

# **Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce**

## **Nauki techniczne i inżynieryjne**

Część IV



[www.mlodzinaukowcy.com](http://www.mlodzinaukowcy.com)

Poznań 2018

**Redakcja naukowa**

dr inż. Jędrzej Nyćkowiak, UPP

dr hab. Jacek Leśny prof. UPP

**Wydawca**

Młodzi Naukowcy

[www.mlodzinaukowcy.com](http://www.mlodzinaukowcy.com)

[wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com](mailto:wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com)

**ISBN (całość 978-83-65677-93-8)**

**ISBN (wydanie online 978-83-66139-15-2)**

**ISBN (wydanie drukowane 978-83-66139-14-5)**

Ilość znaków w książce: 462 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 11.5

Data wydania: czerwiec 2018

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów, spis recenzentów zamieszczono na końcu książki. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

## Spis treści

|                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1. Bezpieczeństwo energetyczne w ujęciu odnawialnych źródeł energii</b>                                                             | <b>7</b>   |
| <i>Bałdowska-Witos Patrycja, Kruszelnicka Weronika</i>                                                                                 |            |
| <b>2. Odnawialne źródła energii jako alternatywa dla konwencjonalnych paliw kopalnych</b>                                              | <b>13</b>  |
| <i>Bałdowska-Witos Patrycja, Kruszelnicka Weronika</i>                                                                                 |            |
| <b>3. Rola miejskich centrów logistycznych i koncepcja jego lokalizacji w obszarze oddziaływania Częstochowy</b>                       | <b>19</b>  |
| <i>Banet Krystian Adam</i>                                                                                                             |            |
| <b>4. Analiza funkcjonowania nocnej komunikacji zbiorowej na przykładzie Krakowa</b>                                                   | <b>28</b>  |
| <i>Banet Krystian Adam, Bielański Piotr</i>                                                                                            |            |
| <b>5. Zjawisko rezonansu magnetycznego w obrazowaniu diagnostycznym</b>                                                                | <b>37</b>  |
| <i>Katarzyna Kotynia</i>                                                                                                               |            |
| <b>6. Wpływ pH oraz stężenia i rodzaju elektrolitu na stabilność wodnych dyspersji proszków farmaceutycznych</b>                       | <b>46</b>  |
| <i>Kruszelnicki Mateusz, Chmiel Anna, Polowczyk Izabela</i>                                                                            |            |
| <b>7. Wpływ obróbki chemicznej łupka miedzionośnego na jego właściwości fizykochemiczne</b>                                            | <b>54</b>  |
| <i>Kruszelnicki Mateusz, Polowczyk Izabela, Kowalczyk Przemysław B.</i>                                                                |            |
| <b>8. Regeneracja odpadowych olejów spożywczych. Możliwości optymalizacji procesu przez zastosowanie technik membranowych</b>          | <b>62</b>  |
| <i>Lubera Tomasz, Sylwia Wójtowicz</i>                                                                                                 |            |
| <b>9. Biofilm – zorganizowane konsorcjum mikroorganizmów</b>                                                                           | <b>70</b>  |
| <i>Łysik Dawid</i>                                                                                                                     |            |
| <b>10. Wpływ ultradźwięków na właściwości reologiczne żeli</b>                                                                         | <b>76</b>  |
| <i>Łysik Dawid, Gutarowicz Małgorzata</i>                                                                                              |            |
| <b>11. Rozdział faz w emulsjach- opis oraz podejście teoretyczne</b>                                                                   | <b>84</b>  |
| <i>Piotr Pacholski</i>                                                                                                                 |            |
| <b>12. The neutralisation of waste cutting fluids</b>                                                                                  | <b>92</b>  |
| <i>Piotr Pacholski</i>                                                                                                                 |            |
| <b>13. Historia oświetlenia: XXI wiek oświetlony lampami LED</b>                                                                       | <b>98</b>  |
| <i>Rachuta Karolina</i>                                                                                                                |            |
| <b>14. Zastosowanie pomiarów reometrycznych do określania warunków przemiany fazowej zol-żel koloidalnych roztworów chitozanu</b>      | <b>105</b> |
| <i>Rył Anna</i>                                                                                                                        |            |
| <b>15. Soczewki kontaktowe jako matryce do kontrolowanego uwalniania leków</b>                                                         | <b>113</b> |
| <i>Sylwia Stiler, Sylwia Golba</i>                                                                                                     |            |
| <b>16. Bariera dyfuzyjna z <math>\alpha</math>-tokoferolu w systemach kontrolowanego uwalniania leków w aplikacjach okulistycznych</b> | <b>120</b> |
| <i>Stiler Sylwia, Golba Sylwia</i>                                                                                                     |            |
| <b>17. Dostępność transportowa Rynku Głównego w Jaworznie w ocenie mieszkańców</b>                                                     | <b>128</b> |
| <i>Stypułkowska Ewelina</i>                                                                                                            |            |
| <b>18. Dostępność transportowa Rynku Miejskiego w Nowym Sączu w ocenie mieszkańców</b>                                                 | <b>138</b> |
| <i>Stypułkowska Ewelina</i>                                                                                                            |            |



## Przedmowa

Szanowni Państwo, wydawnictwo „Młodzi Naukowcy” oddaje do rąk czytelnika pięć monografii dotyczących nauk technicznych i inżynierskich. W prezentowanych monografiach poruszane jest bardzo szeroki przekrój zagadnień, jednak każda z osobna składa się z kilkunastu rozdziałów, spójnych tematycznie i dających jednocześnie bardzo dobry przegląd tematyki naukowej jaką zajmują się studenci studiów doktoranckich lub ich najmłodsi absolwenci, którzy uzyskali już stopień doktora.

Pierwszą z monografii poświęcono w części rewitalizacji dawnych dworów i pałaców, wiele z nich przez lata funkcjonowało w ramach Państwowych Gospodarstw Rolnych, po ich upadku te, które szybko nie znalazły nowego gospodarza zaczęły popadać w ruinę. Obecnie część z nich, ale głównie duże rezydencje jest przekształcana w obiekty hotelarskie, ale niestety wiele mniejszych wkrótce zamieni się w ruiny, które już nigdy nie odzyskają dawnej świetności. Duża część z tych obiektów kształtowała w przeszłości kanony piękna, w monografii rozważa się rolę piękna w architekturze współczesnej jak i przyciągającą wzrok architekturę Las Vegas.

Druga z monografii traktuje o zagadnieniach technicznych i materiałach wykorzystywanych w produkcji przemysłowej. Znajdziemy tu szereg rozdziałów o produkcji stali, różnego typu stopów, oraz tworzyw sztucznych. Do tych ostatnich zalicza się przykładowo poliaktyd, który należy do grupy tworzyw biodegradowalnych z udziałem mikroorganizmów, ale jego zbyt niskie właściwości wytrzymałościowe ograniczały jego stosowanie. Obecnie cały czas intensywnie pracuje się nad polepszeniem właściwości tego typu materiałów, tak aby spełniały różnego typu wymagania, a jednocześnie w przyszłości ulegały pełnej degradacji.

Trzecia monografia zawiera rozdziały dotyczące efektywności pracy ogniw fotowoltaicznych, analizy sposobów otrzymywania paliw do silników pochodzenia roślinnego oraz opis metod stosowanych w badaniach związanych z ochroną środowiska w tym detekcji węglowodorów. Dodatkowo, część rozdziałów dotyczy zarządzania produkcją, jakością i problematyki optymalizacji.

Czwarta z monografii rozpoczyna się rozdziałami dotyczącymi odnawialnych źródeł energii. Rozważa się tu bezpieczeństwo energetyczne i wpływ OZE na jego zachowanie w skali kraju. Kolejne rozdziały dotyczą roli miejskich centrów logistycznych, których budowa może zmniejszyć ciężarowy ruch w obrębie miasta, co z wielu powodów byłoby niezwykle korzystne. Podobna tematyka poruszana jest w aspekcie funkcjonowania komunikacji nocnej na przykładzie Krakowa oraz komunikacyjnej dostępności ważnych miejsc w miastach.

W ostatniej, piątej monografii poruszono techniczne zagadnienia związane z pomiarami laboratoryjnymi. Ponadto. W kilku rozdziałach zajmowano się sposobami wykrywania uszkodzeń i oceny ryzyka w różnego typu sieciach przesyłowych. Analizowano tu sieci wodociągowe wraz z oczyszczalnią ścieków oraz linie elektroenergetyczne. W pierwszym przypadku trudno o bezpośredni monitoring, natomiast analiza dokumentów i dotychczas występujących usterek może posłużyć do oceny ryzyka i niezawodności tego typu sieci. Dla linii elektroenergetycznych oraz paneli fotowoltaicznych analizowano możliwości ich oceny wizualnej za pomocą dronów i specjalistycznego oprogramowania, które w sposób automatyczny może rozpoznawać uszkodzenia.

Powyżej przedstawiłem tylko wybrane zagadnienia poruszane w pięciu monografiach z zakresu nauk technicznych i inżynierskich. Czytelnikom życzę wielu przemyśleń związanych z tematyką zaprezentowanych prac badawczych. Ja uważam, że doktoranci i młodzi badacze z pasją i bardzo profesjonalnie podchodzą do swojej pracy, a doświadczenie jakie nabierają publikując prace w monografiach wydawnictwa Młodzi Naukowcy, pozwoli im udoskonalać swój warsztat pracy.

dr hab. Jacek Leśny  
prof UPP



## **1. Bezpieczeństwo energetyczne w ujęciu odnawialnych źródeł energii**

Energy security in the field of renewable energy sources

Bałdowska-Witos Patrycja, Kruszelnicka Weronika

Zakład Systemów Technicznych, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Andrzej Tomporowski, prof. nadzw. UTP

Andrzej Tomporowski: Andrzej.tomporowski@utp.edu.pl

**Słowa kluczowe:** bezpieczeństwo energetyczne, polityka energetyczna, odnawialne źródła energii, energia

### **Streszczenie**

Głównym celem polityki energetycznej jest zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego kraju. Utrzymanie właściwego poziomu bezpieczeństwa odnosi się do zachowania `wszystkich zasad zrównoważonego rozwoju i zrównoważonej energii. Międzynarodowe zobowiązania jasno określają warunki dążące do podwyższania i utrzymania niezależności państwa. Celem pracy jest analiza wpływu odnawialnych źródeł energii na utrzymanie poziomu bezpieczeństwa energetycznego kraju. W referacie scharakteryzowano wybrane źródła odnawialnych źródeł energii oraz funkcje uregulowań krajowych i Unii Europejskiej w zakresie kształtowania bezpieczeństwa energetycznego. Całość rozważań zakończono podsumowaniem i wnioskami.

### **1. Wstęp**

W Polsce od kilku lat podejmowane są próby określenia nowego modelu strategii energetycznej, która z jednej strony uwzględniałaby potrzeby odbiorców, a z drugiej odpowiadałaby wyzwaniom stawianym przez Unię Europejską. Dążenie do zapewnienia bezpieczeństwa energetycznego oznacza utrzymanie takiego stanu gospodarki, który umożliwiłby pokrycie perspektywnego zapotrzebowania odbiorców na paliwa i energię w sposób technicznie i ekonomicznie uzasadniony, przy zachowaniu wymagań ochrony środowiska. Zakres działań podejmowanych na rzecz bezpieczeństwa energetycznego kraju, powinien zapewnić dążenie do dywersyfikacji źródeł i kierunków dostaw nośników energii pierwotnej oraz wzrost efektywnego zagospodarowania rodzimych zasobów paliw stałych, w tym zabezpieczenia i ochrony złóż strategicznych węgla kamiennego i brunatnego, tak aby zagwarantować możliwość ich wykorzystania w przyszłości. Na podstawie wytycznych zamieszczonych w krajowych aktach prawnych przygotowuje się wszelkiego rodzaju strategię i politykę energetyczne państwa, które mają służyć właściwemu rozwojowi wszystkich sektorów gospodarki odpowiedzialnych za bezpieczeństwo energetyczne kraju (Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku 2015).

Celem pracy jest analiza wpływu odnawialnych źródeł energii na utrzymanie poziomu bezpieczeństwa energetycznego kraju.

### **2. Bezpieczeństwo energetyczne kraju**

Bezpieczeństwo energetyczne oznacza stan gospodarki umożliwiający pokrycie perspektywnego zapotrzebowania odbiorców na paliwa i energię w sposób technicznie i ekonomicznie uzasadniony, przy zachowaniu wymagań ochrony środowiska. Zakres działań podejmowanych na rzecz bezpieczeństwa energetycznego kraju, obejmować będzie dążenie do dywersyfikacji źródeł i kierunków dostaw nośników energii pierwotnej oraz wzrost efektywnego zagospodarowania rodzimych zasobów paliw stałych, w tym zabezpieczenia i ochrony złóż strategicznych węgla kamiennego i brunatnego, tak aby zagwarantować możliwość ich wykorzystania w przyszłości.

Efektywność energetyczna jest jednym z głównych czynników rozwoju przedsiębiorczości i innowacyjności, a dążenie do ograniczenia strat energii jest powszechnie społecznie akceptowanym

działaniem w strategii zrównoważonego rozwoju. Ramy prawne dla wzrostu efektywności energetycznej w UE tworzą przede wszystkim:

- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2012/27/UE z dnia 25 października 2012 r. w sprawie efektywności energetycznej.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/31/UE z dnia 19 maja 2010 r. w sprawie charakterystyki energetycznej budynków.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/125/WE opublikowana dnia 31 października 2009 r. w Dzienniku Ustaw UE która ustanawia ogólne zasady ustalania wymogów dotyczących ekoprojektu dla wyrobów związanych z energią.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/30/UE z dnia 19 maja 2010 r. w sprawie wskazania poprzez etykietywanie oraz standardowe informacje o produkcie, zużycia energii oraz innych zasobów przez produkty związane z energią (Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku 2015).

Możliwość podejmowania inicjatyw energooszczędnych w Polsce wynika z podstawowego aktu prawnego, dotyczącego efektywności energetycznej, mianowicie ustawy o efektywności energetycznej oraz dodatkowo ustawy o wspieraniu termomodernizacji i remontów. Ustawa o efektywności energetycznej określa:

- krajowy cel w zakresie oszczędnego gospodarowania energią;
- zadania jednostek sektora publicznego w zakresie efektywności energetycznej;
- zasady uzyskania i umorzenia świadectwa efektywności energetycznej;
- zasady sporządzania audytu efektywności energetycznej.

Dokumentami wykonawczymi do planów Rządu w zakresie efektywności energetycznej są Krajowe Plany Działań dotyczące efektywności energetycznej dla Polski. Są one przygotowane w związku z obowiązkiem przekazywania Komisji Europejskiej sprawozdań z wdrażania Dyrektyw, a także na podstawie obowiązku nałożonego na ministra gospodarki w związku z art. 6 ust. 1 Ustawy o efektywności energetycznej. Pierwszy Krajowy Plan został sporządzony w 2007 r., kolejny w 2011 r., a ostatni w 2014 r. Dokument ten zawiera opis planowanych środków poprawy efektywności energetycznej, określających działania mające na celu poprawę efektywności energetycznej w poszczególnych sektorach gospodarki, niezbędnych dla realizacji krajowego celu w zakresie oszczędnego gospodarowania energią na 2016 r., a także środków służących osiągnięciu ogólnego celu w zakresie efektywności energetycznej rozumianego jako uzyskanie 20% oszczędności w zużyciu energii pierwotnej w Unii Europejskiej do 2020 r (Bielecki i Skoczkowski 2016).

Nadrzędnymi celami częściowymi w zakresie oszczędności energii są:

- osiągnięcie 9% oszczędności energii w dziewiątym roku stosowania Dyrektywy;
- określenie krajowego celu na trzeci rok stosowania Dyrektywy, przegląd celów pośrednich, które muszą być zgodne z celem ogólnym (tj. 9%);
- opracowanie programu i zapewnienie środków przez każde państwo w zakresie poprawy efektywności energetycznej;
- wyznaczenie istniejącego organu lub powołanie nowego, który będzie odpowiedzialny za nadzór i koordynację realizacji programu.

Należy podkreślić, że zadaniem unii energetycznej, oprócz osiągnięcia celów czysto energetycznych, jest wzrost gospodarczy zatrudnienia i konkurencyjności. W ramach unii energetycznej Komisja Europejska zaproponowała w lipcu 2015 roku nowe działania, obejmujące konsumentów energii, transformację europejskiego rynku energii elektrycznej, aktualizację systemu etykiet efektywności energetycznej oraz przeglądu unijnego systemu handlu uprawnieniami do emisji. Zwiększenie konkurencyjności i efektywności energetycznej gospodarki narodowej w ramach wewnętrznego rynku energii Unii Europejskiej powinno podążać w kierunku:

- znacznego zmniejszenia zapotrzebowania kraju na paliwa i energię;
- wzrostu bezpieczeństwa energetycznego kraju;
- wzrostu konkurencyjności i innowacyjności gospodarki;
- rozwoju rynku urządzeń i usług efektywnych energetycznie;
- tworzenia nowych miejsc pracy w sektorze „zielonych usług”;



- obniżenia wydatków gospodarstw domowych na cele energetyczne;
- realizacji zobowiązań Polski w ramach polityki klimatycznej UE;
- ograniczenia sfery ubóstwa energetycznego (Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku 2015).

Podejmowanie inicjatyw energooszczędnych w Polsce jest miarą podstawowego aktu prawnego, którym jest ustawa o efektywności energetycznej oraz dodatkowo ustawa o wspieraniu termomodernizacji i remontów.

Ustawa o efektywności energetycznej określa:

- cel krajowy odnoszący się do oszczędnego gospodarowania energią;
- uprawnienia jednostek sektora publicznego w zakresie efektywności energetycznej;
- zasady uzyskania i umorzenia świadectwa efektywności energetycznej;
- zasady sporządzania audytu efektywności energetycznej.

Dokumentami wykonawczymi do planów rządu w zakresie efektywności energetycznej są Krajowe Plany Działań dotyczące efektywności energetycznej dla Polski.

Pierwszy Krajowy Plan został sporządzony w 2007 r., kolejny w 2011 r., a ostatni w 2014 r. Dokument ten zawiera opis planowanych środków poprawy efektywności energetycznej, określających działania mające na celu poprawę efektywności energetycznej w poszczególnych sektorach gospodarki. Są one niezbędne dla realizacji krajowego celu w zakresie oszczędnego gospodarowania energią na 2016 r., a także środków służących osiągnięciu ogólnego celu w zakresie efektywności energetycznej rozumianego jako uzyskanie 20% oszczędności w zużyciu energii pierwotnej w UE do 2020 r. Plany krajów członkowskich podlegają ocenie Komisji Europejskiej.

Obecnie w Polsce funkcjonuje około 13 milionów gospodarstw domowych. Przyjmuje się, iż średnia liczba osób w gospodarstwie domowym wynosi 2.9 przy czym najliczniejszą grupę stanowią gospodarstwa jedno- i dwuosobowe.

W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu, przemianami gospodarczymi i społeczno-kulturowymi domniemywany jest wzrost mobilności społeczeństwa, a w konsekwencji wzrost zapotrzebowania na paliwa oraz usługi transportowe. Tendencje wzrostową szacuje się również w transporcie indywidualnym oraz przewozach międzynarodowych. Przewiduje się wzrost udziału samochodów zasilanych paliwami alternatywnymi. Skuteczne ograniczenie oddziaływania energetyki na środowisko powinno obejmować działania przyczyniające się do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, obniżenia emisji zanieczyszczeń do powietrza, wody i gleby, zmniejszenia użycia energii, a także zwiększenia wykorzystania odnawialnych źródeł energii (Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku 2015; Skoczkowski i Bielecki 2016). Początkowo spodziewać się można upowszechnienia samochodów napędzanych gazem ziemnym oraz elektrycznych jak i całkowicie napędzanych energią elektryczną, a w dalszej przyszłości pojazdów wodorowych. Należy obserwować dalszą synergię rozwoju energetyki i transportu, zwłaszcza w kierunku wdrażania innowacyjnych technologii napędowych. Obecnie przyjmuje się iż zgodnie z ideą Premiera Rządu Rzeczypospolitej Polskiej M. Morawieckiego należy dążyć do poprawy stanu środowiska naturalnego poprzez utworzenie rynku samochodów elektrycznych. Prognozy przyjęte przez Ministerstwo Energii deklarują, iż w 2025 roku w Polsce powinno być aż milion pojazdów o łącznym zapotrzebowaniu na energię elektryczną w wysokości około 4TWh. Wśród wielu pozytywnych czynników, należy również pamiętać, że podobną ilość energii elektrycznej można w nich zakumulować, a następnie skierować do sieci elektroenergetycznej (Bieliński i in. 2016). Wszystkie te działania podejmowane są w celu zwiększenia dobrobytu społecznego (Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku 2015).

Emisyjność polskiej gospodarki w przeliczeniu na produkt krajowy brutto wciąż należy do najwyższych w Unii Europejskiej. Dalsza transformacja polskiej gospodarki w kierunku niskoemisyjnym wydaje się nieunikniona, biorąc pod uwagę uwarunkowania zewnętrzne, jak też konieczność podążania ścieżką zrównoważonego rozwoju. Będzie ona jednak wymagać poniesienia bardzo wysokich kosztów dostosowawczych. Bezpośrednie koszty mikroekonomiczne szacowane są na poziomie około 12,5÷15 mln zł rocznie do 2030 r. Najwyższe wydatki, związane z infrastrukturą energetyczną, przypadną około 2020 r., sięgając blisko 2% PKB.

Istotne wydatki będą się wiązać również z budową nowych, niskoemisyjnych źródeł wytwórczych, w tym z rozwojem energetyki jądrowej oraz system wsparcia rozwoju sektora OZE. Przyczyny tak wysokiego poziomu szacowanych kosztów to przede wszystkim bardzo wysoka emisyjność sektora produkcji energii elektrycznej, w którym obecnie ponad 80% energii wytwarza się z wykorzystaniem węgla kamiennego i brunatnego.

W programie polityki klimatyczno-energetycznej UE ciężar działań niskoemisyjnych położony jest na przemysł i energetykę, co jest szczególnie trudne dla polskiej gospodarki charakteryzującej się wysokim nawęgleniem sektora energetycznego. Tymczasem równomierne rozłożenie procesu pomiędzy wszystkie działy i sekcje gospodarki, powiązane z tworzeniem odpowiedniego systemu zachęt dla działań niskoemisyjnych może skutkować zarówno poprawą stanu środowiska w Polsce, jak i korzyściami gospodarczymi.

Realizacja celu ograniczenia emisji w UE o 40% do 2030 roku będzie prowadzić do ewolucji sektora energetycznego w kierunku mniej emisyjnym. Spodziewany wzrost cen uprawnień do emisji w ramach Europejskiego Systemu Handlu Emisjami będzie stymulował inwestycje w źródła emitujące mniej CO<sub>2</sub>, w tym w nowoczesnych elektrowni węglowych o wysokiej sprawności energetycznej (Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku 2015).

### **3. Odnawialne źródła energii**

Podstawowym priorytetem rozwoju energetyki w najbliższych latach jest rozwój odnawialnych źródeł energii. Racjonalne wykorzystanie energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych, tj. energii wody, wiatru, promieniowania słonecznego, energii ziemi, czyli energii geotermalnej oraz biomasy, jest jednym z istotnych komponentów zrównoważonego rozwoju przynoszącym wymierne efekty ekologiczno-energetyczne.

Wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie paliwowo-energetycznym świata przyczynia się do poprawy efektywności wykorzystania i oszczędzania zasobów surowców energetycznych, poprawy stanu środowiska poprzez redukcję emisji zanieczyszczeń do atmosfery i wód oraz redukcję ilości wytwarzanych odpadów. W związku z tym wspieranie rozwoju tych źródeł staje się coraz poważniejszym wyzwaniem dla niemalże wszystkich państw świata, a Europy w szczególności, co znajduje odzwierciedlenie w wielu programach unijnych.

Znaczny wzrost zainteresowania odnawialnymi źródłami energii nastąpił w latach dziewięćdziesiątych, szacuje się, że od roku 1990 światowe wykorzystanie energii promieniowania słonecznego wzrosło około dwukrotnie, a energii wiatru około czterokrotnie. W najbliższych latach należy się spodziewać dalszego rozwoju odnawialnych źródeł energii. Wynika to z korzyści, jakie przynosi ich wykorzystanie zarówno dla lokalnych społeczności: zwiększenie poziomu bezpieczeństwa energetycznego, stworzenie nowych miejsc pracy, promowanie rozwoju regionalnego, jak również korzyści ekologicznych, przede wszystkim ograniczenie emisji dwutlenku węgla i ograniczenia zużycia paliw kopalnych. Odnawialne źródła energii mogą stanowić istotny udział w bilansie energetycznym poszczególnych gmin czy nawet regionów naszego kraju. Mogą przyczynić się do zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego w regionach, a zwłaszcza do poprawy zaopatrzenia w energię na terenach o słabo rozwiniętej infrastrukturze energetycznej. Potencjalnie największym odbiorcą energii ze źródeł odnawialnych może być rolnictwo, a także obszary zabudowy mieszkalnej oraz komunikacja.

Polska, aby sprostać celom Unii Europejskiej, utworzyła system wsparcia rozwoju OZE. Jeden z przyjętych kierunków wprowadzonych przez Prawo energetyczne w celu promowania produkcji energii odnawialnej jest obrót świadectwami pochodzenia. Przedsiębiorstwo energetyczne zajmujące się wytwarzaniem energii elektrycznej lub jej obrotem i sprzedające tę energię odbiorcom końcowym przyłączonym do sieci na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, ma wybór pomiędzy: uzyskaniem takich świadectw i przedstawieniem ich do umorzenia Prezesowi Urzędu Regulacji Energetyki, albo uiszczeniem tzw. opłaty zastępczej obliczonej zgodnie ze wzorem określonym w Prawie energetycznym (Ustawa z 10 kwietnia 1997). Dnia 20 lutego 2015 r. uchwalona została ustawa o odnawialnych źródłach energii. Zaproponowany nowy system wsparcia oparty jest na 15-letnich kontraktach różnicowych, przyznawanych w drodze aukcji sprzedaży energii elektrycznej. Do przeprowadzenia aukcji nie rzadziej niż raz w roku został zobligowany Prezes URE. Warunkiem

koniecznym do przeprowadzenia aukcji jest pojawienie się na przetargu co najmniej trzech ofert od producentów energii elektrycznej ze źródeł odnawialnych (Ustawa z 20 lutego 2015). Jako zaletę systemu aukcyjnego wskazuje się pobudzanie konkurencyjności między producentami, aby wybierali inwestycje najlepsze pod kątem produktywności i jednostkowego kosztu wytworzenia energii elektrycznej.

Wśród wielu inicjatyw wsparcia inwestycji OZE należy wskazać 16 Regionalnych Programów Operacyjnych. Regionalne programy, co do ogólnie przyjętej zasady, wspierają budowę małych i średnich jednostek wytwarzania energii elektrycznej i ciepła w skokarzeniu o wartości do 10 mln zł. W ramach dofinansowań na najbliższe lata przewidziano również możliwość wsparcia bezzwrotnego w Programie Operacyjnym Infrastruktury i Środowiska oraz Regionalnym Programie Operacyjnym. Wsparcie w formie pożyczki z dotacją oferowane są przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Dodatkowo formę refundacji części poniesionych kosztów uzyskać można w ramach Programu Rozwoju Obszarów Wiejskich. W odniesieniu do wsparcia bezzwrotnego, pula środków z budżetu Unii Europejskiej, jakie przyznano Polsce w ramach Funduszy Strukturalnych Unii Europejskiej wynosi 82,5 mld euro.

Równie interesujące wydaje się wykorzystanie biogazu do celów energetycznych, np. z oczyszczalni ścieków, których budowa jest jednym z priorytetów samorządów. Do bezpośredniej produkcji biogazu najlepiej dostosowane są oczyszczalnie biologiczne, stosowane we wszystkich oczyszczalniach ścieków komunalnych oraz w części oczyszczalni przemysłowych. Energetyczne wykorzystanie gazów z fermentacji odpadów komunalnych i osadów ściekowych jest szansą poprawy warunków ekonomicznych i ekologicznych gospodarki odpadami. Najbardziej zasobnymi w korzystne warunki wiatrowe w skali Europy są kraje posiadające znacznej długości linie brzegowe morza lub oceanu. Z reguły w pasach nadmorskich i nadoceanicznych wiatr wieje najczęściej i najsilniej. Dlatego najdynamiczniejszy rozwój energetyki wiatrowej, szczególnie w ostatnich pięciu latach, zauważyć można w takich krajach, jak: Dania, Niemcy, Holandia, Francja, Hiszpania czy Portugalia. Polska należy do krajów, w których są sprzyjające warunki wiatrowe. Rejonami najbardziej uprzywilejowanymi do wykorzystania energii wiatru są Pomorze i część Suwalszczyzny (Koszkul 2007; Malko 2014). Wprowadzona 20 maja 2016 roku Ustawa o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych określa warunki budowy oraz lokalizacji elektrowni wiatrowych w sąsiedztwie istniejącej albo planowanej zabudowy mieszkaniowej. Ustawa ta wprowadza konieczność zachowania 10-krotnej odległości od zabudowy mieszkaniowej sumy odległości wieży i łopaty wiatraka. Tak restrykcyjne warunki przyczyniły się do zatrzymania rozwoju energetyki wiatrowej w Polsce (Ustawa z 20 maja 2016).

#### **4. Wnioski i podsumowanie**

Polski sektor energetyczny stoi obecnie przed poważnymi wyzwaniami. Wysokie zapotrzebowanie na energię, nieadekwatny poziom rozwoju infrastruktury wytwórczej i transportowej paliw i energii, znaczne uzależnienie od zewnętrznych dostaw gazu ziemnego i niemal pełne od zewnętrznych dostaw ropy naftowej oraz zobowiązania w zakresie ochrony środowiska powodują narastający problem uniezależnienia kraju od konwencjonalnych paliw kopalnych.

Rozwiązaniem problem mogą okazać się deklaracje składane wobec Unii Europejskiej, których celem jest zwiększanie udziału energetyki odnawialnej kraju w obszarze produkcji energii. Udział ten systematycznie rośnie i w 2020 roku Polska powinna produkować 15% energii ze źródeł odnawialnych. Zobowiązania Polski wobec umów międzynarodowych i prawnych, związane z corocznym wzrostem, a docelowo osiągnięciem w 2020 roku poziomu 15%-go zużycia energii elektrycznej wyprodukowanej ze źródeł odnawialnych, przyczyniły się do szukania różnego rodzaju rozwiązań mających na celu osiągnięcie wymaganych założeń (Borgosz-Koczwara i Herlender 2007).

