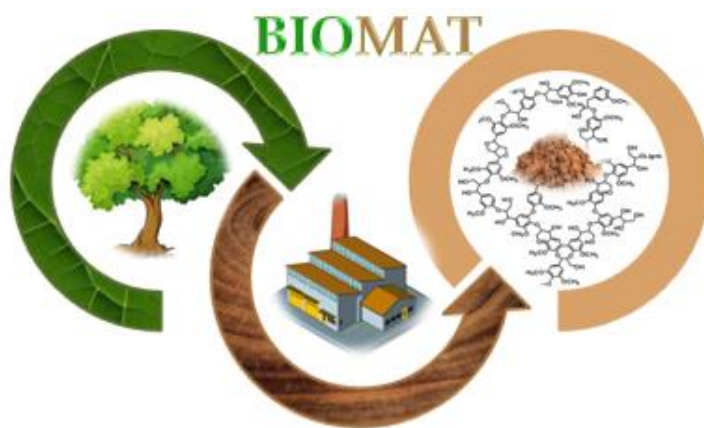


UNIwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Polska



Część 2

Otrzymywanie materiałów polimerowych z dodatkiem ligniny, badanie i ocena ich właściwości

autorzy:

BEATA PODKOŚCIELNA, MONIKA WAWRZKIEWICZ, ANNA WOŁOWICZ,
MARTA GOLISZEK-CHABROS, ŁUKASZ SZAJNECKI, PRZEMYSŁAW PODKOŚCIELNY

Lublin 2025

E-skrypt powstał
w ramach projektu zatytułowanego

*„Doskonalenie kompetencji dydaktycznych w zakresie projektowania
biomateriałów nowej generacji z odpadów drzewnych”*

Nr projektu: 2024-1-PL01-KA220-HED-000246133

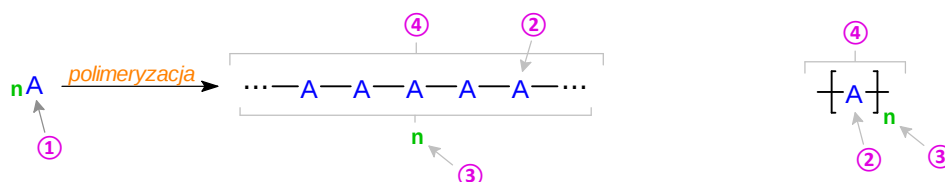
Program Erasmus+:

KA220-HED – Partnerstwa na rzecz współpracy w szkolnictwie wyższym.

1. Synteza mikrosfer polimerowych z dodatkiem ligniny metodą polimeryzacji suspensyjnej

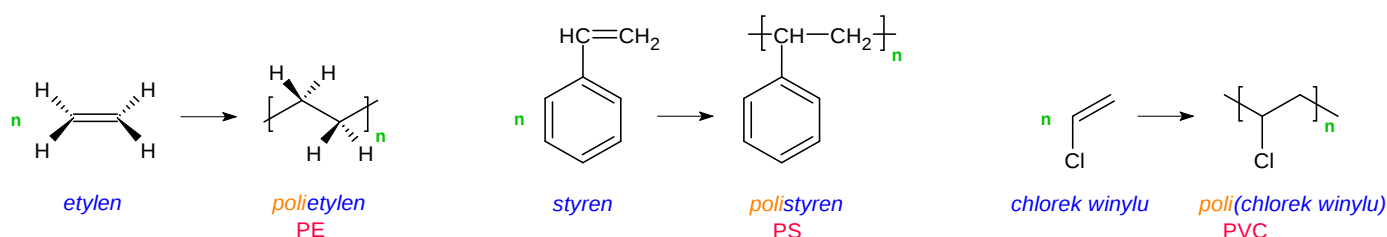
Wstęp

Polimery (gr. *poly* = „wiele”, gr. *meros* = „części”) to grupa związków wielkocząsteczkowych, których molekuly zbudowane są z powtarzających się elementów (jednostek) zwanych merami, związanych ze sobą w liczbie wystarczającej do posiadania właściwości nie zmieniających się wyraźnie w wyniku dodania lub usunięcia jednej lub kilku merów. Makromolekuly polimeru mogą powstawać w reakcji łączenia (polimeryzacji) dużej liczby cząsteczek zwanych monomerami. Liczba merów obecnych w makromolekule to tzw. stopień polimeryzacji (Rysunek 1.1).



Rysunek 1.1. Schemat powstawania i budowa makromolekul polimeru: ① monomer, ② mer, ③ stopień polimeryzacji, ④ makromolekula polimeru.

Przykładami najbardziej popularnych polimerów znajdujących szerokie zastosowanie są polietylen, polistyren i poli(chlorek winylu) (Rysunek 1.2).



Rysunek 1.2. Wzory chemiczne monomerów i fragmentów struktury makromolekul dla polietylenu, polistyrenu i poli(chloroku winylu).

Oprócz określenia *mer* czy *jednostka strukturalna* można odnaleźć jeszcze określenia: *jednostka konstytucyjna*, *powtarzalna* czy *monomeryczna* (Florjańczyk, Penczek, 1997).

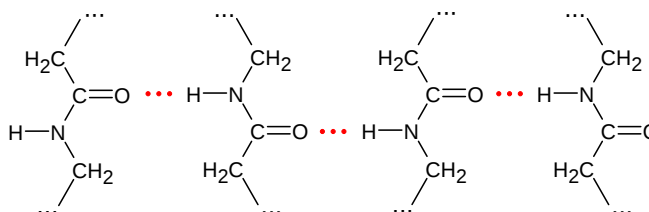
Oligomerami nazywamy makrocząsteczki zawierające od 1000 do 10000 merów. Makrocząsteczki polimerów zbudowane są z wielu tysięcy atomów połączonych wiązaniami pierwszego rzędu (głównie kowalencyjnymi) o energii dysocjacji $10^5 - 10^6$ J/mol.

Między łańcuchami tej samej makrocząsteczki oraz sąsiednich makrocząsteczek występują oddziaływania fizyczne zwane wiązaniami drugiego rzędu. Oddziaływania te, zaliczane do sił van der Waalsa, charakteryzują się energią dysocjacji rzędu $10^2 - 10^3$ J/mol, co stanowi znacznie mniejszą wartość niż energia wiązań kowalencyjnych w makrocząsteczkach.

W przypadku polimerów szczególnie istotną rolę spełniają oddziaływania typu:

- dipol stały – dipol stały,
- dipol stały – dipol indukowany,
- dipol indukowany – dipol indukowany,
- siły dyspersyjne.

Do wiązań drugiego rzędu zalicza się również wiązania wodorowe o energii dysocjacji rzędu $10^2 - 10^4$ J/mol. Wiązania te odgrywają ważną rolę w przypadku wielu polimerów, m.in. poliamidów (Rysunek 1.3).



Rysunek 1.3. Struktura fragmentu poliamidów stabilizowana obecnością wiązań wodorowych.

Wiązania drugiego rzędu decydują także o spójności między makrocząsteczkami polimeru, dlatego też mają duży wpływ na właściwości mechaniczne polimerów (Rabek, 2008).

Metody syntezy polimerów

Istnieje wiele metod otrzymywania polimerów. Do najważniejszych i najczęściej stosowanych należą: polimeryzacja w masie, polimeryzacja w roztworze, polimeryzacja suspensyjna oraz polimeryzacja emulsyjna (Odzian, 2004) (Tabela 1.1).

