papierowej**. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przesyłać pocztą elektroniczną na adres: [czasopisma@ptchem.pl](mailto:czasopisma@ptchem.pl), zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

*Redakcja „Wiadomości Chemicznych”*

## SPIS TREŚCI

Daria JANISZEWSKA, Małgorzata SZULTKA-MŁYŃSKA, Bogusław BUSZEWSKI: Analityka antybiotyków $\beta$ -laktamowych w układzie <i>in silico</i> , <i>in vitro</i> oraz <i>in vivo</i> .....	109
Kacper POBŁOCKI, Juliusz WALCZAK, Joanna DRZEŹDŹON, Dagmara JACEWICZ: Katalizatory wykorzystywane w syntezie biodiesla .....	129
Paweł E. TOMASZEWSKI: Wyspowy diagram fazowy dla nanokryształów .....	145
Patrycja JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA: Recykling chemiczny tworzyw sztucznych .....	157
Kewin ANDRZEJEWSKI, Wiktor CZYŻÓW, Dagmara JACEWICZ, Joanna DRZEŹDŹON: Polimery z pamięcią kształtu i ich otrzymywanie .....	183
Karolina NOWOSAD: Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF) jako zabiegu wspomagającego ekstrakcję .....	207
Natalia KOŹLAREK, Aleksandra BAZAN-WOŹNIAK, Robert PIETRZAK: Zastosowanie pulsacyjnego pola elektrycznego (PEF) jako zabiegu wspomagającego ekstrakcję .....	221
<b>Informacje</b> .....	237