Racjonalne wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w perspektywie rozwoju gospodarczego przyczyni się do zwiększenia bezpieczeństwa energetycznego kraju poprzez zmniejszenie zależności od importowanych paliw kopalnych. Tym samym spowoduje obniżenie emisji gazów cieplarnianych, szczególnie CO<sub>2</sub>. Cel pracy został osiągnięty dzięki wnikliwej analizie dokumentów krajowych i międzynarodowych.

## **5. Literatura**

- Bielecki S, Skoczkowski T (2016) Efektywność energetyczna – polityczno-formalne uwarunkowania rozwoju w Polsce i Unii Europejskiej, *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, Tom 19, Zeszyt 1: 5-20.
- Bieliński K, Flizikowski J, Tomporowski A, Mroziński A (2016) System zintegrowanego rozwoju elektrycznych samochodów osobowych (SZRESO), *Autobusy*: 555-559.
- Borgosz-Koczwara M, Herlender K (2007) Zapewnienie bezpieczeństwa energetycznego - potrzeba czy konieczność?, *Energetyka* (12).
- Koszkul Z (2007) Energia wiatru, szansą czy zagrożeniem dla bezpieczeństwa energetycznego regionu. Konferencja Bezpieczeństwo Energetyczne Dolnego Śląska - Stan obecny i perspektywy.
- Malko J (2014) Trendy rozwojowe energetyki. *Energetyka* (6).
- Projekt Polityki energetycznej Polski do 2050 roku (2015) Ministerstwo Gospodarki.
- Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii. Dz.U., poz. 478.
- Ustawa z dnia 20 maja 2016 r. o inwestycjach w zakresie elektrowni wiatrowych. Dz.U., poz. 961.
- Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. Prawo energetyczne. Dz. U., nr 54, poz. 348.

## **2. Odnawialne źródła energii jako alternatywa dla konwencjonalnych paliw kopalnych**

Renewable energy sources as an alternative to conventional fossil fuels

Bałdowska-Witos Patrycja, Kruszelnicka Weronika

Zakład Systemów Technicznych, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J. i J. Śniadeckich w Bydgoszczy,

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Andrzej Tomporowski, prof. nadzw. UTP

Andrzej Tomporowski: Andrzej.tomporowski@utp.edu.pl

**Słowa kluczowe:** energetyka, energia odnawialna, biopaliwo, energia słoneczna, odnawialne paliwo

### **Streszczenie**

Głównym nurtem rozwoju odnawialnych źródeł energii na cele energetyczne jest przede wszystkim chęć poprawy stanu środowiska naturalnego, zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego kraju. W artykule przedstawiono problematykę rosnącego zapotrzebowania energetycznego. Wskazano źródła oraz alternatywę dążącą do zachowania stanu równowagi zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju oraz zrównoważonej energii. Problemem rozwoju odnawialnych źródeł jest sposób ich magazynowania. Pozyskana energia w krótkiej chwili zostaje rozproszona, co powoduje zwiększenie kosztów jej eksploatacji w porównaniu z energią ciepłą gazu, węgla, czy elektrowni węglowej. Alternatywą dla konwencjonalnych nośników energii są odnawialne źródła energii, które stanowią naturalne zasoby energetyczne Ziemi, czy Słońca. Potrzeby energetyczne pokrywane były dotąd głównie ze źródeł kopalnych, takich jak węgiel, gaz ziemny czy ropa naftowa. Emisja gazowych i stałych produktów spalania paliw kopalnych, wykorzystywanych powszechnie w produkcji energii elektrycznej i ciepła stanowi nieustanne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Celem pracy jest analiza możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii, jako alternatywy dla konwencjonalnych paliw kopalnych. W pracy przedstawiono zagadnienia dotyczące wykorzystania odnawialnych źródeł energii jako możliwość zastąpienia paliw konwencjonalnych. Dokonano również klasyfikacji odnawialnych źródeł energii. Całość rozważań zakończono podsumowaniem oraz wnioskami.

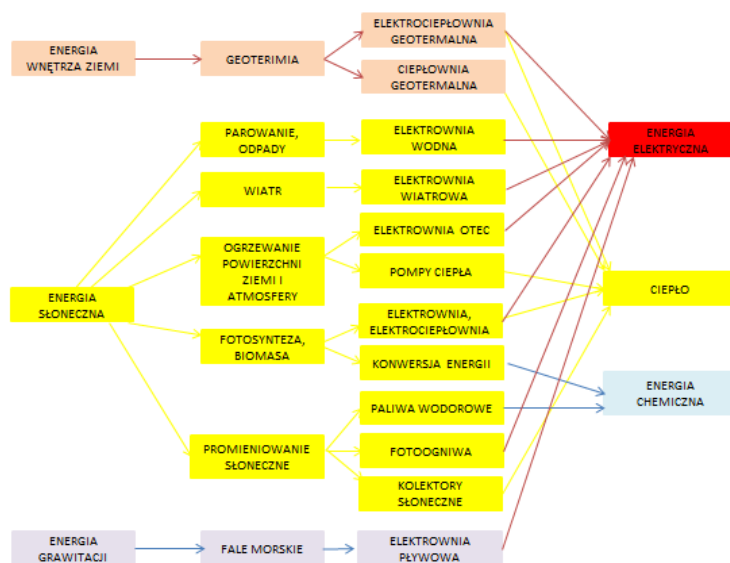
### **1. Wstęp**

Wzrastający popyt na wykorzystanie konwencjonalnych źródeł energii odnosi się do zmniejszenia zasobów nieodnawialnych. Ciągły wzrost na zapotrzebowanie surowców energetycznych przyczynił się do degradacji ekosystemu i zubożenia krajobrazu naturalnego. W obecnej sytuacji konieczne jest wykorzystanie odnawialnych źródeł energii. Energia odnawialna stanowi energię pozyskiwaną z naturalnych, następujących po sobie procesów przyrodniczych. Tym samym stanowi jedyną alternatywę dla pierwotnych źródeł energii pozyskiwanych z paliw kopalnych. Stopień wykorzystania paliw kopalnych uzależniony jest od wielkości zasobów oraz technologii przetwarzania. Jednocześnie w ostatnich latach w gospodarce światowej wystąpił szereg niekorzystnych zjawisk. Istotne wahania cen surowców energetycznych, rosnące zapotrzebowanie na energię ze strony krajów rozwijających się, poważne awarie systemów energetycznych oraz wzrastające zanieczyszczenie środowiska wymagają nowego podejścia do prowadzenia polityki energetycznej. Zasoby odnawialnych źródeł energii odnawiają się podczas naturalnych procesów, co pozwala traktować je jako niewyczerpywalne (Janiszewska 2015). Głównym nurtem rozwoju odnawialnych źródeł energii na cele energetyczne jest przede wszystkim chęć poprawy stanu środowiska naturalnego, zwiększenie bezpieczeństwa energetycznego kraju, dodatkowy dochód dla gospodarstw rolnych oraz spadek bezrobocia, co związane jest ze zrównoważonym rozwojem (Kołodziej i Matyka 2012).

Celem pracy jest analiza możliwości wykorzystania odnawialnych źródeł energii, jako alternatywy dla podstawowych paliw kopalnych.

## 2. Klasyfikacja odnawialnych źródeł energii

Paliwa kopalne takie jak węgiel kamienny, węgiel brunatny, ropa naftowa czy gaz ziemny należą do tak zwanych nieodnawialnych źródeł energii. Wśród konwencjonalnych źródeł energii należy wymienić: energię promieniowania słonecznego, energię geotermalną, energię wiatru, energię hydrotermalną i energię oceanów, hydroenergię, energię pozyskiwaną z biomasy oraz biogazu (Janiszewska 2015; Kołodziej i Matyka 2012). W 2014 roku energia odnawialna zapewniała 19% zapotrzebowania ludzkości na energię. W Polsce dostarczała ona jedynie 4,6% z czego najczęściej wykorzystywano energię pochodzącą z biomasy, energii wiatru i hydroenergii (BP Statistical World Energy Review 2015). Obecne zapasy węgla szacuje się na około 250 lat, jednakże przy szerszym jego wykorzystaniu zapas ten może obniżyć się do około 50 lat. Alternatywą dla konwencjonalnych nośników energii są odnawialne źródła energii, których podział oraz sposoby wykorzystanie przedstawiono na (Rys.1) (Deluga i in. 2013).



**Rys. 1.** Podział oraz wykorzystanie odnawialnych źródeł energii (opracowanie własne)

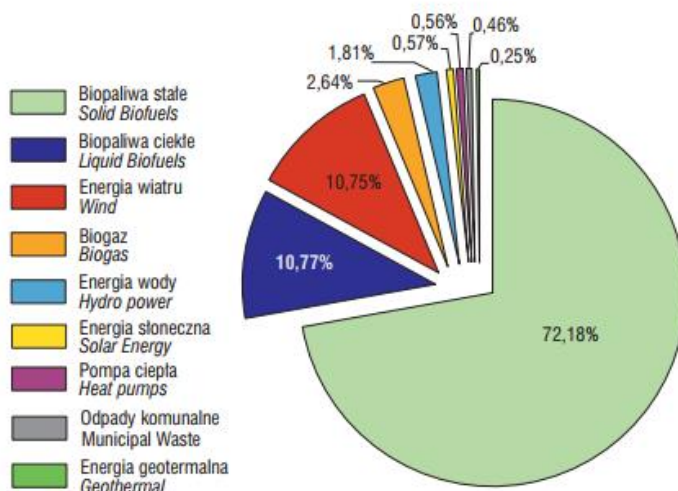
Istotnym problem rozwoju OZE jest sposób ich magazynowania. Pozyskana energia w krótkiej chwili zostaje rozproszona, co powoduje zwiększenie kosztów jej eksploatacji w porównaniu z energią cieplną gazu, węgla, czy elektrowni węglowej. W celu określenia wielkości wspomnianych nośników energii na (Rys. 2) przedstawiono strukturę pozyskania energii pierwotnej ze źródeł odnawialnych w Polsce w 2015 r. (Główny Urząd Statystyczny 2017).

### 2.1 Biopaliwa

Termin „biopaliwa” określa się jako „ciekłe lub gazowe paliwa otrzymywane z biomasy rozumianej jako biodegradowalne frakcje produktów, odpadów i pozostałości pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego (z włączeniem substancji pochodzenia roślinnego i zwierzęcego), z leśnictwa i pokrewnego przemysłu, a także biodegradowalne frakcje odpadów przemysłowych i komunalnych”. Najważniejszym celem produkcji biopaliw jest uzyskanie relatywnie niskiego poziomu emisji CO<sub>2</sub> oraz ograniczenie zależności energetycznej poprzez zwiększenie jej efektywności (Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003).

Biopaliwa I generacji to tak zwane biopaliwa konwencjonalne, pochodzące z jadalnych surowców rolnych takich jak nasiona roślin oleistych, cukru lub skrobi, wytwarzane na skalę przemysłową. Wysoka cena surowca jakim jest lignoceluloza, wpływa na wysoki koszt produkcji. Stosowanie biopaliw I generacji powoduje obniżenie emisji CO<sub>2</sub> do atmosfery oraz wzrost

bezpieczeństwa energetycznego kraju, jednocześnie wpływając na obniżenie bioróżnorodności konkurując z uprawami spożywczymi.



**Rys. 2.** Struktura pozyskania energii pierwotnej ze źródeł odnawialnych w Polsce w roku 2015 (Główny Urząd Statystyczny 2017)

Biomasa przeznaczona do produkcji biopaliw II generacji produkowana jest na obszarach o ograniczonej przydatności rolniczej. Stanowi odpadowe oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce oraz substancje organiczne przydatne w przemyśle spożywczym i leśnym (Kołodziej i Matyka 2012).

W celu wytwarzania biopaliw III generacji wykorzystuje się mikroorganizmy, których enzymy katalizują konwersję surowca lignocelulozowego, materiałów skrobiowych lub bogatych w lipidy. Biopaliwa otrzymywane są podczas działania mikroorganizmów i alg. Dzięki dużej zawartości substancji zapasowych, wśród których wyróżnia się skrobię i lipidy oraz budulcowych takim jak białko w komórkach niektórych glonów, istnieje możliwość wykorzystania tego rodzaju biomasy na cele energetyczne. Zastosowanie alg korzystnie wpływa na zerową emisję CO<sub>2</sub>, które ją asymilują i wbudowują do swoich komórek, powodując zwiększenie przetwarzania energii słonecznej (Kołodziej i Matyka 2012).

Biopaliwa jako odnawialne źródła energii stały się alternatywą dla rosnącego popytu na surowce energetyczne, których złoża ulegają ciągłemu wyczerpywaniu. W celu zachowania bezpieczeństwa energetycznego kraju oraz dążeniach do poprawy stanu środowiska naturalnego poprzez redukcję emisji CO<sub>2</sub> rośnie zainteresowanie związane z poszukiwaniem nowoczesnych oraz konkurencyjnych surowców energetycznych. Szczególną uwagę należy zwrócić również na wykorzystanie biopaliw w różnych środkach transportu. Dotychczas najwięcej uwagi skupiał transport samochodowy oraz lotniczy, choć warto zwrócić również uwagę na wykorzystanie biopaliw w transporcie kolejowym, żegludzie morskiej czy pojazdach specjalnych. Innym środkiem lokomocji doceniającym znaczenie biopaliw jest transport morski, odnoszący się zarówno do żeglugi śródlądowej jak również dalekomorskiej (Błaszak 2014; Kołodziej i Matyka 2012; Wójcik-Czerniawska 2015).

## 2.2 Energetyka słoneczna

Promieniowanie słoneczne to promieniowanie elektromagnetyczne Słońca. Skład chemiczny Słońca stanowią wodór (około 74%), hel (około 25%) oraz pozostałe pierwiastki cięższe takie jak (tlen, węgiel, azot, żelazo, neon, krzem, magnez, siarka), które dotyczą zaledwie około 1% całego składu chemicznego. Energia słoneczna uważana jest za najbardziej bezpieczną, czystą i dostępną dla całego globu ziemskiego. Zastępując konwencjonalne źródła energii, energią promieniowania słonecznego, jako ludzkość jesteśmy w stanie stawić czoło jednym z najważniejszych problemów współczesnej cywilizacji. Ludzkość od kilku dekad zmaga się

z problemem energetycznym oraz problem ochrony środowiska. Nasłonecznienie jest to energia promieniowania słonecznego docierającego na jednostkę powierzchni w ciągu określonego czasu. Polska jest krajem położonym w środkowej części Europy, w strefie klimatu umiarkowanego. Uśłonecznienie średnie dla Polski wynosi 1580 h/rok. Za wzorcowy obszar do oceny średniego potencjału energii promieniowania słonecznego można uznać rejon warszawski, wykazujący wartość 1578 h/rok (Matuszczyk i in. 2015, Pavlova-Marciniak 2014).

Światowa Agencja Energii zakłada się iż w ciągu najbliższych 50-ciu lat energetyka słoneczna może zaspokajać większość światowego zapotrzebowania na energię. Prognozy Światowej Agencji Energii zakładają, że kolektory słoneczne i ogniwa fotowoltaiczne będą mogły zaspokoić do 2050 r. około 21% zapotrzebowania na energię. W Polsce w 2015 roku została otwarta jedna z największych elektrowni fotowoltaicznych w gminie Czernikowo, na obszarze o powierzchni ok. 7,7 ha. Roczna produkcja energii elektrycznej w Czernikowie jest szacowana na poziomie 3 500 MWh, co wystarczy na pokrycie zapotrzebowania około 1 600 gospodarstw domowych. Instalacja składa się z blisko 16 000 paneli, każdy o mocy 240W. Jest w pełni przyjazna środowisku naturalnemu, nie zanieczyszcza powietrza, nie wytwarza odpadów ani nie emituje hałasu. Inwestycja przyczynia się do rozwoju odnawialnych źródeł energii mając pozytywny wpływ na realizację celów stawianych przez unijne i krajowe polityki dotyczące sektora energetycznego. Szacuje się, że dzięki elektrowni fotowoltaicznej w Czernikowie uniknięto emisji około 3100 ton CO<sub>2</sub> w ciągu roku (Pavlova-Marciniak 2014).

### 2.3 Energetyka wiatrowa

Energia elektryczna uzyskana przez konwersję energii wiatru uznawana jest za ekologicznie czystą, której zasoby są niewyczerpywalne. Dzieje się tak ponieważ wiatry są stale podtrzymywane przez Słońce, a energia wiatru jest przekształconą formą energii słonecznej. Wiatr natomiast wywołany jest przez różnicę ciśnień pomiędzy poszczególnymi strefami cieplnymi. Wiatry wiejące nad powierzchnią lądów mają potencjał energetyczny o mocy około 40 TW, natomiast moc energetyczna siłowni wiatrowych, wiejących nad otwartym morzem osiąga około 20 TW. Prędkość wiatru wzrasta od powierzchni ziemi wraz z wysokością, a silniki wiatrowe umieszcza się na wysokości od kilkunastu do około 100 m. Również wzrost lub spadek temperatury powietrza o 15°C, powoduje zmniejszenie bądź zwiększanie energii kinetycznej wiatru o 5%. Spadek bądź wzrost ciśnienia o około 60 hPa również powoduje wzrost lub spadek energii kinetycznej o około 5% (Flizikowski i in. 2015).

Elektrownie wiatrowe redukują emisję gazów cieplarnianych, a przy tym nie powodują degradacji gleb. Praca turbin wiatrowych nie stanowi zagrożenia dla wód podziemnych i powierzchniowych, ponadto podczas pracy nie emituje ona żadnych zanieczyszczeń chemicznych i nie wytwarza odpadów (Flizikowski i in. 2015).

Spektakularny rozwój rynku energii wiatrowej w 2015 roku, spowodował wzrost globalnego poziomu instalacji turbin wiatrowych o ponad 22% w stosunku do roku 2014. Utrzymujący się spadek kosztów produkcji energii wiatrowej po uruchomieniu bardziej rentownych i wydajnych turbin wiatrowych, nawet w miejscach niskiej wietrzności oznacza, że energetyka wiatrowa konkuruje teraz z paliwami kopalnymi (Gnatowska i Wąs 2015).

### 2.4 Energetyka wykorzystująca biomasę

Wśród najczęściej wykorzystywanych paliw stałych biomasy na cele energetyczne należy wskazać biomasę leśną oraz biomasę rolniczą. Odnotowuje się ciągły wzrost zużycia biomasy w elektrowniach i elektrociepłowniach stosujących węgiel kamienny oraz węgiel brunatny. W 2005 roku w elektrowniach i elektrociepłowniach stosujących węgiel brunatny zużycie biomasy wyniosło 660 962 GJ, a w 2013 r. wzrosło do 3 751 612. Z kolei w 2015 roku w elektrowniach i elektrociepłowniach stosujących węgiel kamienny zużycie biomasy wyniosło 9 317 763 GJ, a w 2013 r., 42 917 011 GJ. W zakładach energetyki zawodowej, stosujących jako paliwo podstawowe węgiel kamienny, pozyskanie energii z biomasy było dużo większe niż w tych stosujących węgiel brunatny. W elektrowniach i elektrociepłowniach na biomasę w 2013 r. zużycie tego paliwa wyniosło 26 275 970 GJ. Podczas spalania węgla kamiennego i brunatnego, jak również podczas spalania biomasy powstają stałe odpady, przede wszystkim w postaci popiołów lotnych. Ich ilość oraz jakość



tego typu odpadów uzależniona jest od rodzaju użytej biomasy (Uliasz-Bocheńczyk i in. 2015). Surowy popiół z pierwotnego spalania biomasy leśnej jest produktem niejednorodnym. Charakteryzuje się zdolnością do agresywnego wchodzenia w reakcje chemiczne ze składnikami środowiska leśnego. Szkodliwie wpływa on na florę i faunę glebową oraz na człowieka. Stosunkowo niska wartość energetyczna oraz duże rozproszenie przekłada się na wysokie koszty transportu biomasy co sprawia że jej spalanie staje się coraz mniej opłacalne. Wdrożone w krajach Unii Europejskiej, instrumenty finansowe promujące wykorzystanie biomasy, czyli tak zwane „zielone certyfikaty”, pozytywnie wpływają na poprawę sytuacji ekonomicznej kraju (Gołaś i Kaliszewski 2015).

Obecnie najbardziej popularnym i głównym źródłem energii odnawialnej w energetyce zawodowej Polski stało się spalanie biomasy z węglem w procesie współspalania. Ważną zaletą współspalania biomasy z węglem jest zmniejszenie emisji typowych dla spalania węgla zanieczyszczeń m.in: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> oraz CO<sub>2</sub>. Stwierdza się, że udziały SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> w spalinach maleją proporcjonalnie do udziału biomasy w strumieniu podawanego do kotła paliwa, przy jednoczesnym wzroście emisji zanieczyszczeń cząstkami pozostałości koksowej (Górecka-Zbrońska i Kijoleczkowska 2015).

### **3. Podsumowanie**

Potrzeby energetyczne pokrywane były dotąd głównie ze źródeł kopalnych, takich jak węgiel, gaz ziemny czy ropa naftowa. Emisja gazowych i stałych produktów spalania paliw kopalnych, wykorzystywanych powszechnie w produkcji energii elektrycznej i ciepła stanowi nieustanne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Sformułowany w pracy cel został zrealizowany dzięki wnikliwej analizie opartej na porównywaniu dokumentów, Dyrektyw oraz Rozporządzeń. W pracy udowodniono, iż zapotrzebowanie na energię elektryczną w Polsce w perspektywie 2030 roku wzrośnie o około 6-11%, aczkolwiek dominującym surowcem energetycznym pozostanie węgiel kamienny, ale jego udział w bilansie energetycznym będzie się systematycznie zmniejszał. Węgiel kamienny od wielu lat jest kluczowym surowcem energetycznym w polskiej gospodarce. Przemysł górniczy jest stymulatorem rozwoju regionów południowej Polski i głównym dostarczycielem miejsc pracy dla miejscowej ludności. Zwiększenie efektywności energetycznej jako złożonego procesu politycznego, gospodarczego i społecznego jest warunkiem niezbędnym do osiągnięcia sukcesu synergii tych trzech grup czynników. Obiekty energetyczne wykorzystujące odnawialne zasoby bardzo silnie ingerują w lokalne środowisko, niekiedy negatywnie wpływając na jego funkcjonowanie. Tylko zachowanie równowagi, w której źródła niekonwencjonalne powinny znaleźć swoje miejsce, pozwoli na racjonalnie gospodarowanie zasobami, jednakże zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju i zrównoważonej energii. Wiąże to się także z zachowaniem zasady racjonalności, co jednocześnie wymaga stabilnych i jasnych regulacji prawnych, krajowych i unijnych.

Zdolność wykorzystania biopaliw z biogospodarki przyczynia się do rozwoju nowych miejsc pracy, poprzez ciągłe zapotrzebowanie na surowce rolne. Aktywizuje obszary rolne, wiejskie oraz peryferyjne stając się elementem napędzającym rozwój społeczno-gospodarczy. Znacząco przyczynia się do ograniczania negatywnych skutków emisji CO<sub>2</sub> i gazów cieplarnianych. Pozwala na zmniejszenie oraz ograniczenie stosowania zasobów naturalnych, przyczyniając się do wzrostu niezależności państwa oraz budowy samowystarczalności energetycznej.

Dostępne dane statystyczne, analiza rynku paliwowego oraz prognozy na najbliższe lata wskazują, że nie jest możliwe całkowite zastąpienie paliw kopalnych surowcami ze źródeł odnawialnych. Zastosowanie biopaliw jest silnie ograniczone ze względów ekonomicznych, technicznych i społecznych.

### **4. Literatura**

- Błaszak M (2014) Wykorzystanie glonów jako surowca energetycznego: stan aktualny i perspektywy.  
BP Statistical World Energy Review (2015) British Petroleum.

- Deluga W, Mickiewicz B, Zienkiewicz P, Krużewski W, Katewicz E (2013) Odnawialne źródła energii.
- Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych (Dz.U. WE L 123, 17.05.2003)
- Flizikowski J, Matuszczak K. (2015) Zagadnienia ogólne dotyczące obciążenia środowiska w cyklu życia elektrowni wiatrowej. Czasopismo naukowo-techniczne – Postępy w inżynierii mechanicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy. 6(3): 35-43.
- Główny Urząd Statystyczny (2017) Energia ze źródeł odnawialnych w Polsce.
- Gnatowska R, Wąs A (2015) Analiza opłacalności inwestycji w produkcję energii ze źródeł odnawialnych na przykładzie farmy wiatrowej przy założeniu wsparcia rządu dla zielonej energii: Inżynieria i ochrona środowiska. Tom 18 nr 1: 23-33.
- Gołaś P, Kaliszewski A (2015) Wybrane aspekty wykorzystania biomasy drzewnej do celów energetycznych: Instytut Badawczy Leśnictwa.
- Górecka-Zbrońska A, Kijo-Kleczkowska A (2015) Badania eksperymentalne zmian emisyjności NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> w procesie spalania brykietów z węgla kamiennego i biomasy.
- Janiszewska DA (2015) Zróżnicowanie uwarunkowań rolnictwa dla produkcji energii odnawialnej z biomasy rolniczej w krajach Unii Europejskiej. Zeszyty Naukowe Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego – Problemy Rolnictwa Światowego (15).
- Kołodziej B, Matyka M (2012) Odnawialne źródła energii – Rolnicze surowce energetyczne. Powszechne Wydawnictwo Rolnicze i Leśne.
- Matuszczyk P, Popławski M, Flasz J (2015) Potencjał i możliwości energii promieniowania elektromagnetycznego Słońca: Przegląd Elektrotechniczny (1).
- Pavlova-Marciniak I (2014) Światowe i unijne normatywne dokumenty a rozwój OZE w Polsce: Przegląd Elektrotechniczny (7).
- Tytko R (2014) Urządzenia i systemy energetyki odnawialnej: Wydawnictwo i Drukarnia Towarzystwa Słowaków w Polsce.
- Uliasz-Bocheńczyk A, Pawlúk A, Sierka J (2015) Wymywalność zanieczyszczeń z popiołów lotnych ze spalania biomasy: Gospodarka surowcami mineralnymi. (31): 145-156.
- Wójcik-Czerniawska A (2015) Perspektywy rozwoju sektora biopaliw: Zeszyty Naukowe Politechniki Częstochowskiej (18): 138-146.

### **3. Rola miejskich centrów logistycznych i koncepcja jego lokalizacji w obszarze oddziaływania Częstochowy**

The role of logistics centres and conception of location of logistics centre in Częstochowa area.

Banet Krystian Adam

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki

Banet Krystian Adam: krystian.banet@pk.edu.pl

Słowa kluczowe: logistyka miejska, centrum konsolidacyjne, transport towarowy

#### **Streszczenie**

W artykule pod rozważania wzięto znaczenie logistyki miejskiej i rolę miejskich centrów konsolidacyjnych. Centra logistyczne przyczyniają się m.in. do zmniejszenia ruchu samochodów ciężarowych na terenie miasta, a podjęte odpowiednie działania w ramach logistyki miejskiej skutkują poprawą jakości życia w miastach. Przy realizacji przedsięwzięcia jakim jest budowa centrum logistycznego, kluczową rolę pełni odpowiedni dobór jego lokalizacji. Najważniejszym aspektem jest multimodalny dostęp do sieci transportowej, warunkujący prawidłowe funkcjonowanie centrum konsolidacyjnego i możliwość spełnienia idei tego typów centrów, które z definicji mają łączyć ze sobą różne środki transportu. W artykule przedstawiono koncepcję lokalizacji centrum w obszarze oddziaływania Częstochowy.

#### **1. Rola centrów logistycznych w miastach**

Założenia logistyki miejskiej są szczególnie ważne w aglomeracjach, w których notuje się szerokie i intensywne przepływy strumieni dostaw oraz ludzi. Zwłaszcza tam, gdzie w krótkim czasie pojawia się duża liczba osób, skoordynowanie przepływu dóbr i ludzi może być szczególnie trudne. Z tego też powodu ważne jest zastosowanie zasad ekonomiczności przepływu oraz eliminowania zjawisk niepożądanych w miastach, stanowiących cel pielgrzymek. Do takich miast należy Częstochowa (Nowakowska-Grunt 2010)

Transport towarów jest bardzo często pomijany lub odsuwany na dalszy plan, gdyż nie dotyczy nas bezpośrednio, w przeciwieństwie do codziennie odbywanych podróży pasażerskich. Transport ładunków jest jednak kluczowy w codziennym życiu ludzi. Miasta same w sobie nie są w stanie całkowicie zaspokoić popytu mieszkańców na towary, dlatego też transportuje się je z zewnątrz i stają się one elementami tzw. logistyki ostatniej mili. Producenci, chcąc sprostać oczekiwaniom płynącym z rynku, organizują więcej mniejszych dostaw swoich produktów. Samochody ciężarowe w mieście, zwłaszcza w centrum, są uciążliwe dla mieszkańców. Zwiększający się ruch samochodów ciężarowych oraz dostawczych prowadzi do zwiększenia się poziomu zatłoczenia na drogach i emisji hałasu oraz szkodliwych substancji do otoczenia. Udział zanieczyszczeń generowanych przez pojazdy ciężarowe i dostawcze w mieście waha się od 20% przy emisji CO<sub>2</sub> do nawet 60% jak chodzi o pyły. Jednym z rozwiązań pomagającym rozwiązać części problemów jest stworzenie miejskiego centrum konsolidacyjnego.