Polimeryzacja w masie (w bloku) ma stosunkowo ograniczone zastosowania przemysłowe. Proces ten przebiega w ciekłym czystym monomerze, bez dodatku rozpuszczalników. Tego typu polimeryzacja najczęściej inicjowana jest przy pomocy inicjatorów, tj. substancji rozpadających się w określonych warunkach (np. pod wpływem podwyższonej temperatury lub promieniowania UV) na reaktywne

drobiny (np. rodniki). W wyniku procesu otrzymuje się jednolity blok polimeru zachowujący kształt naczynia, w którym przeprowadzano reakcję. Polimeryzacja w masie może przebiegać w układzie:

- homogenicznym – gdy monomer i powstający polimer wzajemnie się rozpuszczają,
- heterogenicznym – gdy powstający polimer wytrąca się w środowisku reakcji.

Odmianą polimeryzacji w masie jest polimeryzacja blokowo-strąceniowa, podczas której powstający polimer nie rozpuszcza się w monomerze i wytrąca się w postaci osadu.

Polimeryzacja w roztworze polega na rozcieńczeniu monomeru odpowiednim rozpuszczalnikiem lub mieszaniną rozpuszczalników. Polimeryzację w rozpuszczalniku można prowadzić dwoma sposobami:

- gdy stosowany rozpuszczalnik rozpuszcza zarówno monomer jak i polimer (*metoda lakierowa*),
- gdy stosowany rozpuszczalnik rozpuszcza tylko monomer.

Najważniejszymi zaletami tej metody polimeryzacji są:

- możliwość uzyskania polimerów o stosunkowo wąskim rozkładzie masy cząsteczkowej,
- możliwość bezpośredniego wykorzystania roztworów polimerów do wytwarzania włókien, lakierów, klejów,
- możliwość kontroli temperatury układu, zwłaszcza w przypadku reakcji silnie egzotermicznych.

Polimeryzacja suspensyjna (zwana inaczej *perełkową* lub *w zawiesinie*) przebiega pod wpływem inicjatora rozpuszczonego w monomerze zdyspergowanym w wodnym roztworze koloidów organicznych lub wodnej zawiesinie soli nieorganicznych, stanowiących stabilizatory (utrwalacze) suspensji, które zapobiegają aglomeracji cząstek suspensji oraz wpływają na rozmiary „perełek” otrzymywanego produktu. Polimeryzacja ta przebiega zgodnie z mechanizmem typowym dla polimeryzacji w masie, z tą różnicą, że w tym przypadku każda kropla zdyspergowanego monomeru stanowi „mikroblok”.

Do czynników wpływających na przebieg polimeryzacji suspensyjnej i właściwości powstającego polimeru zaliczamy m.in.: rodzaj/iłość inicjatora polimeryzacji, rodzaj/iłość stabilizatora suspensji, mieszanie układu, pH środowiska.

Jednymi z najczęściej używanych inicjatorów są nadtlenek benzoilu (BPO) i azobisisobutyronitril (AIBN). Zwiększenie stężenia inicjatora w układzie skraca czas polimeryzacji, lecz równocześnie zmniejsza porowatość produktu. Nadmierne skrócenie długości łańcuchów polimeru może być wynikiem zbyt wysokiej temperatury prowadzenia polimeryzacji.

Bardzo często oprócz głównego stabilizatora zawiesiny stosuje się dodatki modyfikujące jego działanie lub uzupełniające jego ewentualne braki. Dodatki te nazywane są pomocniczymi stabilizatorami suspensji. Cechą zasadniczą głównego koloidu ochronnego musi być jego rozpuszczalność lub zwilżalność w wodzie, podczas gdy stabilizator pomocniczy powinien lepiej rozpuszczać się w monomerze. Do najczęściej stosowanych koloidów ochronnych zaliczamy: poli(alkohol winylowy), celulozę i jej pochodne: hydroksyetylocelulozę, metylocelulozę, karboksymetylocelulozę oraz skrobię modyfikowaną, żelatynę, agar, pektyny, itp. Koloid ochronny tworzy cienką warstwę wokół kropelek

monomeru, dzięki czemu stabilizuje zawiesinę mechanicznie i elektrostatycznie, co zapobiega koalescencji fazy rozproszonej.

Aby otrzymać polimery porowate należy zastosować odpowiedni układ rozpuszczalników, zwykle dwuskładnikowy. Jeden ze stosowanych rozpuszczalników jest dobrym rozpuszczalnikiem polimeru, a drugi to nierozpuszczalnik. Od ich rodzaju i stosunku objętościowego w stosunku do monomeru zależy struktura i objętość porów końcowego kopolimeru. Po ukończeniu polimeryzacji rozpuszczalnik wypełniający przestrzeń jest usuwany za pomocą ekstrakcji przy użyciu serii rozpuszczalników takich jak: aceton, metanol, toluen.

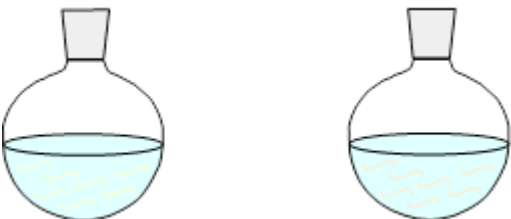
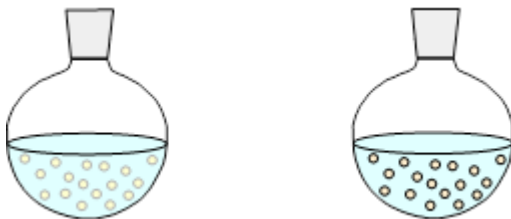
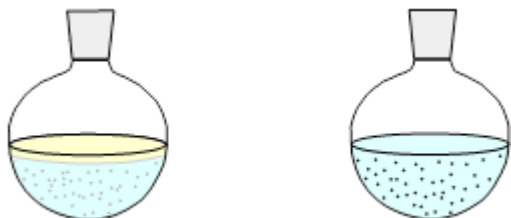
Polimeryzacja emulsyjna – w metodzie tej monomer rozprasza się w wodzie, używając środka emulgującego, zwykle syntetycznego detergentu. Detergent tworzy drobne micelle, które zawierają małą część monomeru, a pozostała jego część jest zawieszona w wodzie bez pomocy środka powierzchniowo czynnego. Polimeryzacja emulsyjna ma miejsce głównie wewnątrz skupisk związków powierzchniowo czynnych. Monomery stosowane do tego typu polimeryzacji muszą charakteryzować się dużym stopniem czystości i konieczne jest, aby były wolne od inhibitora. W metodzie tej jako środki pomocnicze stosuje się:

- emulgatory,
- stabilizatory emulsji,
- substancje regulujące,
- inicjatory (nadtlenuk wodoru, wodoronadtlenek kumenu, nadsiarczany, układy redoks).

Emulgatorami nazywamy związki powierzchniowo czynne, które umożliwiają otrzymanie trwałej emulsji monomeru w wodzie. Częsteczki większości z nich składają się z części hydrofilowej i części hydrofobowej (alkilowej). Emulgatory stosowane w polimeryzacji emulsyjnej to m.in.: estry gliceryny i kwasów tłuszczowych, czwartorzędowe sole amoniowe, pirydyniowe, fosfoniowe, sole kwasów tłuszczowych, alkilosulfonowych, alkilosiarczanów.

Często też do mieszaniny reakcyjnej dodaje się substancje o charakterze buforów (kwaśne sole kwasu węglowego, octany, fosforany). Ma to na celu utrzymanie stałego pH środowiska, ponieważ wpływa ono na stabilność emulsji oraz na kinetykę polimeryzacji. W polimeryzacji emulsyjnej otrzymuje się polimerowe emulsje przeznaczone do produkcji klejów, farb emulsyjnych i środków impregnujących. W procesie polimeryzacji emulsyjnej zwiększenie szybkości reakcji nie ma znaczącego wpływu na obniżenie stopnia polimeryzacji, jak ma to przebieg w polimeryzacji blokowej. Produkty otrzymywane w wyniku tej reakcji mają duże masy cząsteczkowe. Metoda ta, ze względu na wymienione wcześniej zalety, jest stosowana na dużą skalę w przemyśle. Do głównych procesów przeprowadzanych tą metodą w skali przemysłowej zalicza się: polimeryzację octanu winylu, chlorku winylu, izoprenu, estrów kwasu akrylowego.