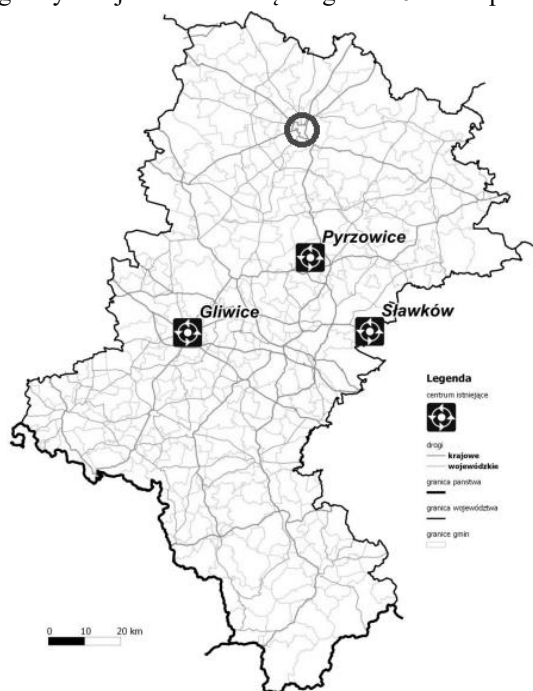
Definicja centrum konsolidacyjnego nie jest jednoznacznie określona. Inne nazwy stosowane do opisu problemu to miejski magazyn dystrybucyjny, centralny punkt sortowania towarów, miejskie centrum przeładunkowe, miejskie centrum dystrybucyjne czy centrum logistyczne. Niemniej jednak centrum konsolidacyjne definiowane jest jako obiekt logistyczny zlokalizowany w niewielkim oddaleniu od obsługiwanego obszaru, mający możliwość świadczenia szerokiego zakresu usług dodatkowych tworzących wartość dodaną. Proces planowania oraz stworzenia miejskiego centrum konsolidacyjnego jest bardzo złożonym zadaniem. Na tym etapie występują problemy ze znalezieniem właściwej lokalizacji, z finansowaniem inwestycji, z decyzją o wyborze podmiotu zarządzającego całym centrum oraz jakie podmioty i na jakich zasadach miałyby być zaangażowane w projekt (Kwiatkowska i Zielińska 2017).

## 2. Rynek logistyczno-magazynowy w województwie śląskim

W świetle standardów przyjętych w wyżej rozwiniętych krajach członkowskich Unii Europejskiej, Polska jest na etapie początkowym tworzenia sieci dużych nowoczesnych centrów logistycznych (Diagnoza... 2013). W wielu przypadkach centrami logistycznymi nazywane są obiekty będące w rzeczywistości jedynie nowoczesnymi magazynami do wynajęcia (określanymi też mianem parków logistycznych) lub są to jedynie branżowe bądź firmowe punkty dystrybucyjne.

### 2.1 Stan istniejący

Opisany we wstępie rozdziału typ obiektów, mylnie nazywany centrami logistycznymi, znajduje się na terenie Częstochowy. Są to np. zabudowania należące do firmy kurierskiej GLS czy wędliniarskiej Konshurt (W Częstochowie powstało centrum... 2017). Żadne z nich nie wpisuje się w ideę logistyki miejskiej. Taki charakter ma też większość centrów, które na swoim terenie wskazały gminy województwa śląskiego w ramach przeprowadzonej wśród nich ankiety na potrzeby



**Rys. 1.** Centra logistyczne województwa śląskiego (źródło: Diagnoza... 2013)

stworzenia Diagnozy systemu transportu w województwie śląskim (Diagnoza... 2013). Zgodnie z jej wynikami centra logistyczne i przeładunkowe znajdują się w 20 gminach, co stanowi 12% gmin województwa. Większość gmin posiadających takie obiekty (14) położonych jest w subregionie centralnym, natomiast w każdym z pozostałych subregionów znajdują się po dwie takie gminy. Dostrzegalna jest istotna prawidłowość – infrastrukturę logistyczną posiadają gminy położone w okolicach ważnych ciągów komunikacyjnych. Widoczne to jest wyraźnie w centrum województwa, gdzie infrastruktura logistyczna koncentruje się wokół gmin położonych wzdłuż trasy europejskiej E40, szczególnie wokół ważnych węzłów komunikacyjnych: w okolicach Gliwic (przecięcie autostrad A1 i A4), a także w okolicy Mysłowic (przecięcie tras europejskich: E40 i E75). Ponadto tego typu infrastruktura istnieje w gminach okalających gminę Sławków, w której znajduje się terminal linii szerokotorowej prowadzącej w kierunku Ukrainy. Poza tym infrastruktura logistyczna jest położona w dwóch gminach niedaleko Częstochowy (gm. Kłobuck i Kamienica Polska), w Bielsku-Białej i sąsiadującej z nią

gminie Czechowice-Dziedzice oraz w Rybniku i w Raciborzu (Diagnoza... 2013). W Częstochowie nie ma tego typu obiektu. Do multimodalnych centrów logistycznych istotnych ze względów strategicznych zlokalizowanych na terenie województwa (rys. 1) można zaliczyć:

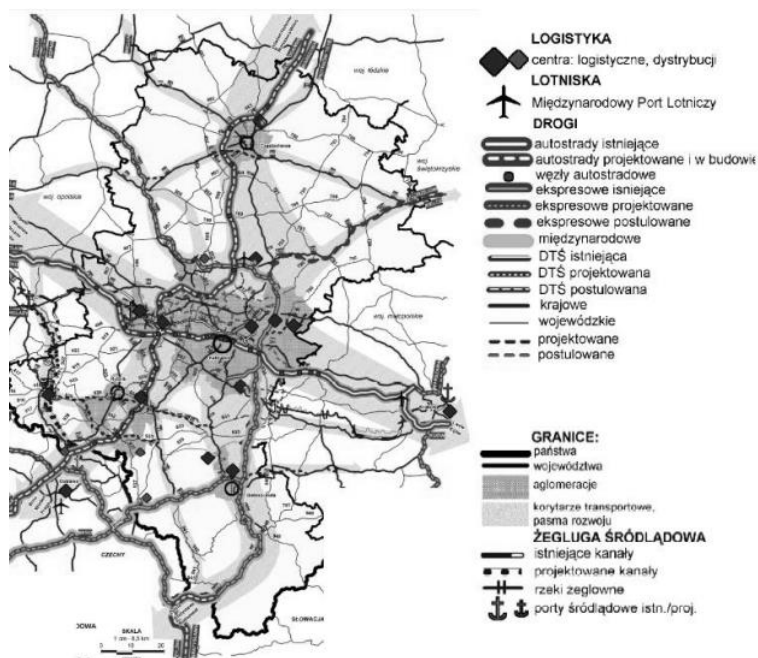
- Sławków – Euroterminal Sławków, Terminal Sławków Południowy,
- Pyrzowice – Centrum Logistyczne MPL „Katowice” w Pyrzowicach,
- Gliwice – Port Gliwice, Centrum dystrybucyjne w Gliwicach – Sośnicy.

Na terenie Częstochowy nie znajduje się także centrum magazynowe (Diagnoza... 2013). W Częstochowie znajdują się jedynie mniejsze magazyny na potrzeby konkretnych firm produkcyjnych czy handlowo-usługowych. Mimo nierozwiniętego rynku magazynowo-logistycznego w Częstochowie działa dużo firm transportowych i spedycyjnych. Wg danych

zawartych w (Firmy Częstochowa... 2017) na terenie miasta funkcjonuje 5 firm związanych z logistyką, 18 ze spedycją i 20 z transportem międzynarodowym.

## 2.2 Kierunki rozwoju

Oprócz miejsc, gdzie zlokalizowane są centra logistyczne w regionie śląskim, w Diagnozie systemu transportu województwa śląskiego wskazano również takie lokalizacje, których położenie względem sieci komunikacyjnych może w przyszłości mieć decydujący wpływ na budowę kolejnych terminali multimodalnych.



**Rys. 2.** Planowane centra logistyczne województwa śląskiego (źródło: Arendt 2014)

We wskazanych lokalizacjach pojawia się Częstochowa (rejon Kościelec - lotnisko Rudniki) – miejsce przebiegu projektowanej autostrady A1 oraz istniejącej DK1, a także linii kolejowej o przebiegu południkowym i lądowiska w Rudnikach (Diagnoza... 2013). Lokalizacja centrum logistycznego przy autostradzie w Częstochowie pojawia się także w Planie Zagospodarowania Przestrzennego Województwa Śląskiego (rys. 2).

## 3. Analiza potencjału Częstochowy do rozwoju rynku logistyczno-magazynowego

Dokumenty strategiczne województwa śląskiego pokazują potencjał Częstochowy pod kątem rozwoju rynku logistyczno-magazynowego. W celu analizy Częstochowy, i potencjalnego rozwoju rynku logistycznego po wybudowaniu autostrady A1 zebrano jej mocne i słabe strony, zagrożenia oraz szanse w postaci analizy SWOT (na podstawie Strategii rozwoju... 2016).

### Mocne strony:

- otwarcie granic wewnątrz wspólnoty UE umożliwiające swobodny przepływ pracy, usług, towarów i kapitału,
- konsekwentne wdrażanie w Polsce polityk unijnych opartych o zasadę pomocniczości dążących do poprawy spójności społecznej, gospodarczej i komunikacyjnej,
- realizacja krajowych programów rozbudowy i modernizacji podstawowej infrastruktury poprawiającej dostępność komunikacyjną Częstochowy,

- przyjęcie Krajowej Polityki Miejskiej i skierowanie wsparcia na rozwój miasta, w tym na rewitalizację obszarów zdegradowanych, poprawę atrakcyjności inwestycyjnej, poprawę dostępności komunikacyjnej,
- dobry poziom wykształcenia mieszkańców,
- dostępne, dobrze przygotowane, tereny inwestycyjne,
- wolne przygotowane tereny inwestycyjne w trzech SSE,
- zdywersyfikowany rozwój gospodarczy, brak uzależnienia rozwoju od koniunktury w jednej branży czy dominacji jednego, silnego podmiotu gospodarczego,
- położenie geograficzne w sąsiedztwie silnych ośrodków miejskich, przy międzynarodowym korytarzu komunikacyjnym, oraz przy znaczących liniach kolejowych,
- rozpoznawalna w świecie marka Miasta z Jasną Górą,
- dobry poziom kształcenia technicznego na Politechnice Częstochowskiej, w tym na kierunku Logistyka,
- dobrze zaplanowany i rozbudowany układ komunikacyjny,
- stabilny, ciągły mimo zmian politycznych, przyjazny stosunek do inwestorów zewnętrznych,
- stosunkowo niewielka odległość od portu lotniczego w Pyrzowicach.

**Słabe strony:**

- koncentrowanie działań prorozwojowych w ośrodkach będących stolicami województw,
- pojawienie się, także w centrum miasta, licznych przestrzeni zdegradowanych terenów przemysłowych,
- brak obwodnicy miasta,
- przechodzący przez miasto ruch tranzytowy,
- duży udział samochodów dostawczych w centrum, w tym pod Jasną Górą,
- brak rozwiniętego rynku logistycznego i magazynowego,
- brak tradycji w rozwijaniu zasad logistyki miejskiej,
- deficyt miejsc postojowych,
- problemy z dostawami w centrum przez ograniczenia w strefie płatnego parkowania,
- brak połączenia Częstochowy z drogami wodnymi.

**Szanse:**

- stabilna i konsekwentna realizacja narodowych polityk rozwojowych,
- zwiększenie napływu do Polski inwestycji gospodarczych,
- rozwój branż o wysokim poziomie innowacyjności,
- utrwalony pozytywny obraz Częstochowy jako miasta przyjaznego inwestorom,
- poprawa połączeń komunikacyjnych i skrócenie czasu dojazdu do Katowic, Warszawy, Wrocławia, Krakowa,
- organizowanie się różnorodnych środowisk i grup lobbystycznych działających na rzecz Częstochowy,
- budowa autostrady A1,
- możliwość rozwoju ładowiska w Rudnikach,
- plany rozbudowy sieci tramwajowej, także na tereny przemysłowe,
- ujęcie w planach województwa Częstochowy jako potencjalnego miejsca do powstania centrum logistycznego,
- rozwój firm transportowych i spedycyjnych na terenie miasta.

**Zagrożenia:**

- pułapka „średniego wzrostu”; Polska traci atrakcyjność inwestycyjną ze względu na zbyt wysokie koszty płac w stosunku do rzeczywistej wydajności i zdolności innowacyjnych,

- brak dogodnej obsługi otaczającego Częstochowę obszaru funkcjonalnego komunikacja pasażerska zbiorowa, powodujący wzrost indywidualnego ruchu samochodowego w centrum miasta,
- stopniowa utrata przez Częstochowę funkcji lidera subregionalnego i reorientacja gmin subregionu na współpracy z Katowicami lub innymi dużymi ośrodkami miejskimi,
- rozwój istniejących już centrów logistycznych na terenie regionu śląskiego, który może zahamować powstanie centrum w Częstochowie.

#### **4. Założenia logistyki miejskiej dla Częstochowy**

W myśl idei logistyki miejskiej postanowiono zaproponować utworzenie w Częstochowie centrum konsolidacyjnego wraz z rozszerzeniem działań w ramach logistyki miejskiej, co pomoże m.in. zredukować ruch samochodów dostawczych i ciężarowych na terenie miasta, polepszy jakość życia i przestrzeni w centrum miasta. Celem jego utworzenia jest także obniżenie kosztów transakcyjnych i działalności przedsiębiorstw biorących udział w projekcie, bardziej ekonomiczne wykorzystanie potencjału transportowego oraz usprawnienie zaopatrzenia na terenie miasta. Centrum ma w swojej idei skorelować i zharmonizować obecnie nieskoordynowany rozdział przesyłek, a także organizować transport wywozowy w ramach logistyki odwrotnej.

##### **4.1 Funkcjonowanie centrum**

Planowanie centrum logistyczne dysponować ma:

- wydzielonym terenem i infrastrukturą – drogi, place, parking, budowle inżynierskie, budynki,
- wyposażeniem technologicznym do przemieszczania i magazynowania oraz urządzeniami do zarządzania,
- wykwalifikowanym personelem,
- sprawną organizacją centrum (Kucharczyk 2014).

Standardowymi zadaniami, jakie realizują centra logistyczne to zarządzanie transportem i magazynowanie. Takie też główne funkcje spełniać powinno centrum w Częstochowie. Pomimo tych dwóch głównych zadań, centrum powinno spełniać szereg dodatkowych zadań, takich jak:

- zarządzanie zapasami i zamówieniami,
- zarządzanie płatnościami za transport,
- pakowanie i kompletacja,
- obsługa klienta (spedytorów, maklerów, przewoźników) i kontrola jakości,
- spedycja,
- obsługa celna,
- informatyczne zarządzanie logistyką,
- wynajem kontenerów, palet i innych opakowań zbiorczych,
- systemowy obrót zbiorczymi opakowaniami transportowymi wielokrotnego użytku,
- promocja i marketing,
- techniczna obsługa pojazdów, sprzedaż paliw i olejów,
- naprawa kontenerów i innych opakowań,
- usługi bankowe, pocztowe i telekomunikacyjne,
- usługi parkingowe,
- usługi hotelarsko-gastronomiczne.

Kompleksowość powyższych zadań jest różna. Oddając pewną część swych kompetencji, przedsiębiorstwa skupiają się na swoich głównych zadaniach, dzięki czemu są w stanie osiągnąć pewne korzyści, równocześnie w sferze finansowej jak i czasowej. Dodatkowo centra logistyczne oferują wsparcie dla swoich klientów poprzez wymianę doświadczeń i wiedzy specjalistycznej, co może być nie tylko trudno dostępne, ale i kosztowne w obszarze jednego przedsiębiorstwa (Kucharczyk 2014). Rozwiązaniem jest utworzenie specjalnej spółki, której głównym udziałowcem

byłoby Miasto Częstochowa przy udziale np. przedsiębiorców z aglomeracji częstochowskiej, spedytorów i Poczty Polskiej.

Centrum konsolidacyjne oraz działania w ramach logistyki miejskiej w takim scenariuszu miałyby funkcjonować na zasadzie partnerstwa publiczno-prywatnego. Centrum logistyczne pod zarządem specjalnej spółki byłoby częścią planowanego projektu rozwoju idei logistyki miejskiej na terenie miasta. Spółka docelowo miałaby zarządzać organizacją i wydawaniem określonych towarów dla dużych, ale także małych i średnich odbiorców na terenie aglomeracji. Celem zwiększenia wachlarza działań w ramach logistyki miejskiej proponuje się by towary dostarczane były specjalnymi, napędzanymi ekologicznymi paliwami pojazdami o zróżnicowanej ładowności. Samochody te miałyby korzystać w Śródmieściu ze specjalnych stref wyładowniczych, a dalej towary rozwożone byłyby rowerami towarowymi. Strefy wyznaczone powinny być także z uwzględnieniem ruchu pielgrzymkowego i tras pątniczych tak, by w okresie pielgrzymkowym bez trudu można było dojechać do stref wyładunku.

Warto dodać, że proponowane centrum logistyczne powinno opierać się nie tylko na drogowym transporcie towarowym. Bocznice kolejowe mogą stworzyć z centrum logistycznego intermodalny węzeł przeładunkowy. Ponadto na tę chwilę możliwa jest współpraca z terminalem cargo na lotnisku w Pyrzowicach, jednak ze względu na odległość (około 55 km) proponuje się by podjęto starania o utworzenie terminala cargo na położonym obok Częstochowy lotnisku w Rudnikach. Wszystkie te starania pomogą zharmonizować nie tylko drogowy transport drogowy, ale także kolejowy i lotniczy, co wpłynie pozytywnie na przepływ towarów w Częstochowie.

#### 4.2 Lokalizacja centrum

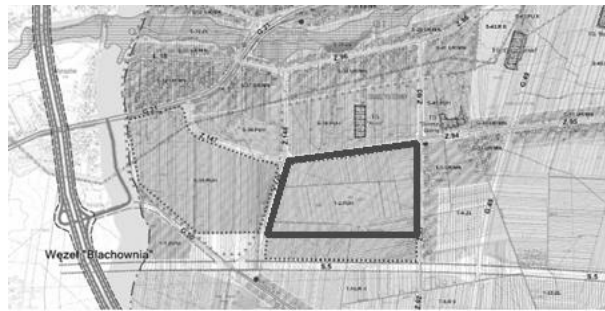
W pierwszej kolejności rozważano powstanie centrum konsolidacyjnego na terenie jednej z trzech znajdujących się w Częstochowie specjalnych stref ekonomicznych. Żadna z nich nie dysponuje jednak terenami inwestycyjnymi o wystarczającej powierzchni, która jest wymagana do powstania centrum logistycznego (około 60 ha). Wobec tego postanowiono rozważyć lokalizację centrum na innych terenach, na których zgodnie z zapisami Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego możliwa jest w Częstochowie lokalizacja tego typu inwestycji. Wzięto pod uwagę trzy lokalizacje, w których znajdują się wystarczające tereny pod centrum. Większość terenów, na których mogą powstać centra logistyczne znajduje się wzdłuż dróg wyższych klas (np. wzdłuż drogi krajowej nr 1 – aleja Wojska Polskiego) czy w sąsiedztwie węzłów autostradowych. Pierwszy wybrany teren to teren przy ulicy Kuśięckiej (rys. 3).



**Rys. 3.** Lokalizacja nr 1 – ulica Kuśięcka, (źródło: Studium... 2015).

Kolejnymi obszarami przemysłowo-usługowymi, na których może powstać centrum logistyczne to tereny w pobliżu węzła autostradowego Blachownia (rys. 4) oraz Rząsawa (rys. 5).



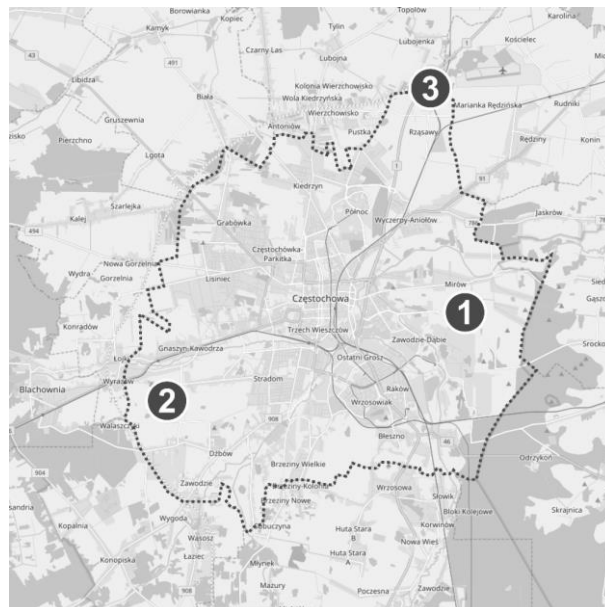


**Rys. 4.** Lokalizacja nr 2 – węzeł Blachownia, (źródło: Studium... 2015).



**Rys. 5.** Lokalizacja nr 3 – węzeł Rzasawa, (źródło: Studium... 2015).

Na rysunku 6. przedstawiono zestawienie wszystkich rozważanych lokalizacji.



**Rys. 6.** Lokalizacje centrum logistycznego, (źródło: opracowanie własne, OpenStreetMap).

Zalety lokalizacji nr 1 to: bliskość strefy ekonomicznej oraz rozbudowany system bocznic kolejowych na sąsiednich terenach po Hucie Częstochowa co ułatwi wybudowanie bocznicy do centrum logistycznego. Plusem jest też odległość 3,5 km od DK1 oraz 5,3 km od centrum miasta. Analizowane tereny są położone w odległości 59 km od lotniska Pyrzowice. Odległość od lotniska Rudniki (13 km) jest atutem lokalizacji. Wadą terenów jest ich podłużny, trudniejszy do zagospodarowania kształt oraz odległość do autostrady A1 – od 10 do 12 km do najbliższych węzłów.

Zaletą lokalizacji nr 2 jest odległość około 2,5 km od węzła autostradowego Blachownia, a także odległość około 4 km od linii kolejowej, co stwarza możliwość wybudowania bocznicy. Wadą lokalizacji jest nierozwinięty układ drogowy, co utrudnia dostanie się do odległego o 9,5 km centrum miasta. Lokalizacja jest także najdalej położona od lotniska w Rudnikach – 20 km. Z drugiej strony jest to lokalizacja położona najbliżej lotniska w Pyrzowicach (50 km). W przypadku lokalizacji nr 3 jej atutami są: bezpośrednie położenie przy DK1 i węzle autostradowym Rzęsawa oraz bezpośrednie położenie przy towarowej linii kolejowej nr 146, która łączy się z magistralą kolejową Herby – Gdynia (linia kolejowa nr 131). Atut to także odległość od lotniska w Rudnikach – około 3 km, a także kształt działki. Wadą lokalizacji jest najdalsze położenie od lotniska w Pyrzowicach – jest to 65 km. Lokalizacja jest też położona najdalej od centrum miasta – 10 km.

Dokonano oceny wszystkich lokalizacji biorąc pod uwagę następujące kryteria:

- K1: odległość od autostrady A1 – waga 0,25,
- K2: odległość od linii kolejowej – waga 0,25,
- K3: odległość od DK1 – waga 0,1,
- K4: odległość od lotniska w Pyrzowicach – waga 0,1,
- K5: odległość od lotniska w Rudnikach – waga 0,15,
- K6: odległość od centrum miasta – waga 0,1,
- K7: kształt działki – waga 0,05.

W ocenie nie brano pod uwagę uzbrojenia technicznego, gdyż żaden z terenów nie jest uzbrojony. W każdym kryterium przyznano oceny od 1 do 5, gdzie 1 to ocena najłabsza, a 5 najlepsza. Celem lepszego rozróżnienia końcowych ocen dawano ocenę 5 lokalizacji, która była najlepsza w danym kryterium, a 1 lokalizacji najgorszej, nawet gdy różnice były niewielkie. Zestawienie ocen znajduje się w tabeli 1.

**Tab. 1.** Ocena wielokryterialna lokalizacji centrum logistycznego. Źródło: opracowanie własne.

| Lokalizacja | Kryteria |    |    |    |    |    |    | Ocena |
|-------------|----------|----|----|----|----|----|----|-------|
|             | K1       | K2 | K3 | K4 | K5 | K6 | K7 |       |
| 1           | 1        | 3  | 3  | 3  | 3  | 5  | 1  | 2,6   |
| 2           | 3        | 1  | 1  | 5  | 1  | 1  | 5  | 2,1   |
| 3           | 5        | 5  | 5  | 1  | 5  | 3  | 3  | 4,3   |

Ocena wielokryterialna wykazała, że najdogodniejszą lokalizacją jest ta przy węźle autostradowym Rzęsawa. Jest ona także wskazywana w Planie Zagospodarowania Przestrzennego Województwa Śląskiego (Arendt 2014).

## 5. Podsumowanie

Miejskie centra konsolidacyjne stanowią element rozwiązania problemów logistyki miejskiej. Odpowiednio zaprojektowane i powiązane z siecią transportową miasta centrum pomaga skorelować i zharmonizować nieskoordynowany rozdział towarów. Centrum logistyczne stanowi bazę rozwiązań z zakresu logistyki miejskiej, które mogą być uzupełniane o zaplanowanie procesu dostaw czy propozycje proekologicznych form dostawy, co ma nie tylko znaczenie ekonomiczne i ekologiczne, ale także społeczne – redukuje uciążliwości związane z transportem ładunków i poprawia jakość życia w mieście, m.in. przez redukcję zanieczyszczeń. W przypadku Częstochowy, która obecnie nie posiada centrum konsolidacyjnego, przeanalizowano możliwości lokalizacyjne do utworzenia tego typu obiektu. Największe znaczenie przy wyborze nałożono na dostęp do różnych gałęzi transportu, dzięki czemu udało się wskazać jedną lokalizację. Cechuje ją bliskość ważnych ciągów: drogowego i kolejowego oraz bliskość lotniska, co ułatwi stworzenie intermodalnego logistycznego węzła.

## **6. Literatura**

- Arendt M (2014) Funkcjonowanie centrów logistycznych na Śląsku jako czynnik rozwoju regionalnego, Young Experts Group
- Diagnoza systemu transportu województwa śląskiego (2013)
- Firmy Częstochowa: Transport i spedycja [w:] <http://www.firmy.net/transport-i-spedycja,czestochowa.html> – dostęp 11.12.2017 r.
- Kucharczyk R (2014) Centra logistyczne – istota, zadania, funkcje [w:] Logistyka, nr 3/2014
- Kwiatkowska D, Zielińska L (2017) Analiza funkcjonowania miejskich centrów konsolidacyjnych oraz zasadność powstania centrum konsolidacyjnego w Gdańsku
- Nowakowska-Grunt J (2010) Ocena dostosowania Częstochowy do obsługi pielgrzymów z punktu widzenia wymogów logistyki miasta [w:] Logistyka, nr 5/2010
- Strategia Rozwoju Miasta Częstochowa 2030+ (2016) Załącznik do Uchwały Nr 435/XXXII/2016 Rady Miasta Częstochowy z dnia 1 grudnia 2016 r.
- Studium Uwarunkowań i Kierunków Zagospodarowania Przestrzennego Miasta Częstochowy – tekst ujednolicony (2015)
- W Częstochowie powstało centrum logistyczne [w:] <http://www.dziennikzachodni.pl/artykul/272648,w-czestochowie-powstalo-centrum-logistyczne,id,t.html> – dostęp 10.12.2017 r.

## **4. Analiza funkcjonowania nocnej komunikacji zbiorowej na przykładzie Krakowa**

Analysis of night public transport in Krakow

Banet Krystian Adam, Bielański Piotr

Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki

Zarząd Infrastruktury Komunalnej i Transportu w Krakowie

Banet Krystian Adam: krystian.banet@pk.edu.pl

Bielański Piotr: piotr.bielanski.krakow@gmail.com

Słowa kluczowe: komunikacja nocna, komunikacja miejska, transport miejski

### **Streszczenie**

Obsługa transportem zbiorowym miasta pokroju Krakowa jest dużym wyzwaniem. Zarówno w dzień jak i w nocy korzystający z komunikacji miejskiej pasażerowie oczekują szybkiego i punktualnego przejazdu. Komunikacja nocna funkcjonuje na podobnych zasadach jak dzienna, jednak priorytety stawiane przez pasażerów niekoniecznie muszą być takie same. Zapewnienie bezpieczeństwa pasażerom oraz punktualnego przejazdu zapewniającego przesiadkę są najważniejszymi zadaniami. Analizie poddano funkcjonowanie komunikacji nocnej w Krakowie biorąc pod uwagę ocenę funkcjonowania systemu w szczególności funkcjonowanie głównego nocnego węzła przesiadkowego jakim jest Dworzec Główny. Analiza komunikacji nocnej jest istotna ze względu na brak podobnych do tej analiz. Dzięki badaniu internetowemu uzyskano strukturę wiekową użytkowników nocnej komunikacji miejskiej oraz motywacje ich podróży. Nadrzędnym wnioskiem płynącym z badania jest nienajlepsza ocena węzła przesiadkowego Dworzec Główny, na którym oparta jest idea obecnego systemu komunikacji nocnej. Powodem oceny jest słaba integracja przystanków poprzez konieczność pokonywania różnicy poziomów oraz nienajlepsze oznakowanie dojść do przystanków.

### **1. Wstęp**

Specyfika podróży i przewozów w nocy sprawia, że nie jest możliwym zapewnienie takich samych połączeń jak w ciągu dnia, a oferowana siatka połączeń jest dopasowana do głównych kierunków podróży. Dodatkowo często miasta tworzą centralny węzeł przesiadkowy, dzięki czemu pasażerowie mają możliwości bez konieczności długiego oczekiwania na przesiadkę dostać się do celu podróży. Wraz z systemem taryfowo-biletowym rozwiązania takie są bardzo dobrze i sprawnie działającym organizmem. Jak każdy system tak i ten ma swoje wady i niedociągnięcia, które należy wraz ich użytkownikami naprawiać i udoskonalać. Doskonałym przykładem współpracy miasta i pasażerów jest przykład krakowskiej komunikacji nocnej, która w obecnej formie – z centralnym punktem przesiadkowym – funkcjonuje od około 10 lat. Obecny kształt i zasada działania systemu to efekt zaangażowania grupy miłośników i pasażerów, którzy zauważyli „grzechy” krakowskiej komunikacji nocnej i zaproponowali własne rozwiązania ją usprawniające. Jak słusznie zauważono podczas jednego ze spotkań „komunikacja nocna nie była nigdy badana” (Komunikacja miejska... 2017), co wynika głównie z faktu iż przewozy w nocy stanowią około 1% (Komunikacja miejska... 2017) wszystkich przewozów pasażerów komunikacją miejską w Krakowie. Niniejsza analiza jest zatem bezprecedensowym badaniem, które odpowie na pytanie jak użytkownicy oceniają i jak korzystają z komunikacji nocnej.

### **2. System komunikacji nocnej w Krakowie**

Sieć krakowskiej komunikacji nocnej składa się łącznie z 16 linii. Trzy linie tramwajowe stanowią trzon systemu obsługując największe krakowskie osiedla, które generują największą liczbę podróży. Uzupełnieniem systemu są linie autobusowe, które zapewniają połączenia do obszarów pozbawionych komunikacji tramwajowej, jak również kursując na obszary peryferyjne. System

opiera się o jeden główny węzeł przesiadkowy – Dworzec Główny – w którym niemal wszystkie linie nocne pojawiają się na przystankach o tej samej porze, oczekując na pasażerów 5 minut tak, by umożliwić przesiadkę. Podobne rozwiązanie obserwowane jest w innych miastach europejskich, np. w Pradze, gdzie nocne tramwaje odjeżdżają o wskazanych godzinach grupami z przystanku Lazarská (Praga... 2017). Rozwiązanie praskie zapewnia krótszy czas oczekiwania na przesiadkę, gdyż wybrane linie pojawiają się na węzle o pełnej godzinie i pół godziny po niej, a część z nich 15 i 45 minut po pełnej godzinie. Rozwiązanie krakowskie oparte jest głównie na cogodzinnych odjazdach z węzła przy dworcu, z wyjątkiem linii tramwajowych i dublujących je linii autobusowych, gdzie pojazdy pojawiają się na przystankach co pół godziny. Powoduje to niepewność przesiadki, gdyż tylko o pełnych godzinach mogą być zrealizowane wszystkie, podczas gdy 30 minut po pełnej godzinie może być dokonana tylko część z nich. W przypadku braku możliwości przesiadki 30 minut po pełnej godzinie podróżny zmuszony jest czekać na kolejną za 30 minut. Taki wydłużony, ewentualny czas na przesiadkę do 30 minut spowodowany jest zjazdami linii co pół godziny, podczas gdy w Pradze czas ten jest o połowę krótszy, dzięki czterem zjazdom na godzinę.

### **3. Analiza wyników badań**

Drogą elektroniczną przeprowadzono badania ankietowe mieszkańców pytając o podróżowanie nocą po Krakowie. Wybór sposobu prowadzenia badań był uzależniony od dwóch faktów. Po pierwsze specyfika funkcjonowania komunikacji nocnej jak również zachowania pasażerów (bardzo częsty stan pod wpływem alkoholu) nie pozwoliłoby na pozyskanie wystarczająco dużej próby badanych. Po drugie dzięki badaniom uzyskano również odpowiedzi od osób, które nie korzystają z komunikacji nocnej w podróżach nocą, dzięki czemu można było zidentyfikować powody wyboru innego środka transportu jak i motywacje do skorzystania z komunikacji miejskiej w przyszłości.

Ankieta zawierała szereg pytań dotyczących częstości korzystania z komunikacji nocnej, przyczyn wyboru tego środka transportu oraz tego jak zachowują się pasażerowie w sytuacji gdy wiedzą, że z miejsca ich nocnej aktywności nie ma możliwości powrotu komunikacją miejską. Uzupełnieniem tych pytań były badania dotyczące źródła i celu podróży, motywacji oraz linii z których ankietowani korzystali, dzięki czemu udało się przygotować uproszczoną więźbę nocnych podróży krakowian. W badaniu uwzględniono ideę dziennika podróży znaną z kompleksowych badań ruchu. Zapytano o podróże w trzy wymienione noce: 2/3, 3/4 oraz 4/5 marca 2017 r. W sytuacji gdy ankietowany nie korzystał z komunikacji nocnej w powyższych nocach zapytany został o najczęstszą trasę dokonywaną nocną komunikacją zbiorową. W badaniu uzyskano 596 odpowiedzi, z czego 25 ankietowanych wskazało, że w ciągu ostatniego roku nie podróżowało nocą, 45 badanych podróżowało innym środkiem niż komunikacja miejska, a 526 respondentów korzystało z nocnej komunikacji miejskiej. Ankieta internetowa została udostępniona na znanym portalu społecznościowym przez Platformę Komunikacyjną Krakowa, której strona ma 35 tys. polubień przez użytkowników komunikacji miejskiej w Krakowie.

#### **3.1 Profil i zachowania pasażerów**

Na podstawie ankiet można wskazać, że w przeciwieństwie do komunikacji dziennej w komunikacji nocnej dominują podróże do i z miejsc rozrywki takich jak kluby, kina, teatry czy zwyczajne odwiedziny znajomych. Podróże w tych motywacjach stanowią blisko 90% wszystkich podróży. Drugą grupą są podróże związane z pracą. Co dziesiąty ankietowany wskazuje na taką motywację swojego przejazdu. Pozostałe dotyczą innych miejsc, a w szczególności dworca kolejowego lub autobusowego skąd pasażerowie udają się w dalszą podróż. Podział motywacji rzutuje bezpośrednio na częstość wykonywania podróży. Z racji na to, że w celach rozrywkowych nie jeździ się zazwyczaj codziennie to główną grupę pasażerów stanowią osoby korzystające z komunikacji kilka razy w miesiącu lub kilka razy w roku – około 85% wszystkich badanych. Jednocześnie najmniejszą grupę stanowią osoby korzystające z nocnych połączeń regularnie (5-7 razy w tygodniu) – jest to około 3% wszystkich ankietowanych. Nieco większą grupą są osoby korzystające od 2 do 4 razy w tygodniu (około 12%), jednak tutaj mogą znaleźć się osoby które

podróżują tylko w nocne weekendowe, co w szerszym ujęciu sprowadza się do podróży kilka razy w miesiącu.

Wyniki badań potwierdzają również prowadzone obserwacje wieku pasażerów w komunikacji nocnej. Główną grupę stanowią osoby młode w wieku 20-30 lat, natomiast osoby powyżej 40 roku zdarzają się sporadycznie. W przypadku statusu zawodowego najliczniej reprezentowani są studenci, stanowią około 70% badanej grupy. Nie jest to wynik zadziwiający, bo wiąże się przede wszystkim z tym, że to głównie studenci w akademickim mieście jakim jest Kraków tworzą atmosferę i ruch w podróżach nocą. Co czwarty badany pracuje zawodowo, a co dwudziesty deklaruje pobieranie nauki w szkole.

Jako główny powód wyboru komunikacji nocnej ankietowani wskazali planowane spożywanie alkoholu – 29% wszystkich odpowiedzi (w tym pytaniu można było wybrać kilka powodów). Prawie na równi (około 21-22%) respondenci podali jako powód brak samochodu i koszt przejazdu. Innymi wskazaniami były między innymi bliskość przystanku, szybkość przejazdu komunikacją miejską czy dopasowanie godzin odjazdów do potrzeb pasażerów. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 1.

**Tab. 1.** Powody korzystania z nocnej komunikacji miejskiej. Źródło: opracowanie własne.

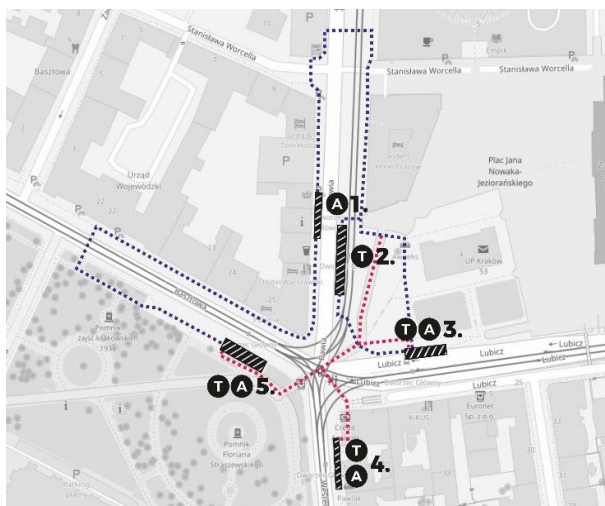
| Powód wyboru nocnej komunikacji miejskiej                 | Procent odpowiedzi |
|-----------------------------------------------------------|--------------------|
| planowane spożywanie alkoholu podczas imprez lub wydarzeń | 29,05%             |
| brak samochodu                                            | 22,76%             |
| koszt przejazdu                                           | 20,96%             |
| bliskość przystanków komunikacji miejskiej                | 12,56%             |
| szybkość przejazdu komunikacją miejską                    | 8,79%              |
| dopasowanie godziny odjazdów do potrzeb                   | 4,63%              |
| inne                                                      | 0,78%              |
| problemy z parkowaniem                                    | 0,31%              |
| bezpieczeństwo                                            | 0,16%              |

Ponadto respondentów zapytano o ich zachowanie w sytuacji, gdy wiedzą, że z miejsca wydarzeń do którego się udają nie ma możliwości powrotu linią nocnej komunikacji zbiorowej. Najwięcej ankietowanych (34,6%) wskazuje, że korzysta wtedy z innego środka transportu, w szczególności samochodu. Co ciekawe co czwarty badany deklaruje rezygnację z udziału w wydarzeniach jeśli nie ma zapewnionego powrotu komunikacją nocną. Pozostali szukają noclegu u znajomych w okolicy (około 10%) albo planują powrót ostatnim lub pierwszym kursem linii dziennej (około 26%). Drugim pytaniem o zachowanie było to czy i na co zmieniają wcześniej zaplanowaną podróż komunikacją miejską na rzecz innego środka transportu. W tym przypadku największą grupę stanowią osoby, które nie zdążyły na odjazd (około 33%). Równie liczną grupę stanowią respondenci rezygnujący w sytuacji kiedy znajomi proponują podwiezienie. Co ciekawe co czwarty ankietowany nie rezygnuje z komunikacji nocnej, co więcej niektóre odpowiedzi wskazują, że ankietowani oczekują na kolejny kurs.

### 3.2 Węzeł przesiadkowy Dworzec Główny

Idea jednego węzła przesiadkowego dla komunikacji nocnej jest rozwiązaniem porządkującym organizację komunikacji i polepsza orientację, jednak krakowski węzeł przesiadkowy dla komunikacji nocnej węzłem jest jedynie z nazwy. Jego brak czytelności czy brak łatwości

przesiadki powodują, że Dworzec Główny jako węzeł przesiadkowy w ocenie autorów referatu nie spełnia należycie swojej funkcji. W rzeczywistości węzeł przy dworcu jest zespołem przystanków pośrednich dla linii dziennych. Ze względu na uwarunkowania historyczne i położenie bardzo blisko od dworca kolejowego i od Rynku Głównego przez lata pełnił i nadal pełni funkcję jednego z najważniejszych przystanków w mieście. Mimo wielu niedoborów zespołu przystankowego Dworzec Główny te same uwarunkowania zdecydowały o wyborze go na przystanek węzłowy dla linii nocnych. Niestety specyfika linii nocnych sprawia, że rozwiązania, które bez większych problemów funkcjonują w dzień, w nocy są istotnym utrudnieniem dla pasażerów, w szczególności przesiadających się między pojazdami. Schemat węzła został przedstawiony na rysunku 1.



**Rys. 1.** Schemat węzła przesiadkowego Dworzec Główny z zaznaczonymi drogami przejścia między przystankami. (źródło: opracowanie własne).

Węzeł składa się z trzech przystanków tramwajowo-autobusowych (ul. Lubicz, ul. Westerplatte, ul. Basztowa) oraz jednego tramwajowego i autobusowego (oba na ul. Pawiej). Przejście podziemne zlokalizowane pod skrzyżowaniem wydłuża czas przejścia pomiędzy przystankami, a brak przejść naziemnych i postawione słupki utrudniają dostęp do niektórych przystanków. Legalne dojścia do przystanków wahają się od 88 do 350 metrów. Średnia odległość między przystankami to około 200 m, co stanowi stosunkowo dużą wartość jak na zintegrowany węzeł przesiadkowy. Dodatkowo przejście podziemne pogarsza orientację pasażerów (zwłaszcza przyjezdnych), którzy należy wyjść na właściwy przystanek, co jest tym bardziej istotne gdy pasażer ma na przesiadkę kilka minut.

Jak widać w tabeli 2. czasy przejść między przystankami w obrębie analizowanego węzła wahają się od jednej do nawet czterech minut (przy założeniu prędkości pieszego 1,4 m/s). Widać tu wyraźnie, że jeżeli pojazd przyjedzie punktualnie na zlot (a często tak nie jest) pasażer albo musi iść bardzo szybko, albo łamać przepisy aby dostać się na pożądaną przystanek. Zgodnie z obserwacjami autorów część pasażerów wybiera drugie rozwiązanie i przesiada się pomiędzy przystankami w poziomie jezdni. Przesiadając się w poziomie jezdni średnio pasażer może zaoszczędzić nieco ponad minutę, a w skrajnych przypadkach złamanie przepisu pozwala dotrzeć z przystanku na przystanek o 2,5 minuty szybciej.

Specyfika systemu przesiadkowego sprawia, że w przypadku jakichkolwiek utrudnień na trasie danej linii lub awarii pojazdu powoduje dylemat dla dyspozytora czy wstrzymać odjazd pozostałych pojazdów aby pasażerowie opóźnionego pojazdu mieli możliwość przesiadki czy nie i zadbać o punktualny dojazd do celu pozostałym pasażerom. Dla tego pytania nie ma jednoznacznej odpowiedzi. Praktyka pokazuje, że w sytuacji, gdy pojazd jest niewiele opóźniony dyspozytorzy wstrzymują odjazd pozostałych o minutę lub dwie. W przypadku większych opóźnień zazwyczaj tego

się nie robi. Pasażerowie w ankiecie wskazali czy w przeciągu ostatniego roku spotkali się z sytuacją, że nie zdążyli na przesiadkę. Około 70% respondentów nie miała z tym problemu. Co czwarty badany nie zdążył na przesiadkę nie więcej niż cztery razy, a grupa około 4% ankietowanych 5 razy i więcej. Ze względu na brak informacji o okolicznościach „nie zdążenia” na przesiadkę trudno ocenić, w jakim stopniu winę za to ponoszą awarie, a w jakim opóźnienia wynikające z różnych sytuacji w pojeździe czy na drodze.

**Tab. 2.** Macierz czasów przejść pomiędzy przystankami [s]. Źródło: opracowanie własne.

|   | 1 | 2   | 3   | 4   | 5   |
|---|---|-----|-----|-----|-----|
| 1 |   | 176 | 218 | 250 | 204 |
| 2 |   |     | 63  | 125 | 148 |
| 3 |   |     |     | 82  | 104 |
| 4 |   |     |     |     | 84  |
| 5 |   |     |     |     |     |

Ankietowani w kontekście oceny głównego węzła przesiadkowego zapytani zostali o pięć aspektów dotyczących przystanku, z którego odbywali podróż we wskazane noce: oświetlenie przystanku, jego czystość, poczucie bezpieczeństwa, oznakowanie dojścia oraz czy powierzchnia oczekiwania jest wystarczająca. Każda z cech oceniana była subiektywnie przez ankietowanych w skali szkolnej od 1 do 5, gdzie 1 to ocena najniższa, a 5 to ocena najwyższa. Średnie oceny w zawarte są w tabeli 3. Spośród wszystkich pasażerów, którzy we wskazane noce przesiadali się na Dworcu Głównym najwięcej z nich rozpoczynało swoją podróż, korzystając z przystanku na ul. Basztowej – 41% pasażerów, zaś najmniej z przystanku tramwajowego na ul. Pawiej – 9% pasażerów. Należy mieć jednak na uwadze, że przystanek tramwajowy na ul. Pawiej obsługiwany jest jedynie przez jedną linię nocną.

**Tab. 3.** Ocena przystanków w obrębie węzła przesiadkowego Dworzec Główny. Źródło: opracowanie własne.

| Numer przystanku         | 1           | 2           | 3           | 4           | 5           |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Oświetlenie przystanku   | 3,40        | 4,05        | 4,08        | 3,90        | 4,12        |
| Poczucie bezpieczeństwa  | 3,09        | 3,90        | 3,53        | 3,39        | 3,44        |
| Czystość przystanku      | 3,15        | 3,12        | 3,47        | 3,12        | 3,15        |
| Oznakowanie dojścia      | 2,36        | 3,32        | 3,19        | 2,99        | 3,33        |
| Powierzchnia oczekiwania | 2,84        | 2,78        | 3,42        | 3,42        | 3,89        |
| <b>Średnia ocena</b>     | <b>2,90</b> | <b>3,47</b> | <b>3,52</b> | <b>3,33</b> | <b>3,52</b> |

W kwestii oświetlenia przystanku najlepiej oceniony został przystanek przy ul. Basztowej (rys. 1.: przystanek nr 5), uzyskując średnią ocenę 4,12, podczas gdy najgorzej wypadł przystanek autobusowy na ul. Pawiej (rys. 1.: przystanek nr 1) – ocena 3,40. Najsłabiej oświetlony przystanek został z notą 3,09 uznany przez pasażerów także za najmniej bezpieczny. Najbardziej bezpiecznie pasażerowie nocą czują się na przystanku tramwajowym przy ul. Pawiej (rys. 1.: przystanek nr 2). Uzyskał on ocenę 3,90, przy czym ponad 75% ankietowanych dało mu notę większą lub równą 4. W kwestii czystości niemal każdy z przystanków oceniono na podobnym poziomie – ok. 3,15.



Wyjątek stanowi przystanek przy ul. Lubicz (rys. 1.: przystanek nr 3), który uzyskał ocenę 3,47, na którym ponad 56% ankietowanych dało w tym aspekcie ocenę równą lub wyższą niż 4.

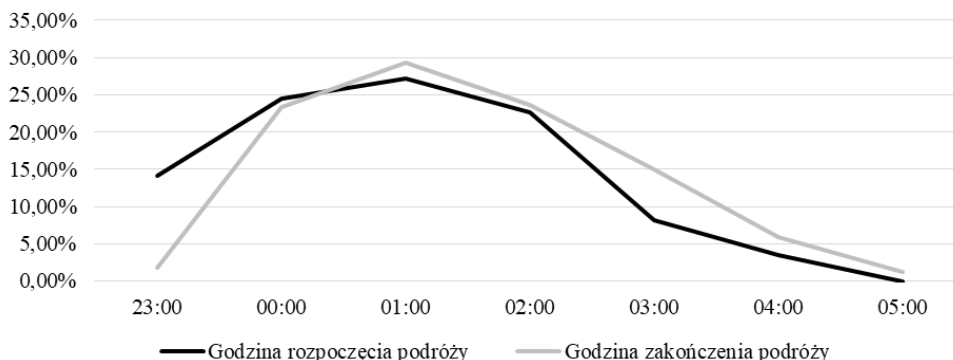
W odniesieniu do całego węzła zdecydowanie najslabiej oceniono oznakowanie dojścia. W skali węzła ocena wyniosła 3,04. Najgorzej wypadł przystanek autobusowy na ul. Pawiej (rys. 1.: przystanek nr 1), do którego rzeczywiście jest się dostać najciężej. Uzyskał on ocenę 2,55. W przejściu podziemnym, a także na powierzchni brakuje informacji kierunkowych do przystanków. Na próżno szukać też schematów węzła umieszczonych na wszystkich przystankach.

Ostatnim aspektem, który podlegał ocenie pasażerów była powierzchnia oczekiwania. Tu po raz kolejny niemal najmniejszą notę uzyskał przystanek autobusowy na ul. Pawiej (rys. 1.: przystanek nr 1) – ocena 2,84, nieco gorzej został oceniony przystanek dla tramwajów przy tej samej ulicy, uzyskując ocenę 2,78. Zdecydowanie najlepiej oceniono przystanek na ul. Basztowej (rys. 1.: przystanek nr 5), gdzie rzeczywiście powierzchnia oczekiwania dla pasażerów jest bardzo duża. Ocena w tym przypadku wyniosła 3,89 – ok. 65% pasażerów dało w tej kategorii ocenę 4 lub 5. Biorąc pod uwagę oceny we wszystkich sześciu kategoriach najlepiej oceniony zostały przystanki na ul. Basztowej i Lubicz (rys. 1.: przystanki nr 5 i 3), uzyskując notę 3,52. Nieznacznie gorzej wypadł przystanek tramwajowy na ul. Pawiej (rys. 1.: przystanek nr 2) – ocena 3,47. Widoczna różnica w ocenach w poszczególnych kategoriach między przystankiem autobusowym na ul. Pawiej (rys. 1.: przystanek nr 1), a pozostałymi przystankami spowodowała, że został uznany za najgorzej oceniony przystanek – ocena 2,90.

Okazuje się, że subiektywna ocena pasażerów potwierdziła obserwacje autorów co do oceny przystanków. Dostrzegli oni kłopoty z oznakowaniem, oświetleniem i powierzchnią do oczekiwania na autobusy przy ul. Pawiej. Z drugiej strony doceniono przestrzeń do oczekiwania na ul. Basztowej czy oświetlenie przystanków na ul. Basztowej oraz Lubicz. Generalna ocena węzła to 3,35, co nie jest złym wynikiem, jednak wyniki ankiety uwiadamiają podstawowy problem przesiadek na Dworcu Głównym. Są to problemy kłójące się z definicją dobrze zaprojektowanego węzła przesiadkowego, tj. problemy z orientacją w węźle, oznakowaniem stanowisk i odległościami międzyprzystankowymi. Część problemów spowodowana jest aspektami infrastrukturalnymi, ruchowymi czy bezpieczeństwa, jak chociażby niemożność wyznaczenia przejść w poziomie jezdni, które obowiązywać musiałyby także w dzień. W ciągu dnia na omawianym węźle odbywa się bardzo duży ruch komunikacji zbiorowej, ale także samochodów. Biorąc pod uwagę duże potoki pasażerskie i zintensyfikowany ruch pieszy wokół przystanków przy dworcu, wyznaczenia przejść dla pieszych w poziomie jezdni mogłoby negatywnie wpłynąć na płynność ruchu. Mimo to pozostają kwestie, które można wykonać przy niewielkim nakładzie finansowym, jak np. kwestia lepszego oznakowania dojść i przystanków.

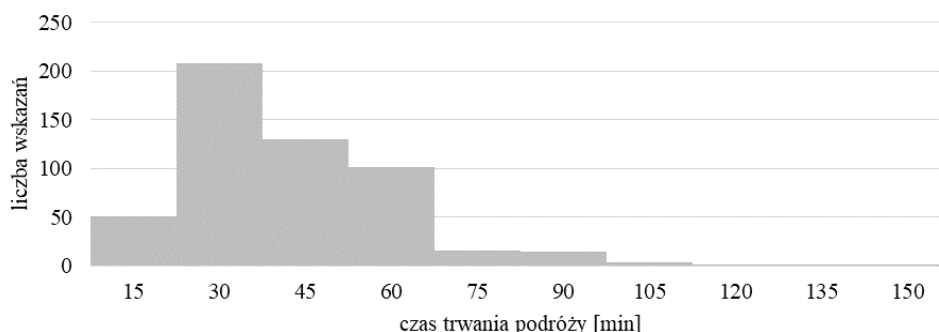
### 3.3 Rozkład podróży w czasie

Na podstawie ankiet uzyskano również odpowiedzi dotyczące godziny rozpoczęcia i zakończenia podróży oraz czasu jej trwania. Na rysunku 2. przedstawiono zmienność czasu rozpoczęcia i zakończenia podróży.



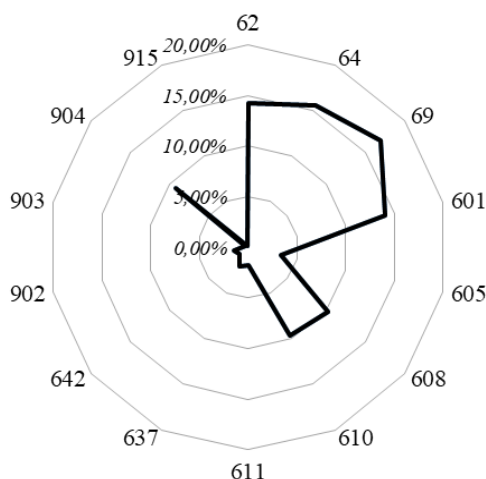
**Rys. 2.** Godziny rozpoczęcia i zakończenia podróży nocą. (źródło: opracowanie własne).

Jak można zauważyć najwięcej podróży jest rozpoczynanych pomiędzy godziną 23:00, a 3:00 w nocy, przy czym najwięcej podróży rozpoczynanych jest pomiędzy 1:00, a 2:00 godziną. Mając na uwadze badania napełnień w pojazdach komunikacji miejskiej z 2013 roku (Bryniarska 2013) można zauważyć przesunięcie szczytu przewozowego o godzinę. Należy jednak brać pod uwagę fakt, że pasażerowie pomimo jasno sprecyzowanego pojęcia rozpoczęcia podróży wielokrotnie wskazywali godzinę odjazdu z przystanku, zatem stąd może wynikać ta nieścisłość. Określono również rozkład długości podróży, który przedstawiono na rysunku 3.



**Rys. 3.** Rozkład czasu podróży nocą. (źródło: opracowanie własne).

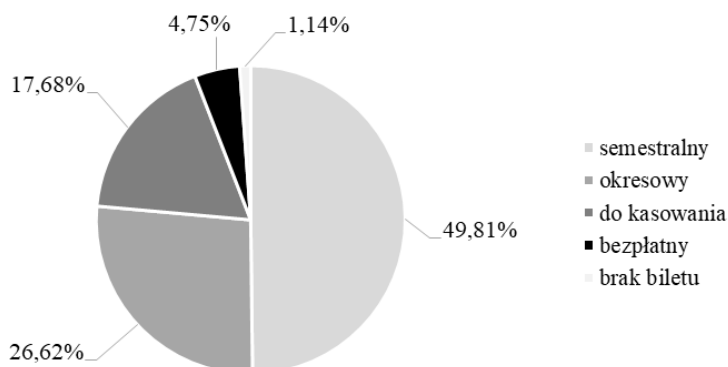
W tym przypadku można zaobserwować, że najwięcej podróży odbywa się w czasie 20-30 minut. Ponad 90% podróży trwa nie więcej niż godzinę, wszystkie powyżej godziny wynikają w głównej mierze z długich dojeżdżać pieszych do lub z przystanku na co wskazywali niektórzy respondenci. Jest to spowodowane tym, że komunikacja nocna nie dociera we wszystkie rejon miasta. Średni czas podróży wynosi około 38 minut.



**Rys. 4.** Udział napełnień w poszczególnych liniach. (źródło: opracowanie własne).

Rozważając popularność poszczególnych linii przedstawiono wyniki na wykresie 4. Jak wspomniano na początku artykułu, linie tramwajowe stanowią trzon sieci, co również wynika jeśli chodzi o udział w liczbie przewiezionych pasażerów. Wyniki te są w dużej mierze zbliżone z wynikami pomiarów napełnień (Bryniarska 2013). W przypadku linii autobusowych największy udział ma linia 601, która łączy Centrum z Miasteczkiem Studenckim Akademii Górniczo-Hutniczej. Linie 608, 610 i 904 mają po około 10% udziału w przewozach co jest spowodowane obsługą rejonów

pozbawionych nocnej komunikacji tramwajowej. Wszystkie pozostałe linie nie przekraczają 4% co wynika z ich funkcji wspomagającej lub dowozowej do innych linii.



**Rys. 5.** Struktura biletów wśród pasażerów nocnej komunikacji zbiorowej w Krakowie. (źródło: opracowanie własne).

Równie interesującą analizą jest struktura biletów z jakich korzystają pasażerowie komunikacji nocnej (rysunek 5.). Z racji na to, że największą grupę stanowią studenci wiodącym biletom jest bilet semestralny (na wszystkie linie ważny 150 dni) – korzysta z niego co drugi respondent. Co czwarty badany korzysta z biletu okresowego, a średnio co piąty z biletu do kasowania. Niewielka grupa korzysta z przywileju bezpłatnych przejazdów i co ciekawe tylko sześciu respondentów wskazało, że jeździ bez biletu.

#### 3.4 Osoby niekorzystające z nocnej komunikacji zbiorowej

Pośród badanych podróżujących nocą po Krakowie były także osoby, które w podróżach nocą wybrały inny środek niż komunikacja miejska. Pomimo iż próba nie była duża można wskazać powody jakie podają ankietowani. Główną przyczyną rezygnacji z komunikacji miejskiej jest korzystanie z samochodu, taksówki, roweru czy podróżowania pieszo – te powody stanowią 85% wszystkich odpowiedzi. Badani wskazują również na brak poczucia bezpieczeństwa (około 9%) oraz brak linii komunikacji miejskiej przebiegającej w okolicy (około 4%). Pośród zachęt do skorzystania z komunikacji nocnej respondenci wskazują przede wszystkim na wzrost częstotliwości kursowania linii (około 29% odpowiedzi) oraz poprawę bezpieczeństwa (około 22% odpowiedzi). Ponadto nowe linie kursujące w okolicy zamieszkania, podróż bez przesiadek czy niższe ceny biletów są dodatkowymi powodami wskazywanymi przez ankietowanych jako zachęty do zmiany ich zachowań komunikacyjnych. Około 12% respondentów stwierdziło zaś, że żadna z wymienionych zachęt nie przekona ich do skorzystania z komunikacji nocnej. Biorąc pod uwagę wspomniane wyżej odpowiedzi widać wyraźnie, że tylko bardzo mała grupa użytkowników nie chce zmieniać swoich zachowań komunikacyjnych, a zdecydowana większość przy zastosowaniu odpowiednich zachęt jest skłonna do wyboru nocnej komunikacji miejskiej, co stanowi dobry prognostyk do dalszego jej rozwoju w Krakowie i pozyskiwania kolejnych pasażerów.

#### 4. Podsumowanie

Obsługa transportowa komunikacją zbiorową miasta wielkości Krakowa jest nie lada wyzwaniem. Okazuje się, że równie istotne jest zapewnienie sprawnej komunikacji nie tylko w ciągu dnia, ale również w nocy. Głównymi zainteresowanymi nocną komunikacją zbiorową pozostają niezmiennie od lat osoby młode, zwłaszcza studenci. Respondenci w swych odpowiedziach wskazują, że główną motywacją podróży nocą są powroty z miejsc rozrywki – najczęściej zlokalizowanych na Starym Mieście – do domu. Wprowadzone przed laty zmiany w funkcjonowaniu komunikacji nocnej w Krakowie zdają egzamin i są generalnie dobrze oceniane przez użytkowników. Komunikacja nocna

nie jest w stanie zapewnić wszystkim bezpośrednich połączeń, a idea linii średnicowych z jednym wspólnym punktem przesiadkowym centrum jest dobrze znanym i funkcjonującym rozwiązaniem nie tylko pod Wawelem. Należy jednak wskazać, że węzeł przesiadkowy jakim jest Dworzec Główny z racji na brak przejść naziemnych i słabego oznakowania nie spełnia należycie swojej funkcji i stanowi najsłabsze ogniwo całego systemu, który de facto się na nim opiera.