Tabela 1.1. Charakterystyka wybranych technik polimeryzacji.

Przed polimeryzacją	Technika polimeryzacji	Po polimeryzacji
<u>Inicjator</u> rozpuszczony w <u>monomerze</u> .	1. W MASIE 	<u>Polimer</u> w postaci jednolitego bloku.
<u>Inicjator</u> , <u>monomer</u> i <u>surfaktant</u> w roztworze.	2. W ROZTWORZE 	<u>Polimer</u> rozpuszczony w roztworze.
<u>Inicjator</u> rozpuszczony w monomerze. <u>Monomer</u> w postaci zawiesiny. <u>Surfaktant</u> w fazie ciągłej.	3. SUSPENSYJNA 	<u>Polimer</u> w postaci sferycznej (mikrosfery).
<u>Inicjator</u> rozpuszczony w fazie ciągłej. <u>Monomer</u> jako oddzielna faza tworząca micelle. <u>Surfaktant</u> w micelach i w fazie ciągłej.	4. EMULSYJNA 	<u>Polimer</u> w postaci sferycznej (mikrosfery).

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest synteza mikrosfer polimerowych zawierających ligninę techniką polimeryzacji suspensyjnej.

Sprzęt

Kolba okrągłodenna trójszyjna, 250 mL
Mieszadło mechaniczne
Chłodnica zwrotna z płaszczem wodnym
Termometr
Zlewki, 50 mL
Bagietka szklana
Lejek szklany
Płaszcz grzejny z regulatorem napięcia
Zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem
Szalka Petriego
Mikroskop optyczny
Waga

Odczynniki

Dimetakrylan glikolu etylenowego (EGDMA)
Octan winylu (VA)
Azobisisobutyronitril (AIBN)
Lignina kraft (LIG)
Alkohol benzylowy (BA)
Poli(alkohol winylowy) (PVA)
Woda destylowana

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie środowiska reakcji

Do trójszyjnej kolby okrągłodennej wprowadzić 150 mL wody. Kolbę zaopatrzyć w chłodnicę zwrotną z płaszczem wodnym, termometr i mieszadło mechaniczne. Mieszając zawartość kolby ogrzać wodę do temperatury 80 °C, a następnie dodać 1 g PVA. Utrzymując temperaturę 80 °C i nie przerywając mieszania poczekać do całkowitego rozpuszczenia PVA.

Przygotowanie mieszaniny reakcyjnej

W zlewce o poj. 50 mL przygotować mieszaninę 0,43 g ligniny w 10 mL alkoholu benzylowego. Zawartość zlewki ogrzać do temperatury 60 °C, a następnie ochłodzić do temperatury pokojowej. Do roztworu ligniny dodać 10 g EGDMA i 4,3 g octanu winylu (VA) i dokładnie wymieszać (względny stosunek molowy monomerów = 1:1). Bezpośrednio przed rozpoczęciem polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej w zlewce dodać 0,143 g AIBN (1% wag.) w stosunku do łącznej masy monomerów).

Polimeryzacja

Po całkowitym rozpuszczeniu inicjatora w mieszaninie reakcyjnej, przy ciągłej pracy mieszadła mechanicznego, zawartość zlewki wprowadzić do kolby okrągłodennej. Utrzymując temperaturę 80 °C i stałą szybkość obrotów mieszadła polimeryzację układu prowadzić przez 2 godziny.

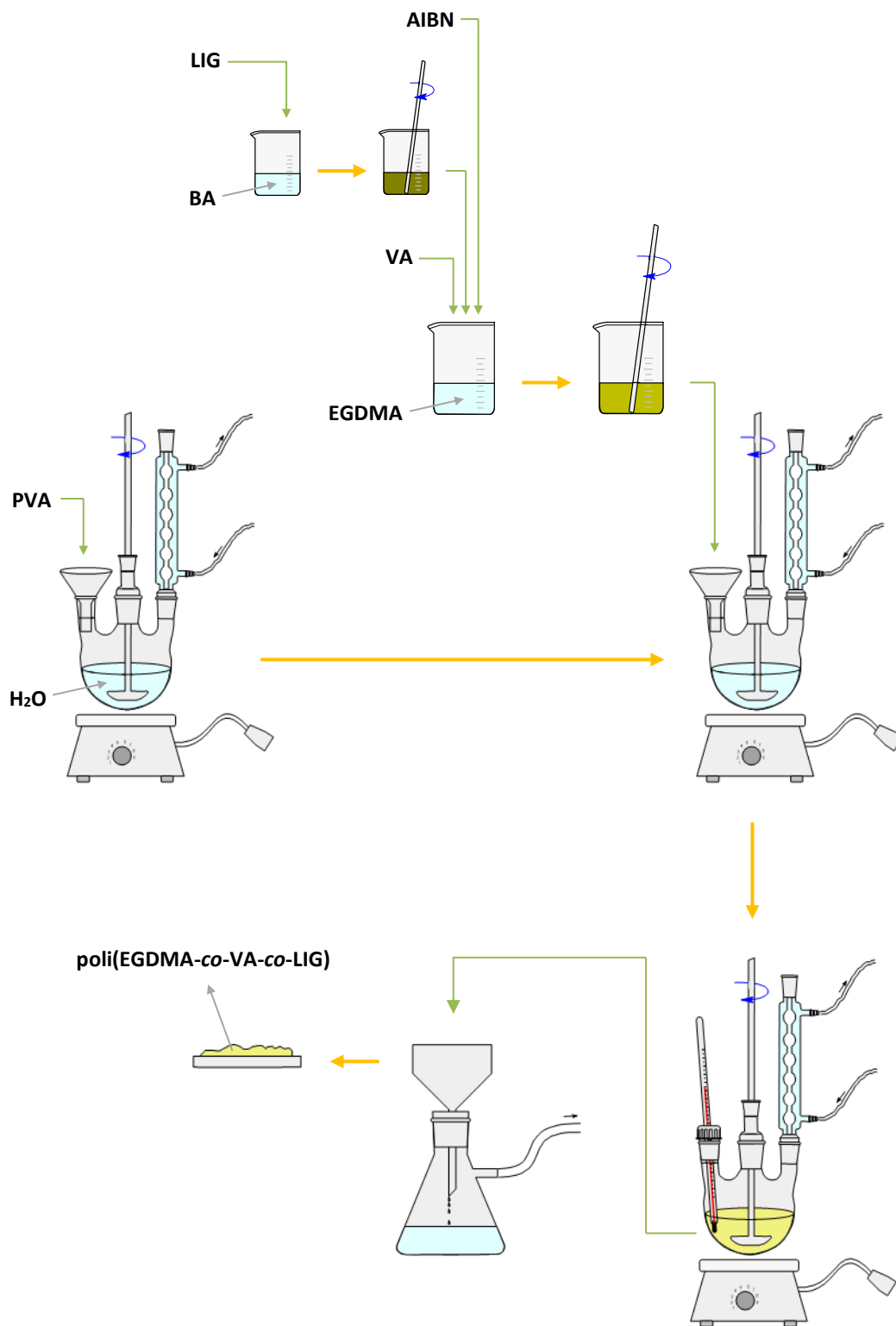
Izolacja produktu

Po zakończeniu polimeryzacji otrzymaną w kolbie okrągłodennej zawiesinę przesączyć pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałe na sączku mikrosfery polimerowe przemyć obficie gorącą wodą (do zaniku piany w przesączu). Otrzymany polimer, tj. poli(EGDMA-*co*-VA-*co*-LIG) przenieść na szalke Petriego, wysuszyć i zważyć.