## **5. Literatura**

- Komunikacja nocna w Krakowie – <http://www.sitk.org.pl/%E2%80%9Ekomunikacja-nocna-w-krakowie%E2%80%9D/> - dostęp 17.12.2017 r.
- Praga – Tramwaje w nocy – [http://www.czapla.cz/index.php?option=com\\_content&view=article&id=169:tramwaje-w-nocy&catid=74:c3123&Itemid=82](http://www.czapla.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=169:tramwaje-w-nocy&catid=74:c3123&Itemid=82) - dostęp 18.12.2017 r.
- Bryniarska Z (2013) Komunikacja nocna w Krakowie w latach 2007 – 2013 [w:] Transport Miejski i Regionalny, 2013, nr 9

## **5. Zjawisko rezonansu magnetycznego w obrazowaniu diagnostycznym**

The phenomenon of magnetic resonance in the diagnostics imaging

Katarzyna Kotynia

Zakład Badań Strukturalnych i Magnetycznych, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii  
Materiałów, Politechnika Częstochowska

Opiekun naukowy: dr hab. Piotr Pawlik

Katarzyna Kotynia: kasiakotynia@o2.pl

Słowa kluczowe: tomograf MRI, moment magnetyczny

### **Streszczenie**

Jedną z najdokładniejszych technik obrazowania tomograficznego, która obejmuje niemal wszystkie narządy i układy jest badanie rezonansem magnetycznym. Metoda ta znajduje zastosowanie w diagnostyce klinicznej ośrodkowego układu nerwowego jak i w celu identyfikacji cech patologii kośćca. Do tworzenia obrazu używany jest sygnał elektromagnetyczny otrzymany w wyniku wzbudzeń protonów atomu wodoru w tkankach. Pozwala to na uzyskanie wizualizacji przekrojów przez dane narządy, charakteryzująca się wysoką dokładnością odwzorowania położenia, składu skanowanych tkanek. Konwencjonalne techniki wizualizacji opierają się przede wszystkim na różnicach właściwości fizycznych anatomicznych struktur ciała związanych, np. z gęstością tkanki. W przeciwieństwie do nich, w rezonansie magnetycznym wykorzystuje się zróżnicowany skład chemiczny, co czyni go metodą czułą nawet w badaniach tkanek miękkich.

Od początku lat 80tych rezonans magnetyczny na stałe wpisał się do praktyki klinicznej i jest obecnie jednym z głównych narzędzi w obrazowaniu diagnostycznym. Dzięki zastosowaniu różnych sekwencji i programów możliwe jest tworzenie obrazu o doskonałej rozdzielczości kontrastowej i przestrzennej.

### **1. Wstęp**

Historia obrazowania MRI (Magnetic Resonance Imaging) wiąże się z przyznaniem zadziwiająco wielu Nagród Nobla. Tę szczęśliwą passę rozpoczął swym odkryciem dr Isidor Rabi, który jako pierwszy zastosował metodę rezonansową, aby zmierzyć momenty magnetyczne jąder atomowych. W 1944 roku przyznano badaczowi Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki. Dwa lata później udało się przeprowadzić pierwszy eksperyment nad NMR (Nuclear Magnetic Resonance), uwieńczony sukcesem przez dwóch niezależnych badaczy Felixa Blochowa i Edwarda Purcella, którzy zostali uhonorowani Nagrodą Nobla w 1952 roku. Opisane doświadczenia i osiągnięcia dotyczyły często badań laboratoryjnych w obszarze fizyki. W 1971 roku nastąpił przełom, gdy Raymond Damadian wykazał, że czasy magnetycznej relaksacji jądrowej w zdrowych tkankach i komórkach rakowych różnią się. Zachęciło to naukowców do poszukiwania możliwości zastosowania rezonansu do wykrywania tego schorzenia.

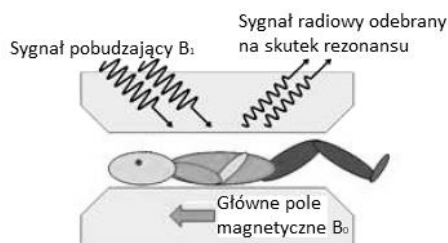
W 1974 roku Richard Ernest zaprojektował MRI bazujące na kodowaniu częstotliwościowym i fazowym oraz zastosował transformaty Fouriera, co stało się podstawą współczesnej metody. Technika ta w kolejnych latach rozwijała się i zwiększała się jej rozdzielczość czasową i przestrzenną. W 1991 roku Richard Ernest został nagrodzony w dziedzinie chemii Nagrodą Nobla za swoje osiągnięcia związane z transformatą Fouriera NMR i MRI. Rok później rozwinęła się technika fMRI (functional Magnetic Resonance Imaging), czyli funkcjonalny rezonans magnetyczny, który umożliwia badanie funkcji różnych obszarów mózgu (Tadeusiewicz 2008).

### **2. Opis zagadnienia**

Do zrozumienia techniki rezonansu magnetycznego niezbędne jest zapoznanie się z podstawami fizycznymi. Zjawisko rezonansu zachodzi tylko dla tych jąder, które posiadają spin niezerowy. Takimi jądrami są pierwiastki o nieparzystej liczbie protonów i neutronów posiadające

dwie charakteryzujące je wielkości fizyczne: wewnętrzny moment pędu, zwany spinem oraz moment magnetyczny (Schild 1994). W rezonansie magnetycznym rejestrowane są jądra wodoru, które spełniają powyższy warunek dodatkowo wchodzą one w skład wszystkich tkanek ciała, począwszy od mięśni, poprzez tkankę mózgową czy tkankę tłuszczową. Należy zważyć że MR nie uwidacznia kości, a jedynie szpik kostny i te elementy które są dobrze uwodnione. Stąd MRI nie jest stosowane w diagnostyce urazów kości (Pruszyński 2008).

Moment magnetyczny wodoru jest jednak bardzo mały, ok. 1850 razy mniejszy niż moment magnetyczny elektronu, zatem określenie z pomiarów namagnesowania jest niemal niemożliwe. Zjawisko magnetycznego rezonansu jądrowego pozwala na określenie tej wielkości. Zachodzi ono w stałym polu magnetycznym (o indukcji  $B_0$ ) przy równoczesnym działaniu zmiennego, prostopadłego do  $B_0$  pola magnetycznego o amplitudzie  $B_1$  (Rys.1).



**Rys. 1.** Główne czynniki składające się na zjawisko rezonansu magnetycznego.

W stałym polu magnetycznym  $B_0$ , część momentów magnetycznych jąder ustawiają się równolegle bądź antyrównolegle do wektora pola  $B_0$ . Ponieważ ilość protonów ustawionych zgodnie z kierunkiem pola (wynosi 10 000 007)  $B_0$  jest większa niż liczba protonów ustawionych antyrównolegle (10 000 000), w badanej próbce powstaje niewielkie wypadkowe namagnesowanie określane jak wektor magnetyzacji podłużnej  $M_z$ , skierowany wzdłuż linii sił pola. Moment magnetyczny jądra, będąc sprzężony ze spinem jądra, zamiast obrócić się jak igła magnetyczna, będzie wykonywał ruch obrotowy wokół pola magnetycznego  $B_0$  zwany precesją Larmora. Całkowicie chaotyczny rozkład poszczególnych momentów magnetycznych na stożku precesji powoduje uśrednienie do zera wypadkowego wektora magnetyzacji poprzecznej  $M_{xy}$ , prostopadłej do kierunku pola. Częstotliwość ruchu precesyjnego określona jest równaniem Larmora i jest proporcjonalna do indukcji pola magnetycznego  $B_0$ :

$$\omega_L = \frac{1}{2} \pi \gamma B_0 \quad (1)$$

gdzie:  $\gamma$ - stała żyromagnetyczna zależna od rodzaju jądra, dla wodoru wynosi 42,6 MHz/T;  
 $B_0$ - indukcja pola magnetycznego.

Gdy zmienne pole magnetyczne jest wytwarzane przez cewkę generującą pole  $B_1$  prostopadłe do pola  $B_0$  to możemy je opisać jako:

$$B(t) = 2B_1 \sin \omega t \quad (2)$$

Jeżeli częstotliwość drgań tego pola jest równa częstotliwości Larmora ( $\omega = \omega_L$ ), wtedy zachodzi zjawisko rezonansu magnetycznego. Obserwujemy je poprzez pojawienie się w cewce siły elektromotorycznej indukcji o amplitudzie proporcjonalnej do magnetyzacji jądrowej  $M$  (suma wektorowa wszystkich jądrowych momentów magnetycznych w jednostce objętości), której maksymalną wartość określamy jako  $M_0$ .

Jeżeli przyjmiemy układ współrzędnych z osią z równoległą do pola  $B_0$ , to po wychyleniu magnetyzacji  $M$  w kierunku prostopadłym do z, magnetyzacja będzie potrzebowała pewnego czasu,

aby wrócić do pierwotnej wartości równoległej, czyli składowa magnetyzacji  $M_z$  będzie dążyć do wartości  $M_0$ , co opisuje wzór:

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - e^{\frac{-t}{T_1}} \right) \quad (3)$$

gdzie  $T_1$  jest czasem relaksacji podłużnej, charakteryzującej ten proces.

Jednocześnie w płaszczyźnie prostopadłej do osi  $z$  będzie zanikać składowa prostopadła  $M_{xy}$ :

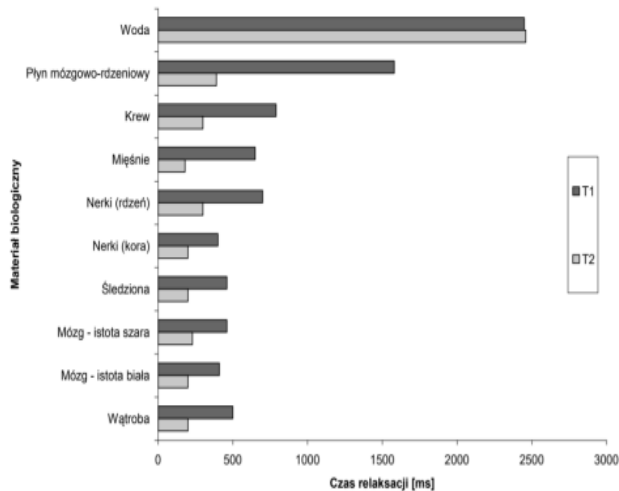
$$M_{xy}(t) = M_0 e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (4)$$

gdzie  $T_2$  jest czasem relaksacji poprzecznej.

Zachowanie się w czasie wektora magnetyzacji opisane jest fenomenologicznym równaniem Blocha:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{M} \times \vec{B}) - \frac{M_x}{T_2} \vec{i} - \frac{M_y}{T_2} \vec{j} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad (5)$$

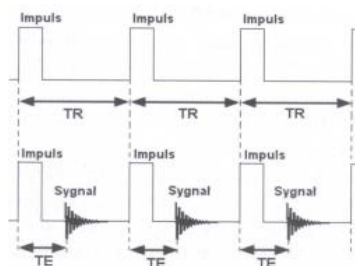
Czas relaksacji  $T_1$  charakteryzuje wymianę energii pomiędzy układem spinów jądrowych a otoczeniem (siecią), stąd nazwa relaksacji spinowo-sieciowa. Czas relaksacji  $T_2$  jest związany z energią oddziaływania układu spinów jądrowych i charakteryzuje przechodzenie spinów do innych stanów energetycznych na skutek przekazu energii od otaczających spinów, dlatego nazywany jest relaksacją spinowo-spinową.  $T_2$  zależy od  $T_1$  i z reguły jest krótszy. Czasy  $T_1$  i  $T_2$  charakteryzują więc materiał i informują o tym, jak silnie oddziałują spiny jądrowe z otoczeniem ( $T_1$ ) i między sobą ( $T_2$ ). Sygnał, który jest obserwowany w cewce jest proporcjonalny do liczby jąder będących w rezonansie z próbką wewnątrz cewki i zależy od czasów relaksacji  $T_1$  i  $T_2$ . Na Rys. 2 przedstawiono różnice w czasach relaksacji  $T_1$  i  $T_2$  dla różnych tkanek w organizmie człowieka. Czasy relaksacji  $T_1$  są w bardzo szerokich granicach od ~300 milisekund do ~2 sekund, a czasy  $T_2$  zmieniają się w węższym zakresie od ~30 do 150 ms (Hennel 1997), (Tadeusiewicz i Augustyniak 2009).



**Rys. 2.** Czasy relaksacji  $T_1$  i  $T_2$  dla tkanek.

W praktyce medycznej dokładny pomiar czasów relaksacji byłby niepraktyczny. Wykorzystuje się więc sposób sterowania impulsami pola  $B_1$  w taki sposób, aby uzyskać tak zwany obraz z przewagą  $T_1$  albo z przewagą  $T_2$ . Sterowanie impulsami pola  $B_1$  przedstawiono na Rys.3. W diagnostyce magnetyczno-rezonansowej nie stosuje się pojedynczych impulsów wzbudzących,

ale ich sekwencje. Istotną rolę odgrywają tu dwa parametry czasowe, a mianowicie czas repetycji TR oraz czas oczekiwania TE, oba mierzone w milisekundach. TR jest odstępem między dwoma kolejnymi impulsami, natomiast TE czasem pomiędzy podaniem impulsu, a momentem pojawienia się maksymalnego sygnału w cewce odbiorczej.



**Rys. 3.** Definicja parametrów TR i TE.

Można wykazać, że przy krótkich TR oraz TE odbierany sygnał będzie zawierał dominujące przyczynki od tkanek z krótkimi czasami relaksacji  $T_1$ , a tkanki o długich  $T_1$  będą dawały słabszy sygnał. Z kolei dobierając większą odległość TE pomiędzy impulsami  $B_1$  a odbiorem sygnału (przy długich TR) można uzyskać dominujący sygnał od tkanek z długimi czasami  $T_2$ .

Trzeci typ kontrastowania to tzw. obrazowanie z przewagą PD (proton density weighting). Bazuje ona na różnicach gęstości protonów (jądra H) w różnych tkankach i „pomija” różnice między czasami relaksacji dla poszczególnych typów tkanek. Aby osiągnąć ostatni warunek ustawia się długi czas repetycji TR i krótki czas odczekania TE. Na Rys.4 przedstawiono przykładowe zdjęcie struktur mózgowych wykonanych (kolejno od lewej do prawej) w klasycznym tomografie komputerowym oraz za pomocą rezonansu w obrazowaniu z przewagą  $T_1$  i przewagą  $T_2$ . Widoczna jest wyższa jakość obrazu MRI oraz fakt, że nowotwór mózgu występujący w przypadku pacjenta którego mózg jest tutaj przedstawiony, prawie niewidoczny na zdjęciu wykonany zwykłym tomografem komputerowym, jest bardzo widoczny na zobrazeniach MRI.



**Rys. 4.** Porównanie obrazu z typowego tomografu komputerowego oraz zobrażeń MRI uzyskanych z przewagą  $T_1$  i przewagą  $T_2$ . Widoczna po lewej stronie struktura to rak (Tadeusiewicz Śmiałowski 2011).

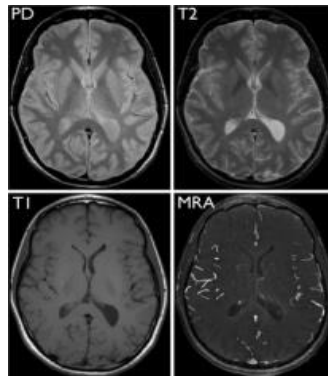
Podczas jednego badania MRI lekarz może uzyskać co najmniej trzy różne zobrażenia tego samego przekroju ciała pacjenta odpowiednio w kontrastach  $T_1$ ,  $T_2$  i PD. Badanie wnosi wiele wartościowych diagnostycznie informacji, co ilustruje Rys. 5, na którym dodatkowo pokazano jeszcze zobrażowanie MRA (Magnetic Resonance Angiography).

Opisane powyżej zasady pozyskiwania obrazów MRI determinują budowę tomografu magnetycznego rezonansu (Rys. 6). Zasadniczo składa się on z 3 elementów: obiekt badany, stałe pole magnetyczne o określonym natężeniu oraz cewka nadawcza i odbiorcza impulsu o częstotliwości Larmora.

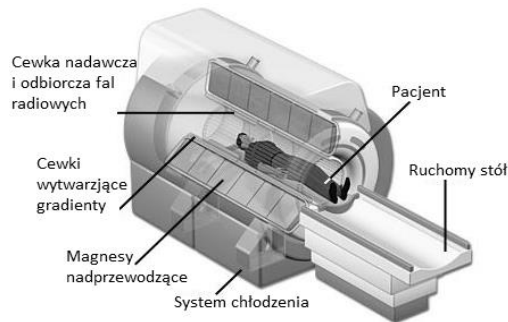
Źródłem pola magnetycznego są magnesy nadprzewodzące, których indukcyjność mieści w granicy od 0,7 do 3 T (najczęściej spotyka się magnesy o indukcyjności 1,5 T). Istnieją również tomografy otwarte, gdzie natężenie wynosi od 0,2 T do 0,35 T. Magnesy nadprzewodzące wymagają chłodzenia, aby mogły osiągnąć i utrzymać stan nadprzewodnictwa. Systemy chłodzenia w tomografie MRI muszą utrzymać w cewkach głównych magnesów temperaturę zera



bezwzględny, co powoduje podwyższenie kosztów badania ze względu na użycie ciekłego helu a ponadto jest źródłem uciążliwego hałasu.



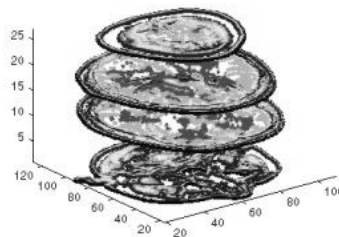
**Rys. 5.** Badanie MRI mózgu w kontrastach PD, T2, T1 i MRA (Tadeusiewicz Śmiateński 2011).



**Rys. 6.** Budowa tomografu MRI (Tadeusiewicz Śmiateński 2011).

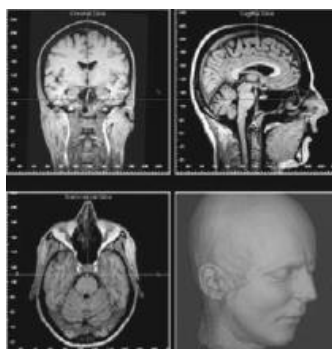
Poza magnesem głównym wytwarzającym pole  $B_0$  w skład tomografu wchodzi cewka, która wysyła sygnały pobudzające (pole  $B_1$ ) oraz odbiera sygnały radiowe powstające w jądrach atomów wchodzących w skład ciała pacjenta. Cewka pełni więc rolę anteny nadawczo-odbiorczej pracującej z falami radiowymi o częstotliwości dziesiątków megaherców. Lokalizacja atomów nadających swoje sygnały radiowe w obrębie badanego ciała pacjenta odbywa się dzięki cewką gradientowym.

W skład tomografu MRI wchodzi również system wizualizacji wyników w formie przydatnej dla potrzeb diagnostyki medycznej. Wyniki pomiarów fal radiowych i obliczeń komputerowych prowadzących do odtworzenia obrazu wnętrza ciała pacjenta przyjmują postać zbioru „plasterków” (Rys. 7).



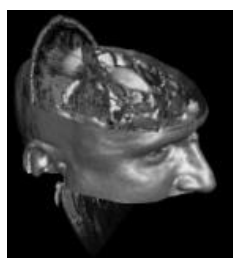
**Rys. 7.** Wynik badania MRI w postaci zbioru „plasterków” (Tadeusiewicz Śmiateński 2011).

Dzięki ustawionym wartościom dla poszczególnych wokseli istnieje możliwość różnych form zobrazowania. Najczęściej mają one charakter różnych przekrojów prowadzonych w wielu płaszczyznach (Rys. 8).



**Rys. 8.** Odtwarzane komputerowo przekroje są najczęściej stosowaną formą prezentacji zobrazowania MRI (Tadeusiewicz Śmietański 2011).

Stosowane są również metody obrazowania MRI, w których możliwe jest zobrazowanie kształtów narządów wewnętrznych w postaci trójwymiarowych rekonstrukcji graficznych (Rys. 9).



**Rys. 9.** Trójwymiarowe rekonstrukcje graficzne używane do prezentacji wyników badania MRI (Tadeusiewicz Śmietański 2011).

### 3. Przegląd literatury

Metoda MRI jest stosowana w diagnostyce obrazowej w wielu chorobach narządów i tkanek, których rozpoznanie zapewnia jedynie metoda magnetycznego rezonansu jądrowego. Należą do nich guzy w tylnej jamie czaszki, stwardnienie rozsiane, choroby stawów, kośćca i tkanek około kostnych. W innych przypadkach diagnostyka MRI potwierdza badania innymi metodami (CT, USG, DSA) bądź rozszerza je o nowe szczegóły. Duża rozdzielczość przestrzenna oraz możliwości różnicowania charakteru tkanek miękkich powoduje, że rezonans magnetyczny stał się jedną z podstawowych metod umożliwiających ocenę stawów i cech zmian patologicznych kości w sposób nieinwazyjny i całkowicie bezpieczny. Powstawanie poszczególnych struktur anatomicznych polega na ocenie relaksacji  $T_1$  i  $T_2$ . Tkanki takie jak np. istota zbita kości, zbita tkanka włóknista, łąkotki stawowe, ścięgna, emitują sygnał o małym natężeniu z racji małej koncentracji protonów, choć współczesna technika umożliwia dobre uwidocznienie tych tkanek. Chchrząstka pokrywająca powierzchnie stawowe oraz tkanka tłuszczowa o dużej gęstości protonów są widoczne na zdjęciu jako obrazy jasne (Pruszyński 1993).

Podstawowymi wskazaniami do MRI są ostre i przewlekłe urazy, w których nie stwierdzono zmian kostnych, kliniczny obraz jest niejednoznaczny lub sugerujący zmiany wewnątrzstawowe. Kolejnymi wskazaniami są badania obrazowe po leczeniu złożonych złamań w okolicy stawów. Umożliwiają one dokładną ocenę struktur wewnątrzstawowych i stopień ich uszkodzenia. (Tylman i Dziak 1996), (Kaliszczak 2001)

Badanie MRI głowy pozwala na ocenę tkanki mózgowej z uwidocznieniem isoty białej i szarej korowej oraz struktur głębokich, układu komorowego, wewnątrzczaszkowych odcinków nerwów czaszkowych. Ze względu na brak artefaktów pochodzenia kostnego typowych dla tomografii komputerowej głowy, badanie MRI jest główną metodą oceny struktur tylnej jamy czaszki ze szczególnym uwzględnieniem mostku i rdzenia przedłużonego. Badanie MRI umożliwia uwidocznienie wszystkich głównych elementów kręgosłupa, w tym trzonów i łuków kręgów, krążków międzykręgowych oraz zawartości kanału kręgowego. Rezonans magnetyczny jest jedyną metodą pozwalającą na bezpośrednie uwidocznienie rdzenia kręgowego (Rys.10).



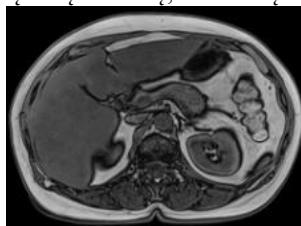
**Rys. 10.** MRI kręgosłupa (Tadeusiewicz Śmiateński 2011).

Technika MRI umożliwia również uwidocznienie obrazu przepływającej krwi w naczyniach tętniczych i żylnych. Niektóre sposoby wizualizacji nie wymagają podawania środków kontrastowych. Takie rozwiązania są wykorzystywane do badania tętnic szyjnych przedmózgowych oraz w ocenie naczyń tętniczych lub żylnych wewnątrzczaszkowych (Rys.11)



**Rys. 11.** Tętnice mózgowe uwidocznione na obrazie MRI (Tadeusiewicz Śmiateński 2011).

W początkowym okresie zastosowań klinicznych rezonansu magnetycznego ocena narządów jamy brzusznej była utrudniona z powodu występowania artefaktów ruchowych spowodowanych np. oddychaniem lub perystaltyką jelit. Problemy te pokonano stosując skanery MRI umożliwiające bardzo szybkie obrazowanie. Za pomocą rezonansu magnetycznego można również ocenić narządy jamy brzusznej w tym wątrobę trzustkę, śledzionę i nerki (Rys. 13).



**Rys. 12.** Narządy jamy brzusznej obrazowane za pomocą MRI. (Tadeusiewicz Śmiateński 2011).

Technika magnetycznego rezonansu znajduje również zastosowanie przy wizualizacji klatki piersiowej, chociaż tu problemy związane z ruchem są znacznie bardziej dotkliwe ze względu na ruchy oddechowe, które posiadają dużą amplitudę, a ruchy mięśnia serca są bardzo szybkie. Problem ten rozwiązano wykonując badania na wstrzymanym oddechu.

Również stawy w tym śródstopia i nadgarstka, stawy kolanowe, ramienne, biodrowe czy skokowe są badane z wykorzystaniem rezonansu magnetycznego (Rys. 13).



**Rys. 13.** Staw kolanowy przedstawiony w wizualizacji MRI (Tadeusiewicz Śmietański 2011).

Badanie przy zastosowaniu rezonansu magnetycznego pozwala obserwować budowę narządów wewnętrznych oraz obrazowanie czynności tkanek i narządów co daje ogromne możliwości diagnostyczne. Do śledzenia funkcji narządów w badaniach fMRI (functional Magnetic Resonance Imaging) wykorzystuje się fakt, że możliwe jest zaobserwowanie zróżnicowanego zachowania w polu magnetycznym hemoglobiny: związanej i niezwiązanej z tlenem. Daje to możliwość uzyskania informacji o przepływie krwi przez mózg co pozwala na obserwowanie struktur i obszarów mózgu, które biorą udział w wykonywaniu konkretnych aktywności. Funkcjonalny rezonans magnetyczny ma bardzo szerokie zastosowanie. Pozwala na przeprowadzenie badań nad percepcją wzrokową, słuchową a także nad takimi procesami poznawczymi jak uczenie się, pamięć, myślenie i planowanie (Morris i Fillenz 2003).

Technika fMRI jest również przydatna w badaniach klinicznych i w wykrywaniu zmian funkcjonalnych mózgu u osób dotkniętych chorobą lub destrukcją fragmentu tego organu. Można ją także stosować do wykrywania nieprawidłowości mózgu. Zaletą tej metody jest jej nieinwazyjność, brak niebezpieczeństwa dla zdrowia znaczników czy promieniowania. Metoda fMRI pozwala osiągnąć bardzo wysoką rozdzielczość przestrzenną (ok. 3 mm), najwyższą ze wszystkich metod obrazowania pracy mózgu. Przeciwwskazaniem do wykonania badania fMRI jak i MRI są pacjenci z elektronicznymi elementami wbudowanymi w ciało badanego, a także klaustrofobia. Wadą jest również słaba rozdzielczość czasowa (Pinel 2007).

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

Podstawową zaletą badania rezonansu magnetycznego jest jego duża rozdzielczość przestrzenna i kontrastowa tkanek niespotykana w innych technikach diagnostyki obrazowej, możliwość uzyskania warstw w dowolnej płaszczyźnie oraz nieinwazyjność, jak dotąd nie stwierdzono działania ubocznego. Jakość uzyskanego obrazu oraz jego rozdzielczość zależy od wielkości badanego obszaru i rodzaju użytych cewek nadawczo-odbiorczych. Niezależnie od kształtu i wielkości użytej cewki (nadawczej, odbiorczej bądź nadawczo-odbiorczej) jej działanie polega na pobudzaniu protonów i odbieraniu sygnału emitowanego przez nie po wygaśnięciu impulsu. Moc przekazywanej przez cewkę fali radiowej w danym miejscu badanej przestrzeni warunkuje również moc odbieranego sygnału. Oprócz sygnału z pobudzanego miejsca zbierany jest również szum z całego obszaru, który obejmuje. Stosunek sygnału do szumu warunkuje w znacznym stopniu jakość uzyskanego obrazu. Im mniejszy rejon objęty cewką oraz większa jednorodność pola transmisji, tym większa rozdzielczość obrazu.

Konwencjonalne techniki wizualizacji opierają się przede wszystkim na różnicach właściwości fizycznych anatomicznych struktur ciała związanych np. z gęstością tkanki. Dodatkowo w swym działaniu wykorzystują one promieniowanie jonizujące ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) bądź promieniowanie rentgenowskie, które powodują napromieniowanie pacjenta oraz personelu. W przeciwieństwie do nich w rezonansie magnetycznym wykorzystuje się zróżnicowany skład chemiczny tkanek ciała, co czyni go metodą bardzo czułą, także w badaniach tkanek miękkich.

## 5. Literatura

- Figiel H, Hadauch J, Pasowicz M (2009) Obrazowanie Magnetyczno-Rezonansowe. Rozdział w podręczniku. Podstawy inżynierii biomedycznej, AGH, Kraków: 76-89.
- Hennel J (1997) Wstęp do teorii magnetycznego rezonansu jądrowego. Wydawnictwo Instytutu Fizyki Jądrowej PAN. Kraków: 54-67.
- Kaliszczak M (2001) Przydatność diagnostyki obrazowej w kryminalistyce, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, seria monografie nr 72: 25-144.
- Leszczyński S (1993) Staw kolanowy, Radiologia. PZWL, Warszawa:111.
- Morris R, Fillenz M (2003) Nauka o mózgu. Wprowadzenie dla młodzieży, Liverpool, British Neuroscience Association: 41-43.
- Pinel J P J (2007) The Research Methods of Biopsychology: Understanding What Biopsychologists Do. Pearson Education: 104-131.
- Pruszyński B (2008) Radiologia. Diagnostyka obrazowa Rtg, TK, USG, MR i medycyna nuklearna. PZWL:311-320.
- Schild H (1994) Zrozumieć rezonans magnetyczny (... to może być proste). Scheringówka: 48-49.
- Tadeusiewicz R (2008) Inżynieria Biomedyczna. Księga współczesnej wiedzy tajemnej w wersji przystępnej i przyjemnej. Wydawnictwo AGH: 31-35.
- Tadeusiewicz R, Augustyniak P (2009) Podstawy inżynierii biomedycznej, tom.1, Wydawnictwo AGH, Kraków: 410-433.
- Tadeusiewicz R, Śmiateński J (2011) Pozyskiwanie obrazów medycznych oraz ich przetwarzanie, analiza, automatyczne rozpoznawanie i diagnostyczna interpretacja. WSTN, Kraków: 77-87.
- Tylman D, Dziak A(1996) Traumatologia narządu ruchu t.1, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa: 126.

## **6. Wpływ pH oraz stężenia i rodzaju elektrolitu na stabilność wodnych dyspersji proszków farmaceutycznych**

Influence of pH and electrolyte concentration on stability of pharmaceutical powders aqueous dispersions

Kruszelnicki Mateusz, Chmiel Anna, Polowczyk Izabela

Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

Opiekun naukowy: dr inż. Izabela Polowczyk

Mateusz Kruszelnicki: mateusz.kruszelnicki@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: zawiesiny, współczynnik stabilności, potencjał dzeta, koagulacja.

### **Streszczenie**

Celem pracy było zbadanie wpływu stężenia i rodzaju elektrolitu oraz pH na stabilność zawiesin węglanu magnezu i tlenku magnezu. Zawiesiny te przygotowano w roztworach chlorku potasu, chlorku sodu i chlorku magnezu o różnych stężeniach. Przeprowadzone badania wykazały, że roztwory chlorku sodu oraz potasu nie wpływają znacząco na stabilność zawiesiny węglanu magnezu. Jedynie dla roztworu chlorku magnezu zaobserwowano wzrost stabilności dyspersji węglanu wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu. Natomiast zawiesina tlenku magnezu wykazywała największą stabilność jedynie w 0,02 M roztworze chlorku sodu oraz 2,0 M roztworze chlorku magnezu. Dla reszty stężeń stabilność dyspersji okazała się mniejsza w porównaniu z zawiesiną sporządzoną w wodzie destylowanej. Stwierdzono także, że największa stabilność badanych zawiesin osiągnięta jest w wąskim przedziale pH wynoszącym 10,5-11,1 dla węglanu oraz 10,9-11,2 dla tlenku.

### **1. Wstęp**

Leki w postaci zawiesiny są często stosowaną formą podawania substancji leczniczych w medycynie. Forma taka umożliwia łatwe dla użytkownika stosowanie związków charakteryzujących się słabą rozpuszczalnością, a także pozwala na zamaskowanie lub zmniejszenie odczuwalności jej (często) nieprzyjemnego smaku. Lek w takiej postaci cechuje się także dłuższą przydatnością do wykorzystania oraz czasem działania (Jachowicz 2008). Sprawia to, że stabilność zawiesin proszków farmaceutycznych jest jednym z najważniejszych ich parametrów.

Powierzchnia rozproszonych w cieczy cząstek stałych obdarzona jest zwykle pewnym ładunkiem elektrycznym (Wilk 2007). Występowanie tego ładunku pociąga za sobą powstanie tzw. podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstki ciała stałego, którą dzieli się na dwa obszary. Pierwszy z nich stanowi warstwa jonów przeciwnego ładunku zaadsorbowana nieruchomo na jego powierzchni. Drugi obszar tworzą jony pochodzące z roztworu, które przyciągane są przez cząstkę ciała stałego. Na skutek ruchu cieplnego tworzą one rozmytą chmurę wokół cząstki i rozciągającą się w głąb roztworu (Sonntag 1982). Z tego względu obszar ten nazywany jest także warstwą dyfuzyjną.

Trwałość zawiesiny zależy od szeregu różnych oddziaływań pomiędzy rozproszonymi cząstkami. Zagadnienie to zostało wyjaśnione poprzez teorię Derjagina-Landaua-Verweya-Overbeeka (DLVO), która zakłada, że całkowita energia oddziaływań pomiędzy cząstkami substancji rozproszonej jest sumą oddziaływań przyciągających van der Waalsa oraz odpychających, wynikających z elektrostatycznego dopychania podwójnych warstw elektrycznych (Colic i in. 1997). Największy wpływ na zasięg oddziaływań odpychających pomiędzy cząstkami ma grubość wspomnianej warstwy dyfuzyjnej. Dla cząstek o jednakowym ładunku wielkości te najczęściej się pokrywają (Wilk 2007). Warstwa o większej grubości powoduje większe odpychanie cząstek, co utrudnia ich koagulację (łączenie się w większe agregaty) i sprawia, że zawiesina jest bardziej stabilna (Błażejewski 2015). Grubość warstwy dyfuzyjnej opisywana jest parametrem nazywanym długością Debye'a, którego istotnym elementem składowym i zarazem decydującym o stabilności zawiesiny jest siła jonowa roztworu (Sonntag 1982).

Siła jonowa roztworu definiowana jest jako połowa sumy iloczynów stężeń poszczególnych jonów i kwadratu ich ładunku. Znaczne zmiany sił odpychania zachodzą wraz ze zmianą siły jonowej

roztworu, wynikającej ze zmiany stężenia w zakresie od  $10^{-5}$  do 1 M (Błażejowski 2015). Na skutek zwiększenia stężenia soli (a więc i siły jonowej) grubość warstwy dyfuzyjnej maleje, co skutkuje przyciąganiem się zawieszonych cząstek stałych w konsekwencji prowadząc do koagulacji. Powstające zespoły cząstek sedimentują szybciej, w wyniku czego następuje destabilizacja zawiesiny (Drzymała 2009). Także ładunek jonu ma tutaj istotne znaczenie. Im jest on większy, tym zmniejszenie się grubości warstwy jest większe (Wilk 2007). W przypadku ujemnie naładowanych cząstek ciała stałego, koagulacja zawiesiny nastąpi przy zdecydowanie mniejszym stężeniu kationów wielowartościowych niż jednowartościowych (Drzymała 2009). Badania prowadzone przez Franza Hofmeistera wykazały, że działanie koagulacyjne jonu nie zależy jedynie od jego ładunku (Okur i in. 2017). Pozwoliło to na uszeregowanie jonów pod względem ich rosnącej zdolności koagulacyjnej. Dla kationów szereg ten przedstawia się następująco:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^{+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$ .

Struktura podwójnej warstwy elektrycznej zależy od ładunku powierzchniowego ciała stałego zdyspergowanego w roztworze, który zależy także od pH tego roztworu. Jony  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  i  $\text{OH}^{-}$  przyjmują często rolę jonów wtórnie potencjałotwórczych dla wielu substancji, których powierzchnia nie reaguje z wodą, m.in. tlenków metali. Przez co wpływają one na ładunek powierzchniowy ciała stałego (Drzymała 2009). Jonami potencjałotwórczymi nazywa się jony wprowadzone do roztworu, które wchodzi w skład substancji zdyspergowanej. Nadmiar jednego rodzaju jonów w roztworze powoduje wzrost ładunku w elektrycznej warstwie podwójnej (Drzymała 2009).

Analizę stabilności zawiesin prowadzi się poprzez określenie, jaki wpływ wywierają na nią zmiany czynników decydujących o właściwościach elektrycznych tych układów. Takimi czynnikami są m.in. pH, obecność jonów potencjałotwórczych, hydrolizujących jonów, wytrącających się ciał stałych, polimerów oraz surfaktantów (Drzymała 2009). Pozwala to na znalezienie najbardziej optymalnych parametrów układu dyspersyjnego, które zapewnią jego długotrwałość.

Celem niniejszej pracy była analiza wpływu pH oraz rodzaju i stężenia soli na stabilność zawiesin węglanu i tlenku magnezu, aby określić zakresy parametrów, w których zawiesiny te są stabilne.

## **2. Materiał i metody**

Proszkami farmaceutycznymi wybranymi do badań były: węglan magnezu oraz tlenek magnezu (Galfarm). Oba te związki są białymi, sypkimi ciałami stałymi, charakteryzującymi się słabą rozpuszczalnością w wodzie. Węglan magnezu stosowany jest w przemyśle farmaceutycznym głównie jako substancja zobojętniająca kwas żołądkowy. Podobnie tlenek magnezu, który wykorzystywany jest w leczeniu nadkwasoty i wrzodów żołądka. Stanowi on także składnik suplementów diety, mających na celu uzupełnianie niedoborów magnezu w organizmie (Janicki i in. 2003).

Stabilność zawiesiny określano na podstawie wartości współczynnika TSI (Turbiscan Stability Index), będącego unikatowym wskaźnikiem dla urządzenia TurbiscanLAB (Formulation). Aparat ten oświetlając badaną próbkę światłem o długości fali 880 nm dokonuje pomiarów intensywności światła wstecznie odbitego oraz przechodzącego przez próbkę w funkcji jej wysokości. Na podstawie danych uzyskanych pomiędzy kolejnymi skanami, program komputerowy współpracujący z urządzeniem oblicza wartość współczynnika TSI poprzez porównanie wszystkich skanów danego pomiaru do pierwszego na wybranej wysokości i podzielenie ich przez całkowitą wysokość próbki. Współczynnik TSI pozwala na szybkie porównanie stabilności różnych próbek między sobą. Im większa jego wartość, tym próbka bardziej niestabilna (Instrukcja TurbiscanLAB 2013).

Zawiesiny węglanu magnezu ( $\text{MgCO}_3$ ) i tlenku magnezu ( $\text{MgO}$ ) do pomiaru w aparacie Turbiscan sporządzano w specjalnych szklanych celkach z zakrętką. Do celki wprowadzano 0,20 g badanego materiału i dodawano 20  $\text{cm}^3$  roztworu soli. W tym cel przygotowano roztwory chlorku potasu (KCl), chlorku sodu (NaCl) i chlorku magnezu ( $\text{MgCl}_2$ ) o stężeniach 0,002; 0,02; 0,2 i 2,0 M w wodzie destylowanej. Sole te wybrano, aby określić wpływ różnych kationów na stabilność badanych dyspersji. W taki sam sposób przygotowano dyspersje w wodzie destylowanej. Następnie celkę zakręcano, mieszano ręcznie zawartość i bezzwłocznie wprowadzano do komory pomiarowej aparatu. Skan każdej próbki odbywał się co 30 sekund a cały pomiar trwał 30 minut.

Stabilność zawiesiny  $\text{MgCO}_3$  i  $\text{MgO}$  przy zmiennym pH roztworu badana była w podobny sposób. Jako elektrolitu użyto roztworu chlorku sodu o stężeniu 0,02 M. Wartość pH dyspersji nastawiono w przedziale 7-12 dla węglanu magnezu i 10-12 dla tlenku magnezu, za pomocą roztworów kwasu solnego i wodorotlenku sodu.

Wyznaczono także położenie punktu izoelektrycznego badanych proszków farmaceutycznych za pomocą pomiaru ich potencjału dzeta w roztworze. Punkt izoelektryczny jest to wartość pH, w której potencjał dzeta cząstek ciała stałego przyjmuje wartość zero. Jest to jeden z najważniejszych parametrów m.in. w procesie sedymentacji zawiesin. Im bliższa zeru wartość potencjału, tym mniej stabilny układ (Kosmulski 2001). Zawiesinę po pomiarze stabilności (w zależności od pH) poddawano mieszaniu na mieszkadle magnetycznym ( $500 \text{ obr min}^{-1}$ ). Następnie pobierano z niej próbkę o objętości  $2 \text{ cm}^3$ , którą następnie wprowadzano do celki pomiarowej analizatora Zetasizer 2000 (Malvern Instruments). Aparat wykonywał pięć kolejnych pomiarów, z których wyliczał średnią wartość potencjału dzeta oraz odchylenie standardowe otrzymanych wartości. Z otrzymanych wartości tworzono wykres w układzie potencjał dzeta od pH. Położenie punktu izoelektrycznego określono jako wartość pH, w której prosta łącząca dwa punkty leżące najbliżej siebie i znajdujące się po przeciwnej stronie osi odciętych przecina tę oś.

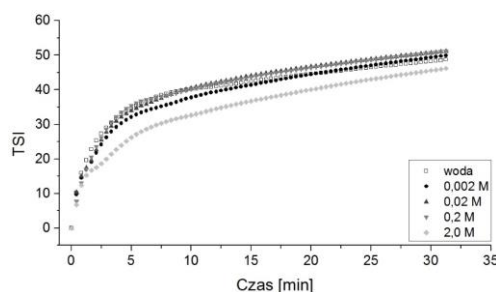
### 3. Wyniki

#### 3.1 Wpływ stężenia i rodzaju elektrolitu

##### 3.1.1 Chlorek potasu (KCl)

Zawiesiny węglanu magnezu sporządzone w roztworach chlorku potasu o różnych stężeniach charakteryzują się podobną stabilnością (Rys. 1.). Stężenie KCl nie wpłynęło znacząco na stabilność układu w porównaniu do stabilności osiąganą w wodzie destylowanej. Jedynie dla największego użytego stężenia (2M) uzyskane w czasie wartości TSI były o kilka jednostek mniejsze od tych otrzymanych dla pozostałych stężeń. Jest to dobrze widoczne na podstawie porównania wartości współczynnika po 30 minutach (Tab. 1).

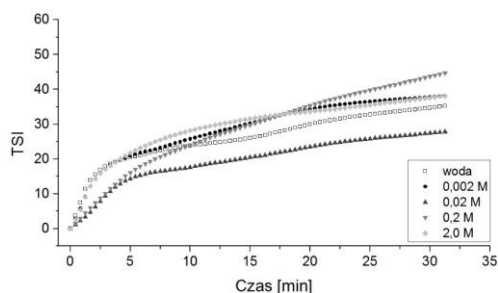
Stężenie chlorku potasu miało znacznie większy wpływ na stabilność zawiesiny tlenku magnezu. Dla stężeń 0,002 i 2,0 M początkowo zmiana wartości TSI zachodziła prawie identycznie, jak w przypadku zawiesiny sporządzonej w wodzie destylowanej. Dopiero po ok. 5 minucie następował wzrost jego wartości, osiągając ostatecznie wartość o ok. 2 jednostki większą od tej osiąganą w wodzie (Tab. 1.). Największą stabilnością odznaczała się zawiesina sporządzona w 0,02 M roztworze KCl, dla której TSI osiągało najmniejsze wartości w czasie, po 30 minutach osiągając wartość 27,8, gdzie dla porównania w wodzie było to 35,2 i więcej w pozostałych roztworach.



**Rys. 1.** Wykres zależności wartości TSI od czasu dla zawiesiny  $\text{MgCO}_3$  w wodzie i roztworach KCl o różnych stężeniach

Stężenie chlorku sodu nie wpłynęło znacząco na stabilność zawiesin węglanu magnezu (Rys. 4.). W przypadku roztworów o stężeniach 0,002 i 2,0 M, przebieg zmian TSI w czasie wygląda identycznie, jak w przypadku dyspersji w wodzie. Dla pozostałych stężeń początkowo obserwuje się mniejsze wartości współczynnika, lecz po ok. 30 minutach osiągają one podobny poziom, jak dla reszty badanych próbek (Tab. 2.).





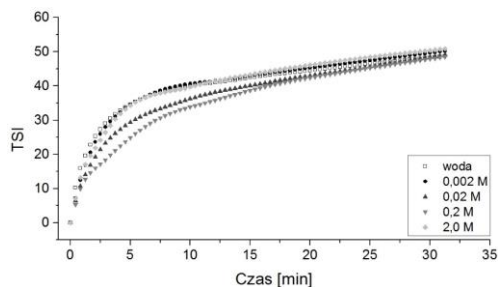
**Rys. 2.** Wykres zależności wartości TSI od czasu dla zawiesiny MgO w wodzie i roztworach KCl o różnych stężeniach.

**Tab. 1.** Wartości TSI dla zawiesin  $\text{MgCO}_3$  oraz MgO w wodzie i roztworach KCl o różnych stężeniach po 30 minutach.

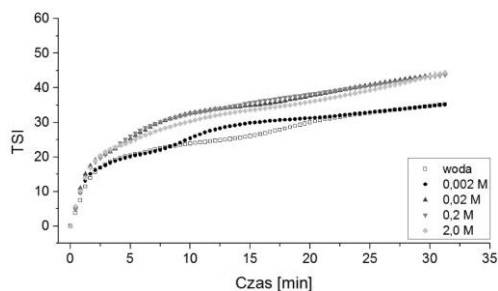
| Stężenie KCl | TSI ( $\text{MgCO}_3$ ) | TSI (MgO) |
|--------------|-------------------------|-----------|
| woda         | 48,7                    | 35,2      |
| 0,002 M      | 49,8                    | 38,2      |
| 0,02 M       | 51,2                    | 44,7      |
| 0,2 M        | 51,2                    | 27,8      |
| 2,0 M        | 46,1                    | 38,0      |

### 3.1.2 Chlorek sodu (NaCl)

Zawiesiny tlenku magnezu w roztworach chlorku sodu okazały się mniej stabilne w porównaniu do zawiesin sporządzanych w wodzie (Rys. 5.). Dla najniższego stężenia NaCl przebieg zmian TSI w czasie niemalże pokrywa się z wartościami uzyskanymi dla wody, z niewielkim wzrostem między 10 a 20 minutą. W przypadku próbek o większych stężeniach, otrzymane wartości TSI okazały się o kilka (8-10) jednostek większe, jednocześnie zachowując podobny do siebie przebieg zmian w czasie.



**Rys. 3.** Wykres zależności wartości TSI od czasu dla zawiesiny  $\text{MgCO}_3$  w wodzie i roztworach NaCl o różnych stężeniach.



**Rys. 4.** Wykres zależności wartości TSI od czasu dla zawiesiny MgO w wodzie i roztworach NaCl o różnych stężeniach.

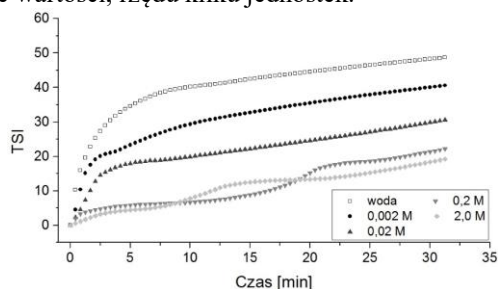
**Tab. 2.** Tabela wartości TSI dla zawiesin  $\text{MgCO}_3$  oraz  $\text{MgO}$  w wodzie i roztworach  $\text{NaCl}$  o różnych stężeniach po 30 minutach.

| Stężenie $\text{NaCl}$ | TSI ( $\text{MgCO}_3$ ) | TSI ( $\text{MgO}$ ) |
|------------------------|-------------------------|----------------------|
| woda                   | 48,7                    | 35,2                 |
| 0,002 M                | 50,1                    | 35,1                 |
| 0,02 M                 | 49,0                    | 44,1                 |
| 0,2 M                  | 48,5                    | 43,6                 |
| 2,0 M                  | 50,8                    | 44,2                 |

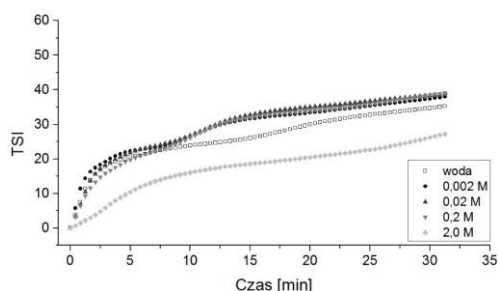
### 3.1.3 Chlorek magnezu ( $\text{MgCl}_2$ )

Wpływ chlorku magnezu na stabilność zawiesiny węglanu magnezu okazał się znacznie większy niż innych badanych elektrolitów (Rys 5.). Wraz ze wzrostem stężenia elektrolitu obserwuje się znaczny wzrost stabilności zawiesiny w porównaniu z dyspersją sporządzoną w wodzie. Każde kolejne zastosowane większe stężenie  $\text{MgCl}_2$  powodowało spadek wartości TSI o ok. 8-10. Natomiast zawiesina w 2,0 M roztworze charakteryzowała się podobną stabilnością, jak ta przygotowana w 0,2 M roztworze chlorku magnezu.

Wpływ chlorku magnezu na stabilność zawiesiny jest znacznie mniejszy w przypadku  $\text{MgO}$ . Jedynie dla największego stężenia soli obserwuje się wzrost jej stabilności. Dla reszty stężeń TSI osiąga nieznacznie większe wartości, rzędu kilku jednostek.



**Rys. 5.** Wykres zależności wartości TSI od czasu dla zawiesiny  $\text{MgCO}_3$  w wodzie i roztworach  $\text{MgCl}_2$  o różnych stężeniach.



**Rys. 6.** Wykres zależności wartości TSI od czasu dla zawiesiny  $\text{MgO}$  w wodzie i roztworach  $\text{MgCl}_2$  o różnych stężeniach

**Tab. 3.** Tabela wartości TSI dla zawiesin  $\text{MgCO}_3$  oraz  $\text{MgO}$  w wodzie i roztworach  $\text{MgCl}_2$  o różnych stężeniach po 30 minutach

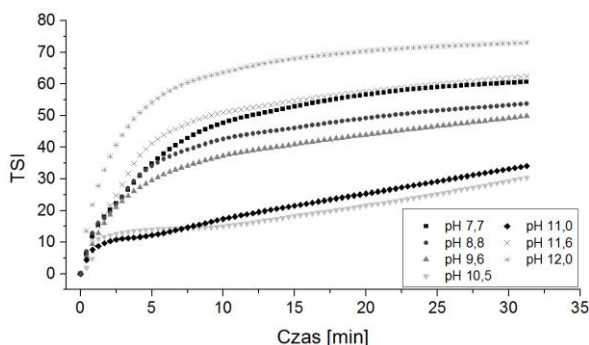
| Stężenie $\text{MgCl}_2$ | TSI ( $\text{MgCO}_3$ ) | TSI ( $\text{MgO}$ ) |
|--------------------------|-------------------------|----------------------|
| woda                     | 48,7                    | 35,2                 |
| 0,002 M                  | 40,5                    | 37,9                 |
| 0,02 M                   | 30,4                    | 38,8                 |
| 0,2 M                    | 22,1                    | 39,1                 |
| 2,0 M                    | 19,1                    | 27,2                 |

### 3.1.4 Wpływ pH

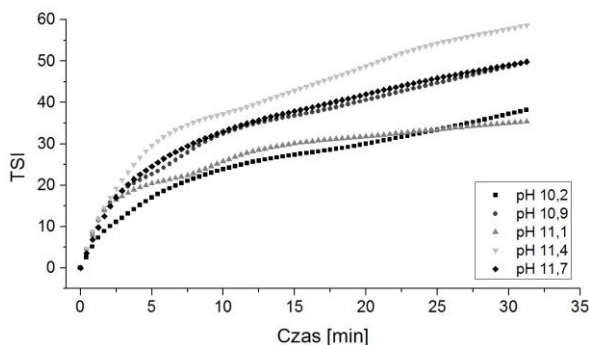
Stabilność zawiesiny węglanu magnezu zbadano w zakresie pH 7,7-12,0 (Rys. 7). Wykazała ona największą stabilność przy pH równym 10,5 (TSI 30,4) oraz 11,1 (TSI 34,2). W miarę zmniejszania bądź zwiększania pH dyspersji poza wspomniane wartości następował znaczący wzrost wartości TSI o 20-30 jednostek w zależności od kierunku zmiany pH (Rys. 9). Stabilność zawiesiny tlenku magnezu badano w zakresie pH 10,2-11,7 (Rys. 8.). Nie udało się ustalić bardziej zasadowego odczynu zawiesiny ze względu na to, że w pH powyżej 11 wytrącał się wodorotlenek magnezu (Prédali i Cases 1973), który narzucał określoną wartość pH. Nie było także możliwe ustalenie pH niższego niż 10, gdyż niezależnie od dodanej ilości kwasu solnego, wartość pH ustalała się w pobliżu wspomnianej wartości.

W przypadku zawiesiny tlenku magnezu największą stabilność osiągnięto dla pH 10,2 (TSI 38,2) oraz 11,1 (TSI 35,4) (Rys. 10). Dyspersje o innych pH charakteryzowały się znacznie większymi wartościami TSI, o ok. 15 jednostek dla pH 10,9 i 11,7 oraz ok. 20 jednostek dla pH 11,4. Ze względu na to, że ustalenie najniższego badanego pH w zawieszynie było trudne, można stwierdzić, że zakres pH, w którym zawiesina MgO jest najbardziej stabilna zawierał się pomiędzy 10,9-11,2 (Rys. 10).

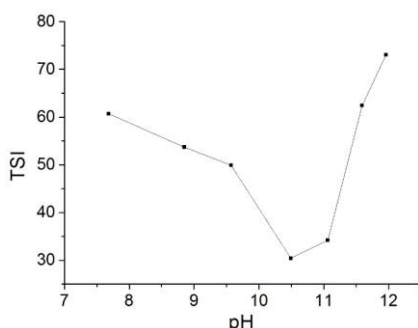
Zmierzone naturalne pH zawiesiny węglanu magnezu w 0,02 M roztworze NaCl wynosi ok. 10,0, natomiast tlenku magnezu 10,8. Wartości te są zbliżone do wyznaczonego  $pH_{iep}$  dla tych materiałów. (Tab. 4.). Wartość  $pH_{iep}$  dla węglanu magnezu różni się znacznie od zakresu, w jaki podaje dla niego dostępna literatura (Kosmulski 2001). Porównanie tych wyników z zakresami pH największej stabilności, pozwala stwierdzić, że badane zawiesiny wykazują największą stabilność w roztworze o pH bliskim ich naturalnej wartości oraz  $pH_{iep}$ , co może wyjaśniać osiągnięte minima w zależności TSI od pH.



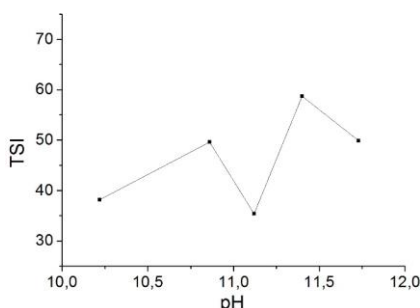
**Rys. 7.** Wykres zależności wartości TSI od czasu i pH dla zawiesin  $MgCO_3$  w 0,02 M roztworze NaCl.



**Rys. 8.** Wykres zależności wartości TSI od czasu i pH dla zawiesin MgO w 0,02 M roztworze NaCl.



**Rys. 9.** Wykres zależności wartości TSI od pH dla zawiesin  $\text{MgCO}_3$  w 0,02 M roztworze NaCl po 30 minutach.



**Rys. 10.** Wykres zależności wartości TSI od pH dla zawiesin MgO w 0,02 M roztworze NaCl po 30 minutach.

**Tab. 4.** Położenie punktu izoelektrycznego badanych substancji.

| Badany układ    | Wartość $\text{pH}_{\text{iep}}$ |                                  |
|-----------------|----------------------------------|----------------------------------|
|                 | Wyznaczona                       | Literaturowa<br>(Kosmulski 2001) |
| $\text{MgCO}_3$ | 11,0                             | 6,8-8,7                          |
| MgO             | 11,3                             | 9,8-12                           |

#### 4. Dyskusja i wnioski

Stabilność zawiesin węglanu magnezu sporządzonych w roztworach chlorku sodu oraz chlorku potasu nie różniła się znacznie od stabilności osiąganey w wodzie destylowanej. W zależności od zastosowanego stężenia, zmiana ta była dodatnia bądź ujemna, lecz nie zaobserwowano konkretnej prawidłowości decydującej o efekcie, jaki stężenie elektrolitu wywierało na stabilność zawiesiny. Wyniki te pozwalają wnioskować, że stężenie roztworu soli (w zakresie 0,002-2,0 M) nie będącej źródłem dodatkowych jonów magnezu(II), nie wywiera znaczącego wpływu na stabilność dyspersji węglanu magnezu. Jedynie zawiesiny węglanu w roztworach chlorku magnezu cechowały się większą stabilnością, która rosła wraz ze wzrostem stężenia soli. W tym przypadku stabilizujące działanie wspólnego jonu okazało się silniejsze, niż jego zdolność do działania koagulacyjnego, którą należałoby zakładać zgodnie z teorią (Drzymała 2009).

Zawiesiny tlenku magnezu wykazywały mniejszą stabilność w badanych roztworach chlorku sodu oraz chlorku potasu, w porównaniu z trwałością dyspersji w wodzie destylowanej. Jedynie dla 0,002 M roztworu KCl oraz 2,0 M roztworu NaCl osiągnięto poprawę stabilności na poziomie ok. 8 jednostek współczynnika TSI. W przypadku zawiesiny tlenku, wpływ wspólnego jonu pochodzącego z chlorku magnezu, spowodował nieznaczne zmniejszenie stabilności zawiesiny.

Jednak podobnie jak w przypadku NaCl, dla stężenia  $\text{MgCl}_2$  wynoszącego 2,0 M osiągnięto poprawę stabilności na podobnym poziomie.

Stwierdzono także, że największa stabilność dyspersji węglanu oraz tlenku magnezu w 0,02 M roztworze NaCl osiągana jest w bardzo wąskim zakresie pH. Dla węglanu zakres ten wyniósł 10,5-11,1, dla tlenku natomiast 10,9-11,2. Zakresy te leżą blisko wartości pH osiąganey naturalnie przez badane zawiesiny (10,0 dla  $\text{MgCO}_3$  i 10,8 dla  $\text{MgO}$ ), a także ich  $\text{pH}_{\text{iep}}$ .

Podsumowując, otrzymane wyniki wskazują, że największą stabilność zawiesiny węglanu bądź tlenku magnezu uzyskuje się w roztworze soli zawierającej w swoim składzie jon  $\text{Mg}^{2+}$ . Dodatkowo wartość pH, przy której dyspersja cechuje się największą trwałością ustala się naturalnie, po wprowadzeniu ciała stałego do roztworu.

## 5. Literatura

- Błażejowski R (2015) Sedymentacja cząstek ciała stałego, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 69-85, 132.
- Colic M, Franks GV, Fisher ML i in. (1997) Effect of Counterion Size on Short Range Repulsive Forces at High Ionic Strengths, *Langmuir* 13, 3129-3135.
- Drzymała J (2009) Podstawy mineralurgii, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 269-273, 392-439.
- Drzymała J, Lekki J, Szczypa J (1978) Zerowy ładunek powierzchniowy tlenków i wodorotlenków metali, *Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej*, Numer 40, *Studia i Materiały* 16.
- Instrukcja TurbiscanLab (2013) Instrukcja użytkowania urządzenia oraz programu TurbiSoft 2.0.0.33, Formulation SA, L'Union, Francja.
- Jachowicz R (2008) Receptura apteczna, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 177-179.
- Janicki S, Fiebig A, Sznitowska M (2003) Farmacja stosowana. Podręcznik dla studentów farmacji, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 98-110.
- Kosmulski M (2001) Chemical properties of material surfaces, Marcel Dekker Inc., 65-77, 81-82.
- Okur HI, Hladílkova J, Rembert KB i in. (2017) Beyond the Hofmeister Series: Ion-Specific Effects on Proteins and Their Biological Functions, *J. Phys. Chem. B*, 121, 1997-2014.
- Prédali, JJ, Cases JM (1973) Zeta potential of magnesian carbonates, *Journal of Colloid and Interface Science* 45, 449-458.
- Sonntag H. (1982) Koloidy, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 22, 74-93, 110-114.
- Wilk KA (2007) Trwałość układów dyspersyjnych, [w:] *Chemia fizyczna. Podstawy fenomenologiczne* (red. L. Komorowski, J. Lipiński), Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 283-289.