Schemat laboratoryjnej procedury syntezy mikrosfer polimerowych zawierających ligninę przedstawiono na Rysunku 1.4.

Interpretacja wyników

- Obliczyć wydajność reakcji.
- Ocenić morfologię (m.in. kształt, średnicę) uzyskanych mikrosfer poli(EGDMA-*co*-VA-*co*-LIG) na podstawie obserwacji mikroskopowej próbki.
- Opcjonalnie: zarejestrować widmo poli(EGDMA-*co*-VA-*co*-LIG) metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i dokonać jego analizy.
- Zbadać właściwości sorpcyjne poli(EGDMA-*co*-VA-*co*-LIG).
- W celu oceny wpływu obecności ligniny na wybrane właściwości otrzymanego produktu (m.in. właściwości sorpcyjne) należy porównać je z właściwościami materiału referencyjnego, tj. kopolimeru niezawierającego ligniny uzyskanego w identyczny sposób do opisanej powyżej procedury laboratoryjnej z wyjątkiem użycia ligniny.



Rysunek 1.4. Schemat laboratoryjnej procedury syntezy mikrosfer polimerowych zawierających ligninę.

2. Zastosowanie mikrosfer polimerowych z dodatkiem ligniny do adsorpcyjnego usuwania toksycznych barwników

Wstęp

Znaczna liczba procesów fizycznych i chemicznych zachodzi na powierzchni granicznej stykających się ze sobą faz, np. fazy stałej i fazy ciekłej. Zrozumienie tych zjawisk ma kluczowe znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmu wielu reakcji i procesów technologicznych.

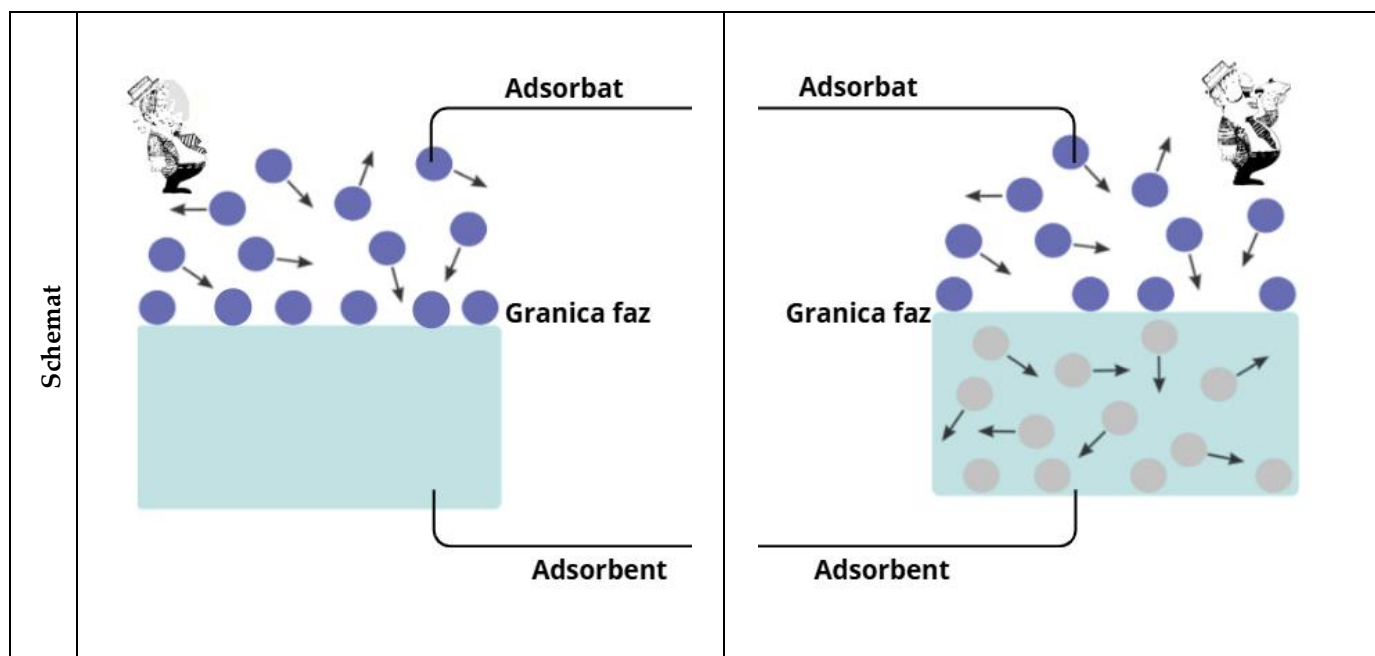
Adsorpcja jest to proces gromadzenia się substancji (cząsteczek, atomów lub jonów) na granicy międzyfazowej lub powierzchni prowadzący do zmiany stężenia substancji na granicy dwóch faz (Saleh, 2022). **Adsorpcja może zachodzić na różnych granicach faz:** ciało stałe – gaz; ciało stałe – ciecz; ciecz – ciecz; ciecz – gaz (Bielański, 2013). Substancja, na której adsorbują się związki nazywana jest **adsorbentem**, a substancja adsorbująca się to **adsorbat** (Tien, 2019).

Adsorpcja, a absorpcja

Ze względu na podobieństwo pisowni adsorpcja i absorpcja terminy te są często używane zamiennie przez osoby nieposiadające specjalistycznej wiedzy. **Adsorpcji** nie należy jednak mylić ze zjawiskiem **absorpcji**, gdyż istnieją pomiędzy nimi istotne różnice (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Porównanie adsorpcji i absorpcji (Chua i in., 2002; Nguyen i in., 2025; Tien, 2019; Zamljen i in., 2024; Zarzycki i in., 2013).

Sorpcja	ADsorpcja	ABsorpcja
	gromadzenie się substancji na powierzchni innej fazy	wchłanianie substancji do wnętrza innej fazy
Przykłady	- adsorpcja barwników na powierzchni węgla aktywnego (oczyszczanie roztworów) - adsorpcja pary wodnej przez silikażel (osuszacze w opakowaniach) - pochłanianie gazów przez węgiel aktywny (maski przeciwgazowe) - adsorpcja wodoru na powierzchni platyny w reakcjach uwodornienia (kataliza heterogeniczna)	- rozpuszczanie gazów w cieczach (przemysł spożywczy, np. CO₂ w wodzie) - wchłanianie wody przez gąbkę (ciecz wnika w porowaty materiał) - pochłanianie tlenu przez hemoglobinę we krwi (medycyna) - pochłanianie pary wodnej przez: higroskopijne sole, np. CaCl₂ (deliweksacja), stężone kwasy, np. H₂SO₄ czy zasady, np. NaOH (procesy chemiczne wymagające bezwodnych warunków, osuszanie powietrza i gazów technicznych przechowywanie produktów wrażliwych na wilgoć)



W odróżnieniu od adsorpcji zachodzącej na powierzchni, zjawisko absorpcji polega na wchłanianiu cząstek adsorbentu przez całą objętość cieczy lub ciała stałego (Bieleński, 2013). Absorpcja gazu to proces, w którym mieszanina gazowa jest wprowadzana do kontaktu z cieczą w celu rozpuszczenia jednego lub więcej składników mieszaniny w cieczy. Absorpcja jest zatem zjawiskiem objętościowym, a stopień separacji jest ograniczony rozpuszczalnością gazów biorących udział w procesie. W sytuacji kiedy trudno określić, z którym z dwóch wymienionych zjawisk mamy do czynienia mówimy krótko o **sorpcji** (Tien, 2019; Zarzycki i in., 2013). Największą rolę w chemii analitycznej odgrywa adsorpcja, w której adsorbentem jest ciało stałe, natomiast adsorbentem substancja rozpuszczona w roztworze.

Rodzaje adsorpcji

W zależności od rodzaju oddziaływań między cząsteczkami ciała adsorbowanego (adsorbentu), a powierzchnią ciała adsorbującego (adsorbentu) wyróżniamy **adsorpcję fizyczną** (z ang. *physisorption*, *physical adsorption*) i **adsorpcję chemiczną** (z ang. *chemisorption*, *chemical adsorption*) (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Porównanie adsorpcji fizycznej i chemicznej (Aljamali i in., 2021; Bielański, 2013).

	Adsorpcja fizyczna (fizysorpcja)	Adsorpcja chemiczna (chemisorpcja)
Oddziaływania	jest uwarunkowana stosunkowo słabymi siłami międzycząsteczkowymi, oddziaływania van der Waalsa	jest uwarunkowana znacznie silniejszymi oddziaływaniami – powstają wiązania chemiczne między adsorbentem i adsorbentem
Adsorbent	adsorbat może utworzyć na powierzchni wiele warstw adsorpcyjnych	adsorbat może utworzyć na powierzchni jedną warstwę adsorpcyjną (monowarstwa)

Odwracalność procesu	jest odwracalna – substancję zaadsorbowaną można łatwo usunąć (zdesorbować) z powierzchni	jest raczej nieodwracalna – substancję zaadsorbowaną z reguły trudno usunąć z powierzchni adsorbentu lub jej usunięcie wymaga zastosowania odpowiednich środków
Temperatura	wzrost temperatury powoduje desorpcję	wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości adsorpcji
Ciepło	jest zazwyczaj niskie i mieści się w granicach od 5 do 40 kJ/mol adsorbentu	jest duże, rzędu ciepła reakcji chemicznej i wynosi 80 – 400 kJ/mol

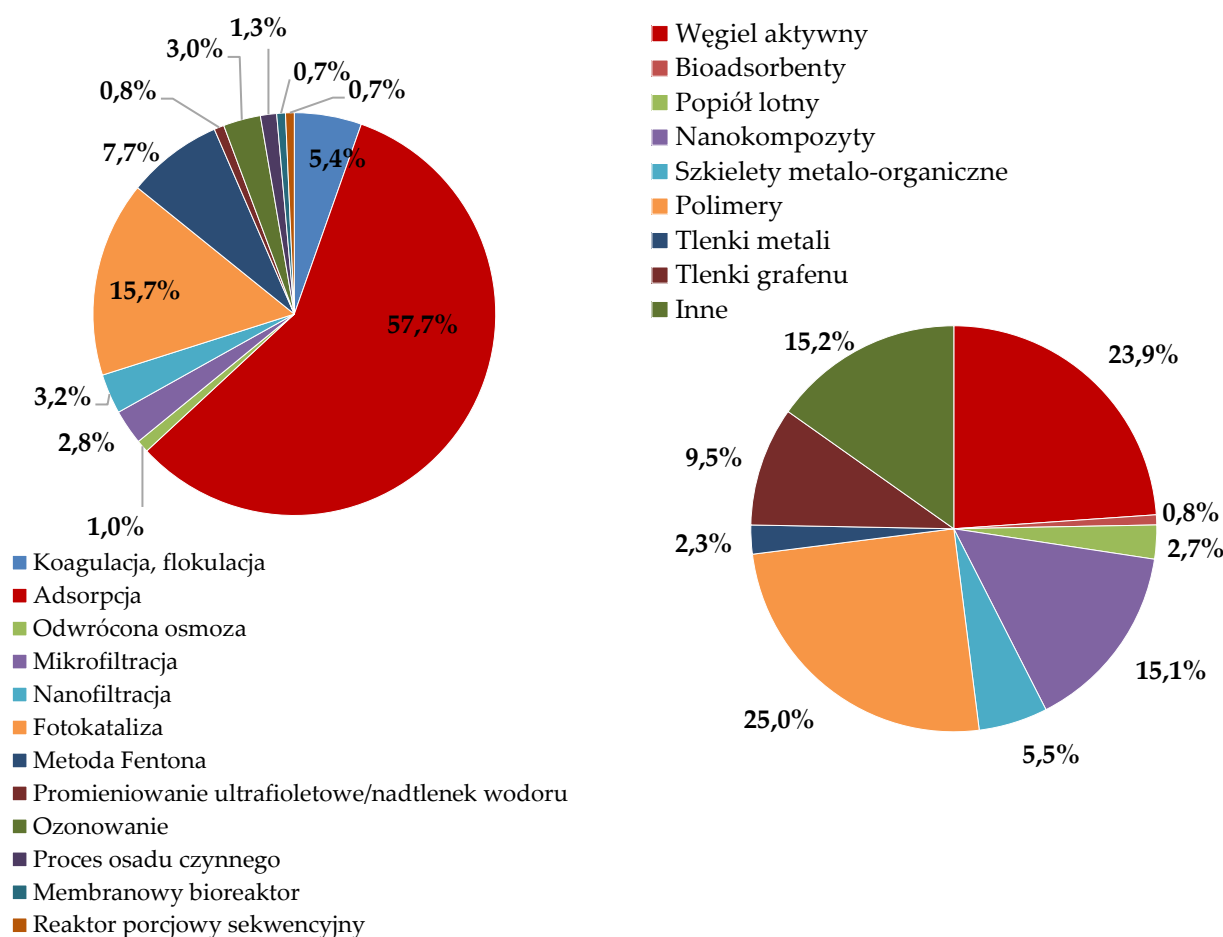
Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-roztwór

Adsorpcja na granicy faz ciało stałe-roztwór jest procesem bardziej złożonym w porównaniu z adsorpcją gazów. W tym przypadku adsorpcji ulegają zarówno cząsteczki substancji rozpuszczonej, jak i cząsteczki rozpuszczalnika. Składniki roztworu przy zmianie stężenia wypierają się wzajemnie z warstwy powierzchniowej, co jest cechą najbardziej charakterystyczną w procesie adsorpcji z roztworów. Wielkość adsorpcji wyznaczana jest zarówno oddziaływaniem pomiędzy adsorbentem, a każdym ze składników roztworu, jak i wzajemnym oddziaływaniem cząsteczek składników roztworu. Substancja rozpuszczona tym silniej się adsorbuje, im gorzej rozpuszcza się w danym rozpuszczalniku. O ilości zaadsorbowanego rozpuszczalnika decyduje również jego zdolność do zwilżania adsorbentu, np. woda źle zwilża węgiel aktywny i dlatego na węglu aktywnym z roztworu wodnego adsorbuje się głównie substancja rozpuszczona. Adsorpcja słabych elektrolitów przebiega podobnie jak nieelektrolitów. W przypadku zaś adsorpcji mocnych elektrolitów dużą rolę odgrywają zjawiska związane z oddziaływaniem ładunków elektrycznych jonów. Na powierzchni ciała stałego adsorbują się tylko jony tego samego znaku, powodując nagromadzenie ładunku elektrycznego na powierzchni adsorbentu, co zakłóca zasadę elektroodporności. Układ dąży więc do samorzutnego skompensowania tego ładunku. Może to osiągnąć dwoma sposobami. Jedną z możliwości jest nagromadzenie jonów znaku przeciwnego (np. ujemnych) na warstwie zaadsorbowanych jonów (tzn. dodatnich). Ten rodzaj adsorpcji nazywa się **adsorpcją specyficzną** (z ang. *specific adsorption*). Drugim sposobem jest oddanie przez adsorbent do roztworu równoważnej ilości innych jonów tego samego znaku. Ten typ adsorpcji, zwanej **adsorpcją wymienną** (z ang. *ion-exchange adsorption*), zachodzi na powszechnie stosowanych naturalnych i syntetycznych zeolitach czy syntetycznych żywicach organicznych tzw. **jonitach** czy **wymieniaczach jonowych** (z ang. *ion-exchange resins*) (Bielański, 2013).