## **7. Wpływ obróbki chemicznej łupka miedzionośnego na jego właściwości fizykochemiczne**

Influence of copper-bearing shale chemical treatment on its physicochemical properties

Kruszelnicki Mateusz<sup>(1)</sup>, Polowczyk Izabela<sup>(1)</sup>, Kowalczuk Przemysław B.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Zakład Inżynierii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

<sup>(2)</sup> Department of Geoscience and Petroleum, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

Opiekun naukowy: dr inż. Izabela Polowczyk, dr hab. inż. Przemysław B. Kowalczuk

Mateusz Kruszelnicki: mateusz.kruszelnicki@pwr.edu.pl

Słowa kluczowe: ługowanie, ruda miedzi, potencjał dzeta.

### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono wyniki badań nad wpływem obróbki chemicznej łupka miedzionośnego kwasem siarkowym na jego właściwości fizykochemiczne. Celem przeprowadzonych badań było określenie jak proces ten wpłynie na skład łupka, rozkład wielkości ziaren, strukturę i wielkość rozwinięcia powierzchni oraz właściwości powierzchniowe takie jak potencjał dzeta i punkt zerowego ładunku. Otrzymane wyniki wskazują, że modyfikacja chemiczna prowadzi do wzrostu zawartości miedzi w łupku, przy jednoczesnym usunięciu z niego składników węglanowych. Obserwuje się także zmniejszenie rozmiaru ziaren łupka oraz wzrost rozwinięcia ich powierzchni. Stwierdzono także, że wyniku działania kwasu na badany materiał nie następują znaczne zmiany we właściwościach elektrycznych powierzchni łupka.

### **1. Wstęp**

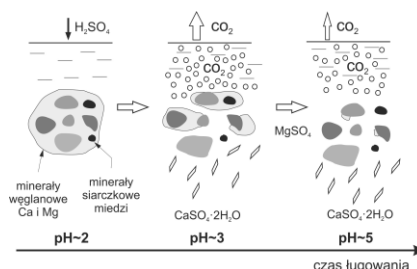
Łupek miedzionośny jest jedną z trzech odmian rudy miedzi wydobywanej na terenie Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (Kłapciński i Peryt 2007). Spośród występujących tam jeszcze odmian węglanowej i piaskowcowej, łupek charakteryzuje się największą zawartością miedzi oraz innych cennych metali, takich jak ołów, cynk i srebro, co czyni go najcenniejszym typem rudy (Kijewski i Jarosz 2007). Także z tego względu stał się on przedmiotem wielu prac dotyczących jego wzbogacania (Konieczny i in. 2013), ługowania (Chmielewski 2015; Kowalczuk i Chmielewski 2016) a także właściwości fizykochemicznych takich jak punkt zerowego ładunku (Trochanowska i Kowalczuk 2014), czy potencjał dzeta (Peng i Drzymała 2014).

Proces wzbogacania frakcji łupkowej rudy miedzi ze względu na jej złożony skład oraz budowę (Piestrzyński i Pieczonka 2012; Drzymała i in. 2013) stanowi w dalszym ciągu wyzwanie dla technologów. Jednym z opracowanych w latach 90. ubiegłego wieku kierunków rozwoju, jest połączenie obróbki chemicznej łupkowej rudy miedzi kwasem siarkowym ze stosowanymi obecnie metodami wzbogacania (Łuszczkiewicz i Chmielewski 2006). W wyniku działania kwasu siarkowego następuje roztworzenie zawartych w rudzie miedzi związków węglanowych (Rys. 1.). Produktem zachodzących reakcji są: gazowy ditlenek węgla, rozpuszczalny w wodzie siarczan magnezu oraz nierozpuszczalny dwuwodny siarczan wapnia. Proces ten został dokładnie opisany w pracy Łuszczkiewicza i Chmielewskiego (2006).

Usunięcie minerałów węglanowych skutkuje uwolnieniem cennych związków miedzi, które mogą łatwiej przedostać się do koncentratu w procesie flotacji, będącym jednym z etapów procesu wzbogacania. Maksymalną ilość kwasu niezbędną do całkowitego rozkładu węglanów zawartych w łupku określa się jako  $Z_{max}$ . Jak podają Łuszczkiewicz i Chmielewski (2006) optymalny stopień rozkładu węglanów wynosi 70-80%.

Podstawy procesu obróbki chemicznej łupka miedzionośnego stworzono głównie w oparciu o analizy w warunkach o charakterze technologicznym, z pominięciem badań o charakterze podstawowym. Dlatego też celem przedstawionych tu badań było określenie jak obróbka chemiczna

łupka kwasem siarkowym wpłynie na jego właściwości fizykochemiczne, co być może pozwoli na bardziej szczegółowe poznanie charakteru tego procesu i jego wpływu na proces wzbogacania tej frakcji rudy miedzi.



**Rys. 1.** Schematyczny przebieg procesu chemicznego rozkładu węglanów w rudzie łupkowej wg Łuszczkiewicza i Chmielewskiego (2006).

## 2. Materiały i metody

### 2.1 Materiał

Materiałem wykorzystanym w badaniach był łupek miedzionośny pochodzący ze złóż Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Został on pozyskany z KGHM Polska Miedź S.A. z Oddziału Zakłady Górnicze Polkowice-Sieroszowice. Zgodnie z klasyfikacją łupków zaproponowaną przez Drzymałę i in. (2017), ze względu na skład, łupek ten można zaliczyć do grupy łupków ilasto-dolomitycznych wysokowęglowych i wysokomiedziowych. Łupek o podobnym składzie jest także opisany w pracy Rahfelda i in. (2018), pod symbolem P-KS-2. Jego skład przedstawia się następująco: kwarc (19), krzemiany warstwowe (27), minerały węglanowe (38) oraz minerały miedzi (8).

Pozyskany łupek miedzionośny poddano przesiewaniu celem wydzielenia frakcji 100-200  $\mu\text{m}$  oraz -40  $\mu\text{m}$ , które następnie wykorzystano w badaniach. W tym celu użyto wytrząsarki wibracyjnej Haver EML 200 digital T (Haver & Boecker) z zestawem sit 200, 100 oraz 40  $\mu\text{m}$ . Przesiewanie prowadzono przez 30 minut przy amplitudzie 3 mm. Wydzieloną frakcję 100-200  $\mu\text{m}$  poddano dodatkowo przesiewaniu na mokro, celem usunięcia pozostałego na ziarnach materiału drobnocząstkowego. Frakcja 100-200  $\mu\text{m}$  wykorzystano w badaniach określenia  $Z_{\text{max}}$  oraz kinetyki obróbki chemicznej, natomiast badania pomiaru potencjału dzeta oraz punktu zerowego ładunku przeprowadzono na frakcji -40  $\mu\text{m}$  (ziarna od rozmiarach 100-200  $\mu\text{m}$ , były do tego celu zbyt duże i tworzona przez nie zawiesina ulegała szybkiej sedymentacji).

### 2.2 Obróbka chemiczna

Maksymalne zapotrzebowanie kwasu siarkowego na 100% rozkład węglanów zawartych w łupku ( $Z_{\text{max}}$ ) określono poprzez porównanie ilości kwasu zawartej w roztworze przed i po obróbce. Ze względu na możliwą obecność w roztworze jonów innych metali (np.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ); wykorzystano metodę polegającą na wstępnym maskowaniu tych jonów przy pomocy soli dwusodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego ( $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ) i ustaleniu punktu równoważnikowego metodą miareczkowania potencjometrycznego. Metoda ta została opisana dokładnie przez Chmielewskiego i in. (1974).

Przygotowano roztwór kwasu siarkowego o stężeniu 1 M, którego miano nastawiono alkacymetrycznie na mianowany roztwór wodorotlenku sodu w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Do kolby stożkowej o pojemności 100  $\text{cm}^3$  zawierającej próbkę łupka (100-200  $\mu\text{m}$ ) o masie 5,000 g wprowadzono 50,0  $\text{cm}^3$  przygotowanego roztworu kwasu siarkowego. Kolbę wytrząsano przez 60 minut na wytrząsarce laboratoryjnej w temperaturze 21°C przy 160 obr  $\text{min}^{-1}$ . Po tym czasie pobierano próbkę roztworu, w której oznaczano stężenie kwasu wcześniej wspomnianą metodą.

Kinetykę obróbki chemicznej łupka miedzionośnego prowadzono w zlewce o pojemności 25  $\text{cm}^3$ . Do zlewki wprowadzono 18,0  $\text{cm}^3$  wody destylowanej oraz 2,0  $\text{cm}^3$  przygotowanego roztworu

kwasy siarkowego o stężeniu 2,80 M (co odpowiada 75%  $Z_{\max}$  dla frakcji 100-200  $\mu\text{m}$ ). Tak przygotowany roztwór umieszczono na mieszadło magnetycznym (500 obr  $\text{min}^{-1}$ ) i wprowadzono do niej elektrodę do pomiaru pH. Po ustabilizowaniu się wartości pH, do roztworu wprowadzono 2,000 g łupka. Następnie odczytywano wartość pH zawiesiny w czasie.

Badano również ubytek masy w procesie obróbki chemicznej. W tym celu do kolby stożkowej o pojemności 25  $\text{cm}^3$  zawierającej 1,000 g łupka (100-200  $\mu\text{m}$ ) wprowadzano 9,0  $\text{cm}^3$  wody i 1,0  $\text{cm}^3$  kwasu siarkowego. Kolbę wytrząsano przez 60 minut na wytrząsarce laboratoryjnej w temperaturze 21°C przy 160 obr  $\text{min}^{-1}$ . Następnie łupek przemycano wielokrotnie wodą, celem usunięcia wytrąconego siarczanu wapnia i kolejno przeniesiono go na szalkę o znanej masie. Następnie łupek suszono przez 48 h w temperaturze 50 °C. Po tym czasie szalkę ważono i na podstawie różnicy masy, obliczano masę łupka po obróbce.

### 2.3 Rozkład wielkości ziaren

Analizę rozkładu wielkości ziaren łupka miedzionośnego wykonano za pomocą analizatora wielkości cząstek Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd., UK) z przystawką dyspergującą Hydro 2000MU. Do zlewki z wodą destylowaną, w której zanurzona jest głowica urządzenia (wyposażona w mieszadło), wprowadza się badany materiał tak, aby mętność powstałej zawiesiny nie przekroczyła 10%. Łupek przed obróbką wprowadzano w postaci sypkiej, natomiast łupek po modyfikacji w postaci zawiesiny w roztworze po obróbce. Wyznaczono rozkłady wielkości średnic cząstek w zawieszynie oraz wyliczono wartości charakteryzujące populację cząstek: pierwszy ( $d_{10}$ ) i dziewiąty ( $d_{90}$ ) decyl oraz medianę rozmiaru ( $d_{50}$ ), które odpowiadają średnicy której nie przekracza odpowiednio 10, 50 i 90% populacji.

### 2.4 Analiza zawartości miedzi w łupku obróbki roztworze po ługowaniu

Zawartość miedzi i innych metali w nadawie i fazie stałej po obróbce chemicznej określono za pomocą fluorescencji rentgenowskiej (XFR). Określenie zawartości jonów miedzi(II) w roztworze po ługowaniu wykonano z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-Vis metodą kuprizonową. Dokładny opis metody znajduje się w pracy Minczewskiego i Marczenki (2017). Roztwór po obróbce przesączono, a następnie pobierano z niego próbkę do oznaczenia zawartości miedzi. Do pomiaru absorbancji wykorzystano spektrofotometr Evolution 201 UV-Vis (Thermo Scientific).

### 2.5 Punkt zerowego ładunku i potencjał dzeta

Punkt zerowego ładunku łupka miedzionośnego ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) określono za pomocą metody dodawania ciała stałego (łupka do wody o określonej wartości pH) (Balistrieri i Murray 1981). Do sześciu naczyń o pojemności 50  $\text{cm}^3$  wprowadzono 25,0  $\text{cm}^3$  wody dejonizowanej. Początkową wartość pH ( $\text{pH}_0$ ) w każdym naczyniu ustalono za pomocą roztworów NaOH oraz HCl. Do tak przygotowanych roztworów wprowadzono 1,000 g łupka miedzionośnego, umieszczając następnie próbki na mieszadło magnetyczne nastawionym na 500 obr  $\text{min}^{-1}$ . Po 48 godzinach zmierzono pH zawiesin w stanie równowagi ( $\text{pH}_e$ ). Z otrzymanych danych wykreślono zależność  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_0)$ , gdzie  $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_0 - \text{pH}_e)$ . Wartość pH, w której otrzymana krzywa przecięła oś odciętych odczytano jako  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ .

Do pomiarów potencjału dzeta przygotowano zawiesiny 0,010 g łupka miedzionośnego w 25,0  $\text{cm}^3$  wody dejonizowanej. Przygotowane próbki umieszczono na mieszadło magnetyczne (500 obr  $\text{min}^{-1}$ ), a następnie w każdej z nich, za pomocą roztworów NaOH i HCl, nastawiono wartość pH w zakresie 2-12. Następnie pobierano próbki zawiesiny o objętości 2  $\text{cm}^3$ , które następnie wprowadzano do celki pomiarowej analizatora Zetasizer 2000 (Malvern Instruments). Aparat określa potencjał dzeta jako średnią z pięciu kolejnych pomiarów, dodatkowo obliczając odchylenie standardowe.

### 2.6 Struktura i wielkość rozwinięcia powierzchni

Obrazy powierzchni łupka miedzionośnego wykonano za pomocą mikroskopu optycznego AxioImager.M1 (Zeiss) w świetle przechodzącym oraz za pomocą obrazowania skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).



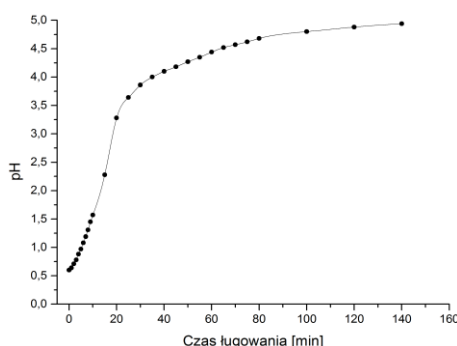
Wielkość powierzchni właściwej łupka przed i po obróbce chemicznej określono metodą Brunauera-Emmeta-Tellera (BET) dla mieszaniny hel-azot przy użyciu aparatu Flow-Sorb II (Micromeritics).

### 3. Wyniki i dyskusja

#### 3.1 Proces obróbki chemicznej

Określenie maksymalnego zapotrzebowania na kwas siarkowy w procesie obróbki określono jako wartość średnią z trzech oznaczeń. Dla frakcji 100-200  $\mu\text{m}$  wartość  $Z_{\text{max}}$  wyniosła 367 g kwasu na kg łupka. Pokrywa się ona z wartościami podanymi przez Drzymałę i in. (2017) oraz Kowalczyka i Chmielewskiego (2016).

Na rysunku 2. przedstawiono zmianę wartości pH zawiesiny łupka miedzionośnego (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ) w czasie trwania procesu obróbki chemicznej dla kwasu w ilości 75%  $Z_{\text{max}}$ . Z uzyskanej zależności wynika, że znaczny stopień przereagowania uzyskiwany jest już po około 20-30 minutach. Całkowite zużycie kwasu następuje po 60 minutach. Podobne wyniki uzyskali wcześniej Łuszczkiewicz i Chmielewski (2016), którzy badali obróbkę na materiale o rozmiarze ziaren 44-75  $\mu\text{m}$ . W przypadku badanej przez nich frakcji, pH zawiesiny znaczne szybciej przekraczało wartość 4,5. Dla 70% stopnia usunięcia składników węglanowych, następowało to już po 20 minutach. Jak stwierdzili wspomniani autorzy, utrzymujący się lekki odczyn kwasowy zawiesiny (pH 5) wynika z obecności rozpuszczonego w roztworze ditlenku węgla, będącego produktem reakcji (rys. 1).

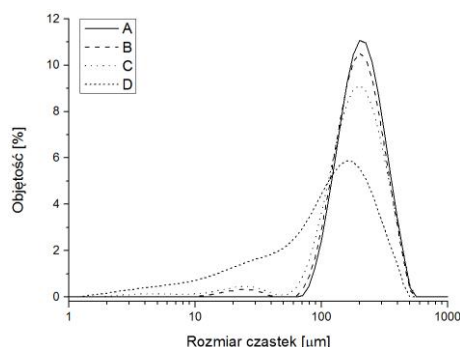


**Rys. 2.** Kinetyka ługowania łupka miedzionośnego (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ) kwasem siarkowym dla 75% stopnia rozkładu składników węglanowych.

Ubytek masy łupka miedzionośnego (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ) w wyniku działania na niego kwasu siarkowego wyniósł ok. 33,5% przy zastosowaniu ilości kwasu odpowiadającej 100%  $Z_{\text{max}}$ . W przypadku 75% stopnia usunięcia składników węglanowych, utrata masy początkowej wyniosła 25,0%, co stanowi ok. 74,6% ubytku maksymalnego (dla 100%  $Z_{\text{max}}$ ). Róg i Drzymała (2014) podczas badań nad roztwarzaniem łupka w kwasach nieorganicznych osiągnęli jedynie ok. 10% ubytek masy badanego materiału po 60 minutach obróbki. Jednak sami autorzy wskazują pewne błędy popełnione przez nich podczas przeprowadzania analiz.

#### 3.2 Rozkład wielkości ziaren

Na rysunku 3. przedstawiono rozkład wielkości ziaren łupka miedzionośnego użytego w badaniach (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ). Krzywa A odpowiada łupkowi przed obróbką chemiczną, podobnie jak krzywa B, która została otrzymana przy pomiarze z zastosowaniem dezintegratora ultradźwiękowego, który rozbija luźno związane ziarna łupka oraz separuje zgromadzony na większych ziarnach materiał o mniejszej wielkości. Krzywa C odpowiada łupkowi po modyfikacji (75%  $Z_{\text{max}}$ ); widać tu nieznacznie zmniejszenie wielkości cząstek. Wartość mediany średnicy cząstek spadła o ok. 20  $\mu\text{m}$  w porównaniu z łupkiem przed obróbką (Tab. 1). Zastosowanie dezintegratora w trakcie pomiaru w przypadku materiału modyfikowanego, skutkuje pojawieniem się drobniejszej frakcji (znaczny spadek wartości  $d_{50}$ ), co także objawia się widocznym zmętnieniem zawiesiny.



**Rys. 3.** Rozkład wielkości ziaren łupka miedzionośnego przed i po obróbce chemicznej.

A – łupek przed obróbką, B – łupek przed obróbką (pomiar z dezintegratorem), C – łupek po obróbce, D – łupek po obróbce (pomiar z dezintegratorem).

**Tab. 1.** Wartości charakteryzujące populację cząstek łupka (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ).

| Krzywa | $d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ] |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| A      | 116,7                      | 194,8                      | 321,0                      |
| B      | 105,2                      | 186,4                      | 313,7                      |
| C      | 86,0                       | 177,4                      | 318,6                      |
| D      | 15,2                       | 108,9                      | 256,3                      |

### 3.3 Skład łupka miedzionośnego oraz roztworu po obróbce chemicznej

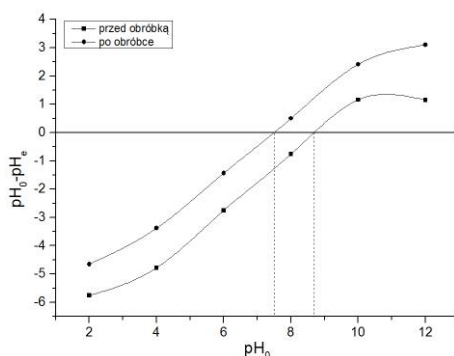
W tabeli 2. przedstawiono skład łupka (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ) przed i po obróbce chemicznej z zastosowaniem kwasu w ilości  $Z_{\text{max}}=75\%$ . Widoczne jest zmniejszenie zawartości wapnia w łupku w wyniku obróbki kwasem, z jednoczesnym wzrostem zawartości innych składników łupka. Szczególne znaczenie ma wzrost zawartości miedzi, żelaza i siarki, czyli głównych składników minerałów miedzionośnych takich jak: chalkozyn ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), chalkopiryt ( $\text{CuFeS}_2$ ), kowelin ( $\text{CuS}$ ) oraz bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ). Uzysk miedzi w wyniku roztwarzania węglanów wyniósł 84%. Otrzymane wyniki różnią się od tych otrzymanych przez Kowalczuka i Chmielewskiego (2016), którzy badali nieutleniające ługowanie frakcji łupkowej kwasem siarkowym. Otrzymane przez nich wyniki wskazują na spadek zawartości miedzi w łupku w wyniku działania na niego kwasu, z 2,6% do 2,3% dla 70% stopnia usunięcia węglanów. Wynika to z przechodzeniem śladowych ilości miedzi do roztworu, wynikającym z obecności w łupku utlenionych form mineralnych. Również w tej pracy stwierdzono, że część miedzi w nim zawartej przechodzi do roztworu. W odniesieniu do całkowitej masy miedzi zawartej w łupku, ubytek ten wyniósł 4,8 oraz 5,5% odpowiednio dla 75 i 100% stopnia usunięcia minerałów węglanowych. Świadczy to o tym, że w wyniku tego procesu dochodzi jedynie do nieznacznych strat miedzi. Także Róg i Drzymała (2014) w swoich badaniach nad roztwarzaniem łupka w kwasach nieorganicznych dowiedli, że w wyniku działania kwasu siarkowego następuje nieznaczny wzrost stężenia jonów miedzi w roztworze. Wykazali oni, że w ciągu 60 minut, stopień ubytku miedzi w materiale wyniósł ok. 5%.

**Tab. 2.** Skład łupka przed i po obróbce chemicznej kwasem siarkowym (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ).

| Zawartość procentowa [%]      |                  |                 |                 |                 |                  |                 |
|-------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| Cu                            | Ca               | Fe              | Zn              | Al              | Si               | S               |
| łupek przed obróbką chemiczną |                  |                 |                 |                 |                  |                 |
| $5,98 \pm 0,05$               | $11,78 \pm 0,12$ | $1,29 \pm 0,02$ | $0,29 \pm 0,01$ | $3,75 \pm 0,15$ | $10,55 \pm 0,11$ | $1,66 \pm 0,02$ |
| łupek po obróbce chemicznej   |                  |                 |                 |                 |                  |                 |
| $6,73 \pm 0,06$               | $6,78 \pm 0,10$  | $1,40 \pm 0,02$ | $0,31 \pm 0,01$ | $4,91 \pm 0,16$ | $13,39 \pm 0,12$ | $4,64 \pm 0,04$ |

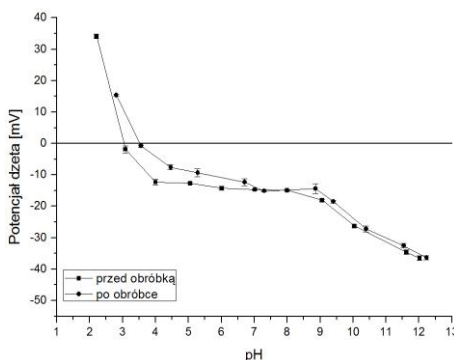
### 3.4 Punkt zerowego ładunku i potencjał dzeta

Wartość punktu zerowego ładunku łupka przed obróbką wyniosła  $pH_{pzc} = 8,8$  (Rys. 4), co jest wynikiem zbliżonym do wartości otrzymanej przez Trochanowską i Kowalczyka (2014). W przypadku łupka poddanego obróbce chemicznej, obserwuje się spadek wartości  $pH_{pzc}$  o około jedną jednostkę. Jest to najprawdopodobniej wynikiem usunięcia węglanów.



**Rys. 4.** Zależność różnicy pH zawiesiny łupka miedzionośnego od początkowego pH roztworu dla łupka przed i po obróbce (frakcja  $-40 \mu m$ ).

Na rysunku 5. przedstawiono zmianę wartości potencjału dzeta łupka miedzionośnego w zależności od pH zawiesiny. Otrzymana zależność dla materiału przed modyfikacją pokrywa się w znacznym stopniu z wynikami otrzymanymi przez Panga i Drzymałę (2014). Punkt izoelektryczny (iep) badanego łupka występuje przy pH ok. 3,0, co jest zbliżoną wartością do tej uzyskanej przez wspomnianych autorów ( $pH_{iep} = 3,5$ ). Stwierdzono także, że proces obróbki nie wywarł znaczącego wpływu na przebieg badanej zależności potencjału dzeta od pH zawiesiny.



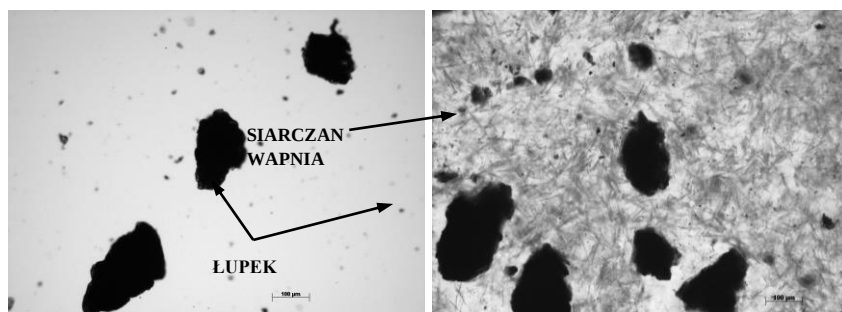
**Rys. 5.** Potencjał dzeta łupka miedzionośnego przed i po obróbce w wodzie w zależności od pH (frakcja  $-40 \mu m$ ).

### 3.5 Struktura i wielkość rozwinięcia powierzchni

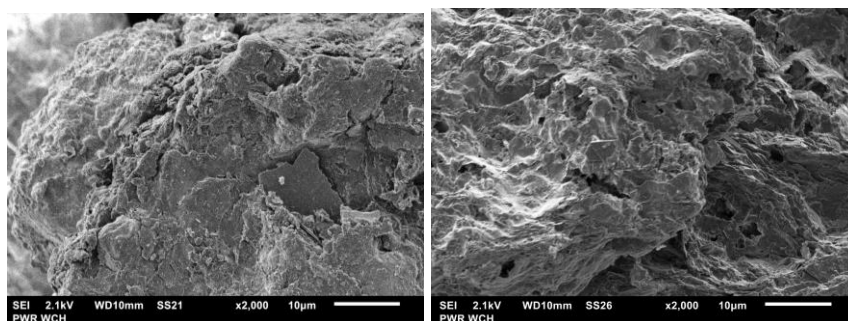
Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego (Rys. 6) ukazują, że w przeprowadzonym procesie obróbki nie następuje znaczne zmniejszenie rozmiaru ziaren łupka, co także było widoczne na wykonanym pomiarze rozkładu wielkości ziaren (krzywe A i C - Rys. 3., Tab. 1.). W porównaniu do próbki zawiesiny materiału przed modyfikacją w zawiesinie po przeprowadzonym procesie obróbki widać obecność mniejszych fragmentów materiału, a także powstały siarczan wapnia w postaci igieł.

Na wykonanych w technice SEM obrazach powierzchni łupka (Rys. 7.) widać wyraźne zmiany w jego powierzchni. Powierzchnia po obróbce cechuje się większą nieregularnością oraz

występowaniem miejsc z wyraźnymi ubytkami w strukturze ziarna, w porównaniu do materiału niemodyfikowanego. Zmiany w strukturze powierzchni spowodowane działaniem kwasu siarkowego (usunięciem minerałów węglanowych) widoczne na zdjęciach SEM mają też swoje odzwierciedlenie w powierzchni właściwej materiału. Dla łupka przed obróbką wyniosła ona  $4,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , natomiast po modyfikacji nastąpiło jej zwiększenie do  $5,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .



**Rys. 6.** Obraz mikroskopowy łupka miedzionośnego (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ). Lewy – przed obróbką, prawy – po obróbce kwasem siarkowym. Powiększenie  $\times 10$ .



**Rys. 7.** Obraz SEM łupka miedzionośnego (frakcja 100-200  $\mu\text{m}$ ). Lewy – przed obróbką, prawy – po obróbce kwasem siarkowym. Powiększenie  $\times 2000$ .

#### 4. Wnioski

W wyniku obróbki chemicznej łupka miedzionośnego wykazano, że następuje wzrost zawartości miedzi w materiale po ługowaniu z jednoczesnym usunięciem składników węglanowych wapnia i magnezu. Proces obróbki nie powoduje znacznego rozbicia ziaren, lecz wpływa na osłabienie ich struktury. Modyfikacja chemiczna ma także nieznaczny wpływ na właściwości elektryczne powierzchni łupka miedzionośnego, co jest szczególnie ważne z punktu widzenia procesu wzbogacania flotacyjnego, w którym parametry te odgrywają ważną rolę.

#### 5. Literatura

- Balistrieri LS, Murray JW (1981) The surface chemistry of goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) in major ion seawater. *Am. J. Sci.* 281 (6): 788-806.
- Chmielewski T, Adamski Z, Kołodziej B (1974) Analiza stężenia kwasu siarkowego w elektrolicie porafinacyjnym, Instrukcja laboratoryjna do ćwiczeń z chemii analitycznej – Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej.
- Drzymała J, Karwowski P, Borowski K i in. (2017) Próba klasyfikacji łupków Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na podstawie zawartości węglanów, minerałów ilastych, węgla organicznego oraz miedzi, [w:] Łupek miedzionośny III (red. P. B. Kowalczyk, J. Drzymała), WGGG PWr, Wrocław, 52-58.