Z pojęciem adsorpcji wiąże się także pojęcie pojemności adsorpcyjnej lub sorpcyjnej. **Pojemność adsorpcyjna** jest to ilość substancji adsorbowanej przez jednostkę masy lub objętości adsorbentu w określonych warunkach, zwykle jest wyrażana w mg adsorbentu na g adsorbentu (mg/g) bądź w jednostkach objętościowych – np. g/cm³ lub mol/L. Wartość ta odzwierciedla zdolność adsorbentu do wiązania cząsteczek zanieczyszczeń z fazy ciekłej (lub gazowej) i jest jednym z podstawowych

parametrów charakteryzujących skuteczność adsorbentu. Mierzy się ją zwykle w warunkach równowagi (tzw. pojemność równowagowa) lub przy określonym czasie kontaktu faz (pojemność chwilowa).

Adsorpcja w układzie ciało stałe – ciecz z uwagi na swoją efektywność jest jednym z najczęściej stosowanych procesów wydzielania i usuwania zanieczyszczeń środowiskowych, w tym substancji organicznych np. barwników z roztworów wodnych i ścieków nie tylko z uwagi na jej zalety, ale także szeroką gamę dostępnych adsorbentów różnego typu (węgiel aktywny, nanoadsorbenty, tlenki metali, szkielety metalo-organiczne czy polimery i bioadsorbenty itp., Rysunek 2.1.) (Dutta i in., 2021).



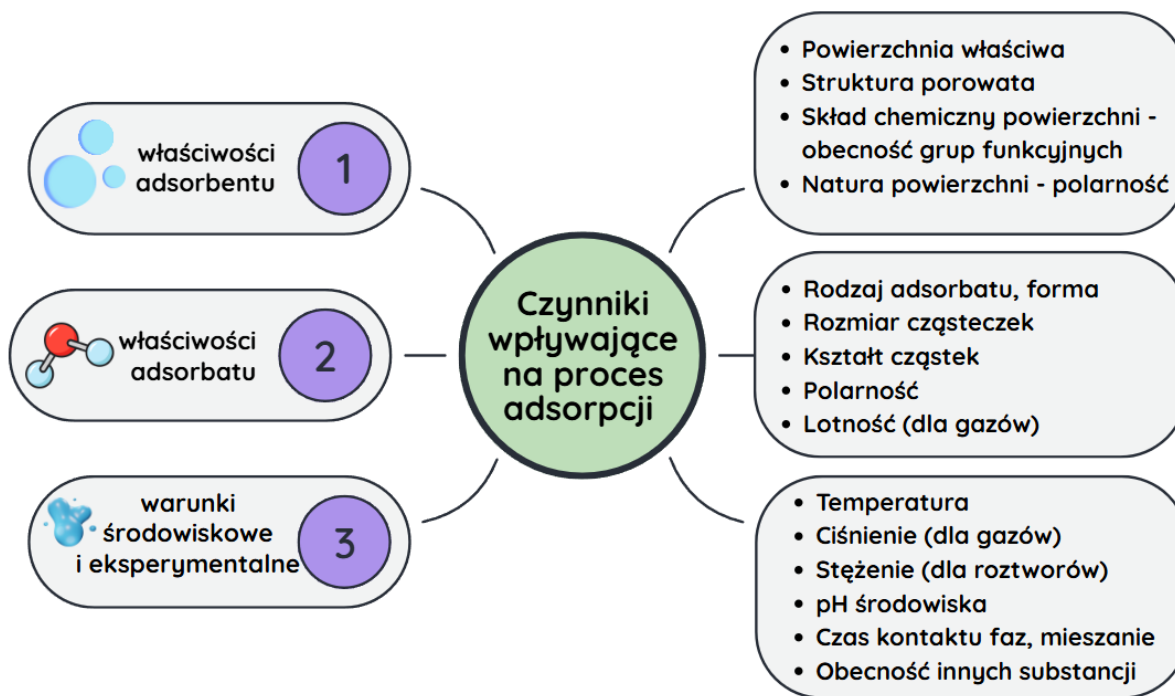
Rysunek 2.1. Powszechność zastosowania technik fizykochemicznych i biologicznych oraz poszczególnych typów adsorbentów do usuwania barwników z roztworów wodnych i ścieków.

Proces opiera się na sorpcji składników roztworu na powierzchni ciała stałego na skutek ich powinowactwa do powierzchni adsorbentu i może wynikać z ich hydrofobowej natury. **Powinowactwo substancji do powierzchni adsorbentu** to miara zdolności i siły, z jaką cząsteczki adsorbentu oddziałują i wiążą się z powierzchnią adsorbentu w procesie adsorpcji - im większe powinowactwo, tym silniejsze

i trwalsze wiązanie adsorbentu na powierzchni, co prowadzi do efektywniejszego zatrzymywania substancji. Efektywność sorpcji substancji organicznych zależy także od ich rozpuszczalności w roztworze - im mniejsza rozpuszczalność związku tym lepsza sorpcja, a rozpuszczalność tych związków zależy z kolei od długości łańcucha węglowodorowego – im dłuższy łańcuch węglowodorowy cząsteczki tym mniejsza rozpuszczalność. W związku z tym im dłuższy łańcuch węglowodorowy tym wyższa efektywność sorpcji (Adamczak i in., 2017).

Czynniki wpływające na proces adsorpcji

O przebiegu adsorpcji i jej efektywności decyduje wiele czynników związanych zarówno z właściwościami samego adsorbentu, jak i adsorbentu, a także warunkami środowiskowymi czy eksperymentalnymi prowadzenia procesu oraz temperaturą (Aljamali i in., 2021). Poszczególne czynniki mogące mieć wpływ na proces adsorpcji przedstawiono na Rysunku 2.2.



Rysunek 2.2. Czynniki wpływające na efektywność adsorpcji.

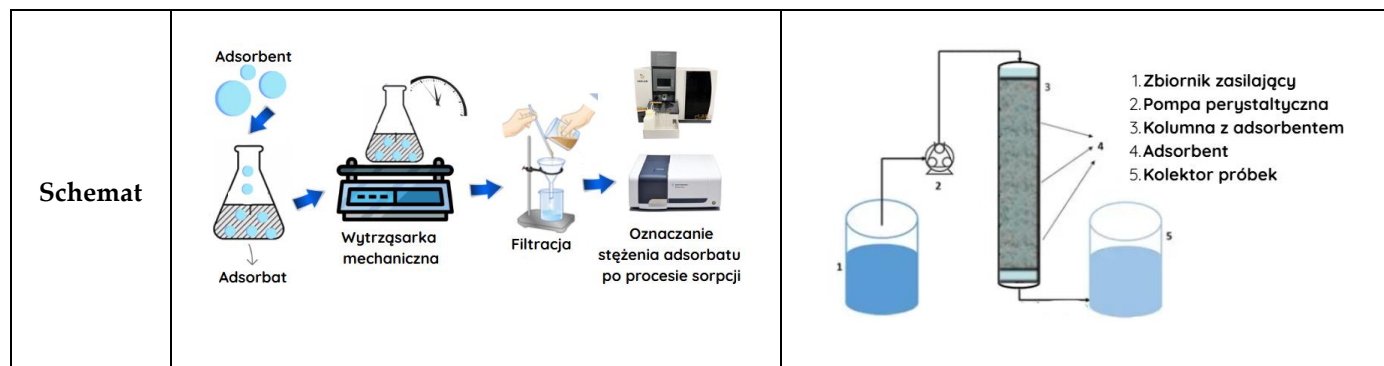
Techniki adsorpcji

Proces adsorpcji barwników na stałych adsorbentach różnego typu można prowadzić z wykorzystaniem metody statycznej (z ang. *batch method*) oraz dynamicznej nazywanej także metodą kolumnową (z ang. *dynamic method*). Porównanie w/w metod przedstawiono w Tabeli 2.3. Podczas sorpcji w układzie statycznym ustala się pewna równowaga pomiędzy adsorbentem w fazie stałej i w roztworze. Równowaga ta jest zgodna z równaniami prawa działania mas bądź z równaniami izotermy adsorpcji Freundlicha i Langmuira lub z zależnościami im pokrewnymi. Proces adsorpcji w układzie

kolumnowym polega na przepuszczaniu roztworu zawierającego zanieczyszczenia (adsorbat) przez kolumnę wypełnioną materiałem adsorpcyjnym (adsorbentem), przy czym zanieczyszczenia są zatrzymywane na powierzchni lub w porach tego materiału. W technice kolumnowej w celu separacji interesujących nas substancji stosowane są trzy zasadnicze metody: metoda czołowa, elucji oraz rugowania.

Tabela 2.3. Porównanie metody statycznej i dynamicznej (Patel, 2022; Pathirana i in, 2022; Sazali i in., 2020; Tien, 2019).

Zasada metody	Metoda statyczna	Metoda dynamiczna
	Polega na tym, że adsorbent kontaktuje się z roztworem lub gazem zawierającym adsorbat w warunkach spoczynkowych (bez przepływu).	Polega na przepuszczaniu roztworu lub gazu zawierającego adsorbat przez warstwę adsorbentu w sposób ciągły.
Procedura	Do naczynia (np. kolby, fiolki) wprowadza się znaną ilość adsorbentu i roztworu o określonym stężeniu substancji celem kontaktu faz. Układ pozostawia się w stałej temperaturze na odpowiedni czas, aż osiągnie równowagę adsorpcyjną. Zazwyczaj miesza się zawartość naczyń reakcyjnych celem przyspieszenia reakcji np. z wykorzystaniem wytrząsarki mechanicznej. Po upływie określonego czasu fazy rozdziela się metodą filtracji, a następnie oznacza się końcowe stężenie adsorbentu w roztworze metodą analityczną lub fizykochemiczną i oblicza ilość zaadsorbowanej substancji z różnicy stężeń przed i po adsorpcji. Następnie graficznie przedstawia się zależność stężenia substancji adsorbowanej od czasu kontaktu faz lub jej stężenia w roztworze w stanie równowagi.	Adsorbent umieszcza się w kolumnie i przez nieruchomą warstwę stałego adsorbentu przepuszcza się z określoną prędkością roztwór (lub gaz) zawierający adsorbat o znanym stężeniu. W trakcie procesu monitoruje się stężenie substancji na wyjściu z kolumny (tzw. krzywa przebiecia) oznaczając w zebranych wyciekach jego stężenie. Po osiągnięciu punktu przebiecia kolumny nie przerywa się procesu, ale kontynuuje go tak długo, aż stężenie adsorbentu w wycieku osiągnie wartość jego stężenia początkowego (stężenie roztworu wprowadzanego do kolumny). Zrównanie stężeń oznacza całkowite wyczerpanie pojemności adsorbentu. Na podstawie zmian stężenia w wycieku oblicza się ilość zaadsorbowanej substancji i wydajność złoża.
Kontrola procesu	Mniej kontrolowana wymiana masy.	Lepsza kontrola nad przepływem i wymianą masy.
Skala	Próby laboratoryjne. Małe próbki.	Procesy przemysłowe. Większe ilości.
Zastosowanie	Badania kinetyki i izoterm adsorpcji. Wstępna ocena zdolności adsorpcyjnej różnych adsorbentów i mechanizmu adsorpcji.	Określenie pojemności adsorbentu, krzywych przebiecia i warunków pracy złoża. Symulacja i projektowanie procesów przemysłowych.
Czas trwania	Określony czas kontaktu, np. 24 h.	Proces ciągły, czas trwania uzależniony jest od prędkości przepływu.
Koszt i aparatura	Prosta, tania aparatura (kolby, wytrząsarka).	Bardziej złożona aparatura (kolumny adsorpcyjne, pompy, detektory).



Zastosowanie adsorpcji

Adsorpcja znajduje obecnie bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach (Ahmed Alsharif, 2025; Dąbrowski, 2001; Suprakas i in., 2020), wśród których należy wymienić:

- **ochronę środowiska:** procesy uzdatniania wody, oczyszczanie ścieków i powietrza, kontrola emisji przemysłowych - redukcja szkodliwych gazów np. SO_2 , CO_2 w spalinach, np. katalizatory spalin samochodowych,
- **przemysł chemiczny i technologiczny:** kataliza – katalizatory reakcji chemicznych np. estryfikacja, hydratacja, kondensacja lub nośniki katalizatorów – ciała porowate o rozwiniętej powierzchni (np. Al_2O_3 , SiO_2), rozdzielanie i oczyszczanie substancji – np. chromatografia adsorpcyjna, odzysk cennych metali np. w hydrometalurgii metali szlachetnych, oddzielanie mocnych kwasów od ich soli NaCl od HCl , FeCl_2 od HCl , oddzielanie azotu od powietrza w koncentratorach tlenu, osuszanie gazów i cieczy np. żel krzemionkowy, sita molekularne, stężony H_2SO_4 ,
- **medycynę i farmację:** zatrucia - usuwanie toksyn z przewodu pokarmowego, hemoperfuzja – usuwanie toksyn z krwi z wykorzystaniem adsorbentów, kontrolowane uwalnianie leków, oczyszczanie antybiotyków,
- **przemysł spożywczy i kosmetyczny:** usuwanie barwników i zanieczyszczeń – np. odbarwianie cukru, olejów jadalnych, odbarwianie i stabilizacja soków, usuwanie niepożądanych substancji z ekstraktów roślinnych, mleczarski: do kontrolowania zawartości jonów wapnia i sodu, winiarski: do odkwaszania win, stabilizacja produktów z wykorzystaniem adsorbentów jako środków zapobiegających zbrylaniu np. kosmetyków, pochłaniacze wilgoci, oczyszczanie skóry np. maseczki i peelingi adsorpcyjne (adsorpcja sebum, metali ciężkich, toksyn itp.), usuwanie zapachów, kontrola pH,
- **zastosowania specjalistyczne:** adsorpcyjne pompy ciepła i chłodziarki – wykorzystanie zjawiska adsorpcji do wymiany ciepła, magazynowanie gazów w porowatych materiałach np. wodoru, metanu, maski przeciwgazowe i filtry – adsorpcja substancji toksycznych i odorów.

Część doświadczalna

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie adsorpcyjnego usuwania toksycznego barwnika żółci zasadowej 2 z roztworu wodnego wykorzystując adsorbent polimerowy z dodatkiem ligniny poli(EGDMA-co-VA-co-LIG) i wyznaczenie jego pojemności sorpcyjnej względem ww. barwnika.

Sprzęt

Naczynko wagowe

Szpatułka

Tryskawka

Kolby miarowe, 25 – 250 mL

Cylindry miarowe, 25 mL

Kolby stożkowe zamykane korkami silikonowymi, 100 mL

Zlewki, 10 – 100 mL

Automatyczne pipety miarowe o zmiennej objętości, 0,01 – 25 mL

Lejki

Sączki

Probówki

Statywy na probówki

Kuwety kwarcowe

Waga analityczna

pH-metr

Wytrząsarka mechaniczna

Spektrofotometr UV-vis

Odczynniki

Żółcień zasadowa 2

1 M roztwór NaOH

1 M roztwór HCl

Woda destylowana

Wykonanie ćwiczenia

Przygotowanie roztworu wyjściowego żółci zasadowej 2 oraz roztworów roboczych

W naczynku wagowym odważyć na wadze analitycznej 1250 mg żółci zasadowej 2. Następnie barwnik przenieść ilościowo do kolby miarowej o objętości 250 mL i sporządzić jego roztwór w wodzie destylowanej tak aby stężenie barwnika wynosiło 5000 mg/L. Z roztworu wyjściowego żółci zasadowej 2 pobrać za pomocą pipet miarowych odpowiednie ilości barwnika do kolb miarowych o pojemności 25 mL. Stężenie żółci zasadowej 2 w roztworach roboczych (C_0) powinno wynosić 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 mg/L. Za pomocą 1 M roztworu NaOH oraz 1 M roztworu HCl

korzystając z pH-metru doprowadzić pH roztworów roboczych żółcieni zasadowej 2 do wartości mieszczącej się w zakresie 8-9. Uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

Odważenie adsorbentów polimerowych z dodatkiem ligniny

W kolbach stożkowych o pojemności 100 mL odważyć na wadze analitycznej 0,02 g adsorbentu. Przygotować 11 odważek adsorbentu.

Adsorpcja żółcieni zasadowej 2 metodą statyczną

Do kolb stożkowych zawierających 0,02 g adsorbentu wprowadzić 20 mL roztworu żółcieni zasadowej 2 o stężeniach od 10 do 1000 mg/L odmierzonego za pomocą cylindrów miarowych. Kolby zamknąć szczelnie korkami silikonowymi i wstawić na wytrząsarkę mechaniczną o szybkości rotacji 150 cykli/min. Zawartość kolb wytrząsać przez 24 h w temperaturze pokojowej. Po upływie określonego czasu roztwory barwników oddzielić od adsorbentu metodą filtracji. Roztwory barwnika po procesie sorpcji zachować do oznaczeń spektrofotometrycznych.

Przeprowadzić w analogiczny sposób testy adsorpcji barwnika na materiale referencyjnym, tj. kopolimerze nie zawierającym ligniny.

Oznaczanie stężenia żółcieni zasadowej 2 metodą spektrofotometryczną

Stężenie barwnika w roztworach po procesie sorpcji (C_e) zmierzono metodą spektrofotometryczną. Pomiary absorbancji (Abs) wykonano względem wody, która pełniła rolę odnośnika w kuwetach kwarcowych o grubości 1 cm, przy maksymalnej długości fali, tj. 431 nm. Zawartość barwnika określano z równania krzywej wzorcowej, dzięki ustaleniu zależności między absorbancją, a stężeniem barwnika w warunkach pomiaru przy maksymalnej długości fali. Równanie krzywej wzorcowej ma postać: $Abs = 0,1222 \cdot C_e + 0,014$. Roztwory żółcieni zasadowej 2 po procesie sorpcji rozcieńczyć odpowiednio w kolbach miarowych o pojemności 10 mL z uwzględnieniem zakresu oznaczeń od 1 do 20 mg/L. Pomiary absorbancji wykonać dwukrotnie i obliczyć wartość średnią absorbancji. Wyznaczyć stężenie żółcieni zasadowej 2 w roztworach po procesie sorpcji przekształcając wzór krzywej kalibracyjnej i uwzględniając rozcieńczenie próbek.

Interpretacja wyników

Na podstawie uzyskanych danych obliczyć pojemność sorpcyjną adsorbentu (q_e , mg/g) z dodatkiem ligniny poli(EGDMA-co-VA-co-LIG) oraz bez dodatku ligniny, względem żółcieni zasadowej 2, korzystając z następującego wzoru:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V$$

gdzie: C_0 , C_e – stężenie barwnika przed procesem sorpcji i po procesie sorpcji w fazie wodnej (mg/L), V – objętość roztworu (L), m – masa adsorbentu (g).

Przedstawić na wykresie zależności q_e vs C_e dla poli(EGDMA-co-VA-co-LIG). Ocenić badany adsorbent pod względem efektywności i możliwości zastosowania do w/w celu oraz porównać jego efektywność

z adsorbentem referencyjnym nie zawierającym ligniny oraz innymi materiałami adsorpcyjnymi zawierającymi ligninę w swoim składzie na podstawie przeglądu literatury.

Literatura

Adamczak, M., Bednarski, W., Fiedurek, J., Gawroński, R., Leman, J., Szewczyk, K.W. (2017). Podstawy biotechnologii przemysłowej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

Ahmed Alsharif, M. (2025). Understanding adsorption: theories, techniques, and applications. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1008865>.

Aljamali, N.M., Aldujaili, R.A.B., Alfatlawi, I.O. (2021). Physical and chemical adsorption and its applications. IJTCK. 7, 1-8. <https://doi.org/10.37628/IJTCK>.

Bieleński A. (2013). Podstawy chemii nieorganicznej. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

Chua, H.T, Ng, K.C., Chakraborty, A., Oo, N.M, Othman, M.A. (2002). Adsorption characteristics of silica gel + water systems. J. Chem. Eng. Data. 47, 1177-1181.

Dąbrowski, A. (2001). Adsorption — from theory to practice. Adv. Coll. Interf. Sci. 93, 135-224, [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).

Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S.K., Gupta, A.K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. Mater. Adv. 2, 4497-4531. <https://doi.org/10.1039/D1MA00354B>.

Florjańczyk, Z., Penczek, S. (1997). Chemia polimerów, T. I, II, III. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

Nguyen, D.T.C, Jalil Nguyen, A.A.L.M., Nguyen, D.H. (2025). A comprehensive review on the adsorption of dyes onto activated carbons derived from harmful invasive plants. Environ. Res. 279, Part 2, 121807. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121807>.

Odian, G. (2004). Principles of polymerization. Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.

Patel, H. (2022). Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. Int. J. Environ. Sci. Technol. 19, 10409–10426. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>.

Pathirana C., Ziyath A.M., Egodawatta P., Bandara N.J.G.J., Jinadasa K.B.S.N., Bandala E.R., Wijesiri B., Goonetilleke A. (2022). Biosorption of heavy metals: transferability between batch and column studies. *Chemosphere* 294, 133659. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133659>.

Rabek, J.F. (2008). *Współczesna wiedza o polimerach*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

Saleh, T.A. (2022). Chapter 2 - Adsorption technology and surface science. *Int. Sci. Technol.* 34, 39-64. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00006-3>.

Sazali, N., Harun, Z., Sazali, N. (2020). A review on batch and column adsorption of various adsorbent towards the removal of heavy metal. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* 67, 66-88.

Suprakas, S.R., Rashi, G., Kumar, N. (2020). Chapter 4 - Adsorption in the context of water purification, in: Suprakas, S.R., Rashi, G., Kumar N. (Eds.), in: *Micro and nano technologies, carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification*, Elsevier, pp. 67-100. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821959-1.00004-0>.

Tien, Ch. (2019). Chapter 1 - Introduction, in: Tien, Ch. (Ed.), *Introduction to adsorption, basics, analysis, and applications*, Elsevier, pp. 1-6.

Zamljen, A., Lavrič, Ž., Prašnikar, A., Teržan, J., Grilc, M., Meden, A., Likozar, B. (2024). Understanding platinum-based H₂ adsorption/desorption kinetics during catalytic hydrogenation or hydrogen storage-related reactions. *Renew. Energy*. 226, 120467. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120467>.

Zarzycki, R., Chacuk, A., Coulson, J.M. (2013). *Absorption*. Pergamon press, e-book.