- Drzymała J, Kowalczyk PB, Oteng-Peprah M i in. (2013) Application of the grade-recovery curve in the batch flotation of Polish copper ore. *Miner. Eng.*, 49: 17–23.
- Kijewski P, Jarosz J (2007) Właściwości kopaliny, [w:] Monografia KGHM Polska Miedź S.A., (red. A. Piestrzyński i in.), Wyd. 2, CBPM „Cuprum”, Lubin.
- Kłapciński J, Peryt TM (2007) Budowa geologiczna monokliny przedsudeckiej, [w:] Monografia KGHM Polska Miedź S.A., (red. A. Piestrzyński i in.), Wyd. 2, CBPM „Cuprum”, Lubin, 69-77.
- Kosmulski M (2009) pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*: 337, 439–448.
- Kowalczyk PB, Chmielewski T (2016) Przemiany mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi, [w:] Łupek miedzionośny II (red. P. B. Kowalczyk, J. Drzymała), WGGG PWR, Wrocław, 97-104.
- Łuszczkiewicz A, Chmielewski T (2006) Technologia chemicznej modyfikacji produktów pośrednich w układach flotacji siarczkowych rud miedzi. *Rudy i Metale Nieżelazne R51 Nr 1*: 2-10.
- Minczewski J, Marczenko Z (2017) Chemia analityczna. Tom 2. Chemiczne metody analizy ilościowej, Wyd. 10, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 343.
- Peng M, Drzymała J (2014) Dzeta potencjał łupka miedziowego w wodzie oraz w wodnych roztworach spieniaczy flotacyjnych, [w:] Łupek miedzionośny (red. J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWR, Wrocław, 57-60.
- Piesterzyński A, Pieczonka J (2012) Low Temperature Ore Minerals Associations in the Kupferschiefer Type Deposit, Lubin-Sieroszowice Mining District, SW Poland. *Mineral. Rev.*, 62: 59-66.
- Rahfeld A, Kleeberg R, Möckel R i in. (2018) Quantitative mineralogical analysis of European Kupferschiefer ore. *Miner. Eng.*, 115: 21-32.
- Róg P, Drzymała J (2014) Roztworzenie łupka miedzionośnego w kwasach nieorganicznych, [w:] Łupek miedzionośny (red. J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWR, Wrocław, 39-42.
- Trochanowska J, Kowalczyk PB (2014) Punkt zerowego ładunku elektrycznego powierzchni łupka miedzionośnego w roztworze wodnym, [w:] Łupek miedzionośny (red. J. Drzymała, P. B. Kowalczyk), WGGG PWR, Wrocław, 61-64.

## **8. Regeneracja odpadowych olejów spożywczych. Możliwości optymalizacji procesu przez zastosowanie technik membranowych**

Regeneration of waste food oils. Possibilities of process optimization through the use of membrane techniques

Lubera Tomasz, Sylwia Wójtowicz

Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

Tomasz Lubera: luberski@interia.pl

Słowa Kluczowe: filtracja membranowa, membrany ceramiczne, frytura

### **Streszczenie**

Zbadano możliwości zastosowania filtracji na hydrofobowych, porowatych, asymetrycznych membranach ceramicznych o średnicach porów 2,4 nm, 4,0 nm, 8,8 nm i 50 nm do regeneracji zużytego oleju smażalniczego poprzez oznaczenie możliwej do osiągnięcia poprawy jego jakości przy zachowaniu satysfakcjonującej wydajności procesu. Największą poprawę właściwości (spadek lepkości kinematycznej o 13%) zaobserwowano, wykorzystując membranę o średnicy porów 2,4 nm w temperaturze 65 C, osiągając wydajność  $0,73 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^2$  przy ciśnieniu transmembranowym 5,8 bar. Otrzymane permeaty były układami koloidalnymi ulegającymi samoistnej deemułgacji po upływie miesiąca. Produkty powstałe poprzez dekantację z nad zawiesiny charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami do próbek wyjściowych. Miały nieznacznie obniżoną gęstość, praktycznie niezależną od warunków prowadzenia procesu, lepkość kinematyczną zwiększoną od 3% do 10% i nieznacznie zwiększony współczynnik załamania światła.

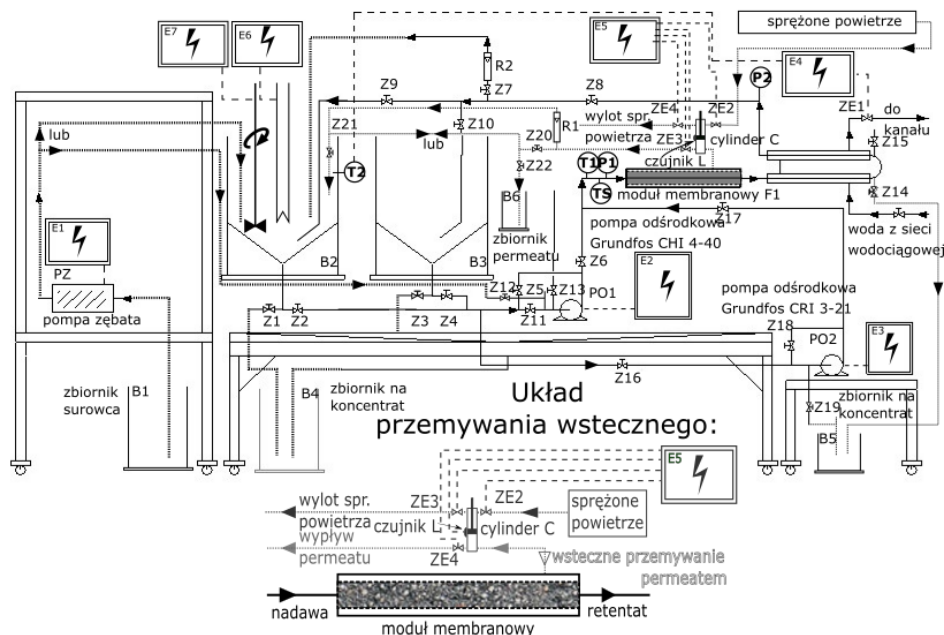
### **1. Wstęp**

Prace Sydneya Loeba i Srinivasa Surirajana prowadzone w latach 1958-1962 zaowocowały opracowaniem metody otrzymywania asymetrycznych membran porowatych o zadanej wielkości porów (Kołtuniewicz 2006). Pierwszy komercyjny system do filtracji w przepływie krzyżowym (ang. *cross-flow*) wyposażony w nieorganiczne membrany porowate został wyprodukowany przez SFEC w roku 1978. Membrany wielokanałowe zostały wprowadzone w latach 80. przez firmę Ceraver (obecnie SCF), co można uznać za początek produkcji nowoczesnych membran ceramicznych. W roku 1985 pojawił się pierwszy artykuł dotyczący wspomnianych membran ceramicznych. Do roku 2014 powstało łącznie 78 publikacji na temat ultra- i nanofiltracji z wykorzystaniem membran ceramicznych (Mancinelli Hallé 2015). Sukcesywnie techniki membranowe, w tym filtracja z wykorzystaniem membran ceramicznych zyskują na znaczeniu w kolejnych dziedzinach przemysłu. Szczególną rolę odgrywają one w przemyśle spożywczym np. do zateżniania soków, w przetwórstwie mleka i surowych olejów roślinnych. W ostatnich latach pojawiły się artykuły dotyczące wykorzystania filtracji membranowej do regeneracji zużytych olejów smażalniczych. Wszystkie badane procesy wykorzystywały membrany polimerowe a nie ceramiczne (Miyagi i in. 2001, Subramanin i in. 2000).

Od lat, w prawodawstwie krajowym i międzynarodowym, proekologiczna postawa staje się coraz ważniejsza. Jednym z kierunków zmian jest zwiększony nacisk na selektywną zbiórkę i odzysk surowców z odpadów. Poszukiwanie nowych dróg regeneracji olejów odpadowych, w szczególności olejów spożywczych z przemysłu gastronomicznego, wpisuje się w ten trend. Zastosowanie do tego celu membran ceramicznych wydaje się podejściem słusznym i perspektywicznym ze względu na ich właściwości (wysoka chemiczna, termiczna, mechaniczna i fizyczna wytrzymałość, długa żywotność, wysoka selektywność, łatwość regeneracji). Procesy je wykorzystujące charakteryzują się brakiem zastosowania dodatkowych odczynników, a właściwie zaprojektowana instalacja, pracująca w zoptymalizowanych warunkach może być eksploatowana przez długi okres czasu bez znacznego spadku wydajności procesu i jakości odzyskiwanego surowca (Amin 2016).

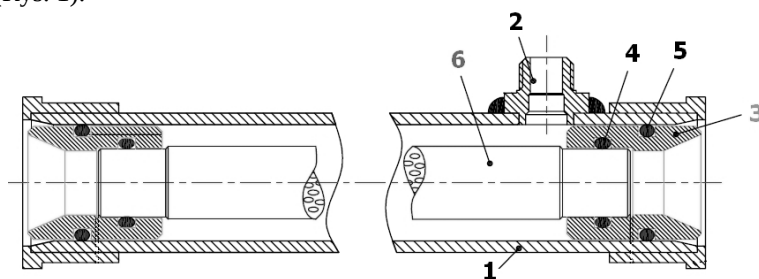
## 2. Materiały i metody

Celem badań było określenie wpływu warunków prowadzenia filtracji zużytego oleju spożywczego na membranach ceramicznych na wydajność procesu i jakość uzyskiwanego produktu.



**Rys. 1.** Schemat aparatury stosowanej w badaniach; linie ciągłe – rury z PVC-C, linie kropkowane – węże, linie przerywane – kable, opis symboli w tekście.

Filtracji membranowej poddano próbkę odpadowego oleju spożywczego o objętości około 40 l uzyskaną od jednej z działających na terenie Polski firm zajmujących się skupem zużytych olejów roślinnych. Proces filtracji prowadzono z wykorzystaniem aparatury w skali pilotowej do badania procesów membranowych wykonanej z PVC-C (Lubera i Włodarczyk 2016), będącej na wyposażeniu Pracowni Procesów Membranowych Katedry Biotechnologii i Chemii Fizycznej Politechniki Krakowskiej (Rys. 1).



**Rys. 2.** Schemat budowy modułu membranowego; 1 – obudowa, 2 – gwintowane złącze odbioru permeatu, 3 – mocowanie membrany, 4 i 5 – O-ringi, 6 – membrana.

Głównym elementem aparatury był wymienny moduł filtracyjny F1 o długości 552 mm i średnicy zewnętrznej 50 mm (Rys. 2), zawierający membranę ceramiczną o długości 500 mm, średnicy 25 mm, powierzchni filtrującej od 0,10 do 0,15 m<sup>2</sup> i średnicy porów w zakresie 2,4-50 nm (Tab. 1).

**Tab. 1.** Wybrane właściwości wykorzystanych membran ceramicznych.

| Technika                                | MF                                 | MF               | MF               | UF               |
|-----------------------------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Średnica porów ( $\phi_{por}$ ), nm     | 50                                 | $\cong 8,8$      | $\cong 4$        | $\cong 2,4$      |
| MWCO <sup>1</sup> , kDa                 | $\cong 27\ 500$                    | 150              | 15               | 3                |
| Producent                               | Pall                               | Tami             | Tami             | Tami             |
| Materiał nośnika                        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> |
| Materiał membrany                       | ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> |
| Liczba kanałów                          | 19                                 | 23               | 23               | 23               |
| Średnica kanału, mm                     | 3,3                                | 3,5              | 3,5              | 3,5              |
| Powierzchnia filtrująca, m <sup>2</sup> | 0,10                               | 0,15             | 0,15             | 0,15             |
| Geometria                               | 19 kanałów                         | słonecznik       | słonecznik       | słonecznik       |

Podczas procesu medium zasysane było przez pompę cyrkulacyjną ze zbiornika roboczego B2 i pompowane przez moduł filtracyjny F1 z powrotem do zbiornika roboczego. Podczas przepływu nadawy przez moduł filtracyjny, przepuszczany przez membranę permeat mógł być gromadzony w zbiorniku płuczającym B3, zawracany do zbiornika roboczego B2 lub wyprowadzany poza układ, np. do kanistra B6. Strumień permeatu mógł być kontrolowany rotametrem R2. Rotametr R1 służył do monitorowania objętościowego natężenia przepływu cyrkulującego medium. Cyrkulująca w układzie nadawa zatężana była do założonego stężenia. Manometry P1 i P2 pokazywały odpowiednio ciśnienie na wejściu i wyjściu z membrany. Temperatura cyrkulującego medium mierzona była termometrem T1. Wyłącznik temperaturowy TS zabezpieczał układ przed przegrzaniem. System zaworów Z1–Z22 służył do sterowania przebiegiem procesu. Do wprowadzania medium do układu służyła zainstalowana na ruchomym stelażu pompa zębata PZ typu PZ 18 AT z silnikiem elektrycznym SN 71-4B oraz z przetwornikiem częstotliwości E1. Za cyrkulację medium odpowiadała jedna z dwóch zainstalowanych równolegle pomp firmy Grundfos: pompa obiegowa PO1 typu CHI 4-40 wraz z bajpasem (zawór Z5) lub pompa PO2 typu CRI 3-21 wraz z bajpasem (zawór Z18), wyłącznikiem i zabezpieczeniem elektrycznym E2 umożliwiającą osiągnięcie wyższego ciśnienia roboczego do  $7,5 \cdot 10^5$  Pa (Tab. 2). Za utrzymanie stałej temperatury odpowiadał układ grzewczy zbudowany z grzałki, której moc sterowana była poprzez transformator E6 i mieszkadła mechanicznego oraz układ chłodzący zbudowany z wymiennika ciepła typu rura w rurze, w którym następowało chłodzenie przepływającego medium wodą wodociągową. Przepływ wody sterowany był zaworem elektromagnetycznym ZE1 regulowanym mikroprocesorem GCS (E4), który współpracował z termoparą T2 typu PTTK-T.

**Tab. 2.** Porównanie wybranych właściwości pomp cyrkulacyjnych firmy Grundfos.

| Model                                                 | CHI 4-40 | CRI 3-21 |
|-------------------------------------------------------|----------|----------|
| Obroty, min <sup>-1</sup>                             | 2860     | 2900     |
| Maksymalna wydajność, m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> | 4,5      | 3        |
| Maksymalne spiętrzenia H <sub>2</sub> O, m            | 28       | 140      |
| Moc silnika, kW                                       | 1,04     | 2,2      |
| Maksymalna temperatura medium, °C                     | 110      | 90       |

<sup>1</sup> MWCO (ang. Molecular Weight Cut-Off) czyli masa cząstek, których co najmniej 95% jest zatrzymywanych przez daną membranę. Wielkości tej nie da się w sposób jednoznaczny przeliczyć na średnicę porów membrany. Istnieją empirycznie wyznaczone zależności (von Recum 1998) pozwalające określić przybliżoną wartość średnicy porów odpowiadającą danej wartości MWCO.



Aparatura wyposażona była w układ do przemywania wstecznego (PW) membran permeatem. Uruchamianie procesu przemywania wstecznego odbywało się manualnie. Następowo wtedy automatyczne zatrzymanie pracy pompy obiegowej, zamknięcie zaworu elektromagnetycznego ZE4 i otwarcie zaworu ZE2. Stosując sprężone powietrze pod ciśnieniem około  $6,5 \cdot 10^5$  Pa permeat z cylindra C przetłaczano przez membranę w kierunku przeciwnym do kierunku jego wypływu. Po zakończeniu przemywania wstecznego następowało automatyczne zamknięcie zaworu elektromagnetycznego ZE2, otwarcie zaworu elektromagnetycznego ZE3, uruchomienie pompy, a po wypełnieniu cylindra C permeatem, otwarcie zaworu ZE4. Ilość permeatu w cylindrze była regulowana przez czujnik L, który również sygnalizował wypełnienie się cylindra permeatem. W zależności od objętości używanego permeatu, czas przemywania wynosił 1–10 s.

Napełnianie układu prowadzono w taki sposób, aby odpowietrzyć obie pompy poprzez wtłaczanie surowca pompą zębatą PZ przez zawór Z12 (przy zamkniętym zaworze Z13) oraz wlewanie surowca przez pionowy odcinek rurociągu na zaworze Z13 (przy zamkniętym zaworze Z12). W czasie napełniania układu zamykano zawory Z1, Z2, Z3, Z4, Z9, Z10, Z14, Z15 oraz Z19 i otwierano zawory odpowietrzające umieszczone na korpusach pomp do momentu pojawienia się w nich strumienia medium. Po napełnieniu układu i podgrzaniu medium do temperatury około 40 °C ustawiano zawory w taki sposób, aby możliwe było zasysanie przez wybraną pompę medium ze zbiornika roboczego B2 (druga pompa odcięta i wyłączona) i tłoczenie go przez kanały membrany ponownie do zbiornika roboczego. Wówczas uruchamiano wybraną pompę i kontynuowano ogrzewanie surowca do czasu osiągnięcia i ustabilizowania się zadanej temperatury (maksymalnie 75 °C), pozostawiając układ chłodzący cały czas uruchomiony i zaprogramowany na temperaturę wyższą od zakładanej o wartość odpowiadającą utracie ciepła poprzez rury. W czasie stabilizacji parametrów pracy układu permeat przetłaczany przez pory membrany, ze względu na jego niewielką ilość, kierowano do kanistra B6 z pominięciem rotametu R1 (zawory Z20 i Z22 otwarte, zawór Z21 zamknięty), a następnie zlewano z powrotem do zbiornika roboczego B2.

Pomiary wydajności procesu prowadzono w funkcji ciśnienia na wejściu do membrany ( $p_{\text{wejście}}$ , do  $7 \cdot 10^5$  Pa) mierzonego manometrem P1 i przeliczanego na ciśnienie transmembranowe ( $\Delta p$ ) z wykorzystaniem wartości ciśnienia na wyjściu z membrany ( $p_{\text{wyjście}}$ , do  $5,9 \cdot 10^5$  Pa) mierzonego manometrem P2 zgodnie ze wzorem  $\Delta p = (p_{\text{wejście}} + p_{\text{wyjście}})/2$ . Do regulacji ciśnienia na wejściu do membrany używano zaworów Z7 i Z8. Dla każdej z zadanych temperatur (55°C<sup>1</sup>, 65°C i 75°C) wykonywano pomiary dla ciśnienia na wejściu do membrany od 2 do 6 bar co 0,5 bar. Permeat przetłaczany przez pory membrany kierowano poprzez cylinder C układu wstecznego przemywania UPW z pominięciem rotametu R1 (zawory Z20 i Z22 otwarte, zawór Z21 zamknięty) bezpośrednio do cylindra pomiarowego B6, mierząc objętość ( $v$ ) zebranego produktu w czasie trwania próby ( $t$ ) za pomocą cylindra pomiarowego i stopera. Strumień permeatu ( $J$ ) obliczano ze wzoru  $J = v / t \cdot A$ , gdzie  $A$  to powierzchnia filtracyjna danej membrany.

Połączone<sup>2</sup> permeaty uzyskane na jednej membranie w określonej temperaturze charakteryzowano, oznaczając ich gęstość, lepkość kinematyczną oraz współczynnik załamania światła. Pomiary te powtarzano dla próbek po zdekantowaniu znad osadu, który pojawił się po miesiącu przechowywania permeatów w zamkniętych, szklanych słoikach. Gęstość mierzono areometrycznie w temperaturze 40°C. Lepkość kinematyczną oznaczano lepkościomierzami kapilarnymi Ubbelohdego w temperaturze 40°C. Współczynnik załamania światła mierzono za pomocą termostatowanego, automatycznego refraktometru Atago RX 5000a w temperaturze 25°C.

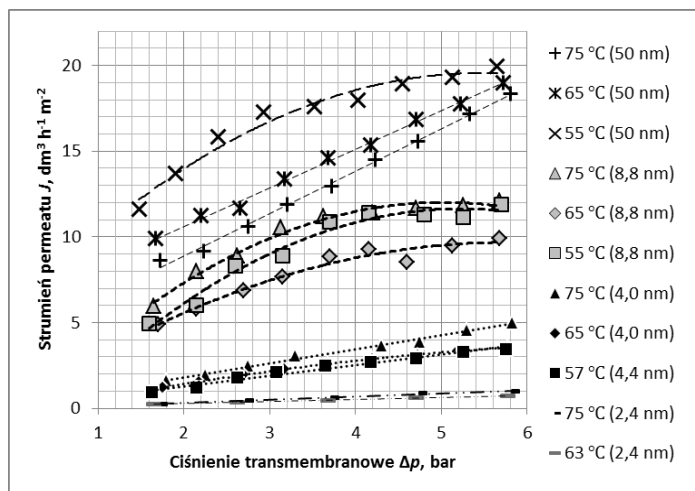
### 3. Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone pomiary wykazały wzrost wydajności procesu wraz ze wzrostem średnicy porów membrany. Najwyższą wydajność dla membrany o średnicy porów 50 nm ( $J = 20,19 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ) osiągnięto w temperaturze 75 °C przy ciśnieniu transmembranowym 5,80 bar. Najwyższą wydajność

<sup>1</sup> W przypadku membrany o średnicy porów 2,4 nm nie było możliwe utrzymanie temperatury medium na poziomie 55 °C ze względu na autotermiczny charakter procesu.

<sup>2</sup> Obudowa membrany mieści około 400 ml permeatów. Podczas wykonywania serii pomiarów strumienia przy wzrastających ciśnieniach na wejściu do membrany w określonej temperaturze skład kolejnych permeatów ulega uśrednieniu.

dla membrany o średnicy porów 2,4 nm osiągnięto w temperaturze 75 °C przy ciśnieniu transmembranowym 5,83 bar. Była ona 20 razy mniejsza w stosunku do membrany o największej średnicy porów i wyniosła 1,00 l h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>.



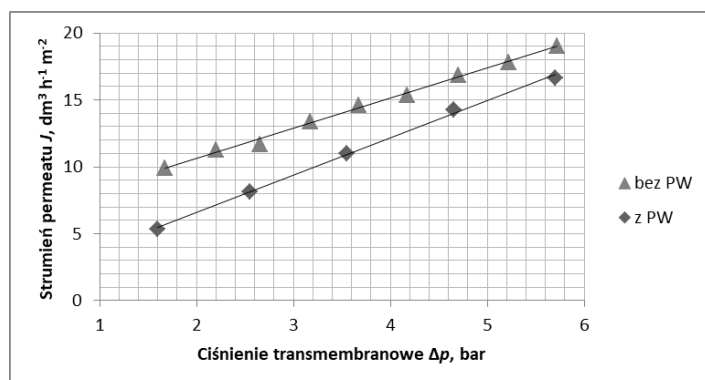
**Rys. 3.** Zależność strumienia permeatu ( $J$ ) od ciśnienia transmembranowego ( $\Delta p$ ), temperatury prowadzenia procesu ( $T$ ) i średnicy porów membrany ( $\Phi$ ).

Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu obserwowano wzrost jego wydajności (Rys. 3). W przypadku membrany o średnicy porów 50 nm nastąpiła inwersja wpływu temperatury zaś dla membrany 8,8 nm wydajność w temperaturze 55 przewyższała wartości osiągane w temperaturze 65 °C. Pomiary dla niższych temperatur były wykonywane w pierwszej kolejności, a więc na świeżej membranie. W trakcie trwania procesu następowało zwiększanie się oporu membrany w związku z występowaniem takich zjawisk jak: polaryzacja stężeniowa, powstawanie warstwy żelowej lub placka filtracyjnego (Gitis i Rothenberg 2016; Cui i Muralidhara 2010). W przypadku membran o średnicy porów 50 nm i 8,8 nm zapychanie się membrany w trakcie procesu w niższych temperaturach musiało przebiegać na tyle wolno, że spadek wydajności był obserwowany dopiero w kolejnych pomiarach.

Wpływ ciśnienia transmembranowego na wydajność zależał od warunków prowadzenia procesu. Dla membran o średnicy porów 50 nm (za wyjątkiem temperatury 55 °C), 4,0 nm i 2,4 nm wraz ze wzrostem  $\Delta p$  wzrastał strumień permeatu ( $J$ ). W analizowanym zakresie ciśnień zależność ta miała charakter zbliżony do liniowego. Oznacza to, że zwiększanie ciśnienia transmembranowego powyżej 5,5 bar powinno zwiększyć wydajność. W przypadku membran o średnicy porów 8,8 nm oraz 50 nm (tylko w najniższej temperaturze) zależność  $J = f(\Delta p)$  można było opisać wielomianem drugiego stopnia. Na wykresie (Rys. 3) widoczne są maksima w okolicach 5 bar. Zwiększanie ciśnienia transmembranowego powyżej tej wartości powodowałoby spadek wydajności. Obserwowane zależności wynikają z odmiennego bilansu dwóch przeciwstawnych zjawisk w przypadku poszczególnych procesów. Zwiększanie ciśnienia na wejściu do membrany zwiększa ciśnienie transmembranowe będące siłą napędową procesu filtracji membranowej, a więc zwiększa wydajność. Jednocześnie większe ciśnienie powoduje silniejsze zapychanie membran (Huang i in. 2014). W momencie, gdy zysk związany ze wzrostem siły napędowej przestanie przeważać nad stratą związaną z silniejszym blokowaniem porów obserwuje się maksimum.

Jedną ze skuteczniejszych metod przeciwdziałania zapychaniu się membran jest stosowanie wstecznego przemywania (Bhave 2012). Wymaga ona jednak optymalizacji pod konkretny proces. W omawianych badaniach porównano wydajność procesu prowadzonego na membranie o średnicy porów 50 nm w temperaturze 65 °C bez stosowania wstecznego przemywania (bez PW) z procesem, w którym przed każdym pomiarem wydajności uruchamiano wsteczne przemywanie (z PW). Zaobserwowano wyraźny spadek wydajności procesu podczas stosowania układu wstecznego

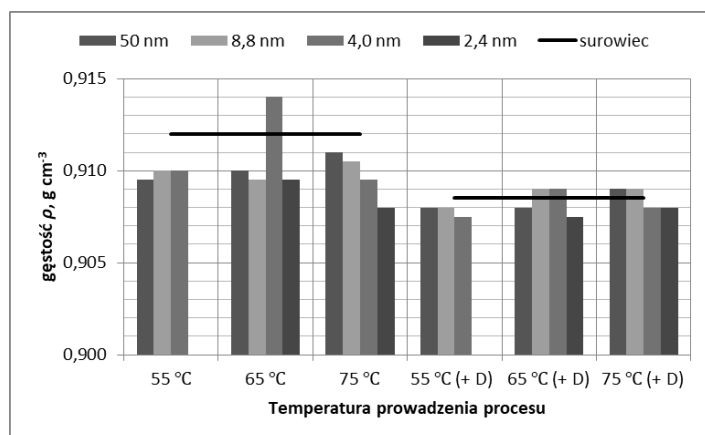
przemywania (Rys. 4). Spadek (od 46% do 13%) był najsilniejszy dla niskich ciśnień transmembranowych.



**Rys. 4.** Zależność strumienia permeatu ( $J$ ) od ciśnienia transmembranowego ( $\Delta p$ ) i stosowania wstecznego przemywania (PW) przy  $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $\Phi = 50 \text{ nm}$ .

Surowiec zawierał cząstki ciał stałych – resztki smażonej żywności. Świeżo zebrane permeaty były mętne, lecz bez widocznych cząstek (używane membrany przepuszczały cząstki o rozmiarach liniowych mniejszych niż  $50 \text{ nm}$ , a więc o rozmiarach cząstek koloidalnych). Zarówno permeaty jak i surowiec ulegały po miesiącu przechowywania w zamkniętych, szklanych słoikach deemulgacji i sedymentacji. Analizom poddano świeże i zdekantowane próbki.

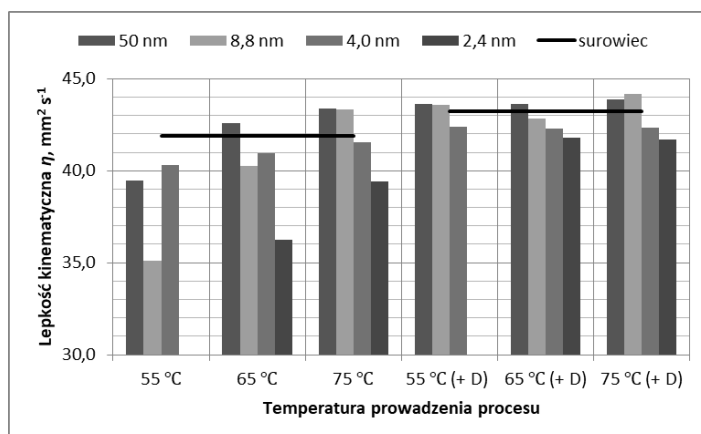
Gęstość mierzona w  $40^\circ\text{C}$  świeżych permeatów była niższa niż świeżego surowca (Rys. 5). Nie można wskazać żadnej prawidłowości jej zmian wraz ze zmianami parametrów procesu. Jedynie dla permeatów uzyskanych w temperaturze  $75^\circ\text{C}$  obserwowano spadek mierzonej wartości wraz ze zmniejszaniem się średnicy porów membrany. Po zdekantowaniu gęstość surowca i permeatów była praktycznie taka sama i nieznacznie (poniżej  $0,5\%$ ) niższa niż dla świeżych próbek.



**Rys. 5.** Porównanie gęstości mierzonej w  $40^\circ\text{C}$  ( $\rho$ ) permeatów i surowca przed i po procesie dekantacji (+ D).

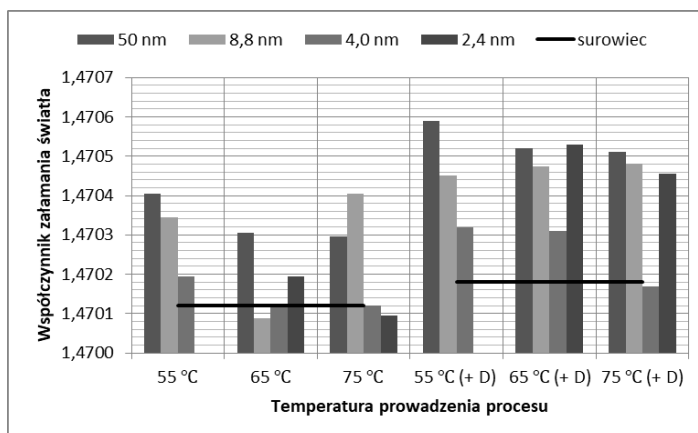
Lepkość kinematyczna mierzona w  $40^\circ\text{C}$  wzrastała wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu filtracji i malała wraz ze spadkiem rozmiarów porów membrany (Rys. 6). Dla permeatów uzyskanych z membran o średnicy porów  $50 \text{ nm}$  i  $8,8 \text{ nm}$  w temperaturze  $75^\circ\text{C}$  osiągała wartości nieznacznie przewyższające wynik uzyskany dla surowca. Lepkość zdekantowanych permeatów malała wraz ze spadkiem rozmiaru porów użytej membrany i była niezależna od temperatury procesu. Proces sedymentacji spowodował wzrost wartości zarówno dla surowca jak

i permeatów (od 3% do 10%), co jest zjawiskiem typowym dla układów koloidalnych (Kisza Sobczak 1977).



**Rys. 6.** Porównanie lepkości kinematycznej mierzonej w 40 °C ( $\eta$ ) permeatów i surowca przed i po procesie dekantacji (+ D).

Współczynnik załamania światła mierzony w 25 °C był dla większości warunków prowadzenia filtracji wyższy dla permeatów niż dla surowca (Rys. 7). Wyjątkiem były permeaty uzyskane z membrany 8,8 nm w temperaturze 65 °C i membrany 2,4 nm w temperaturze 75 °C. Nie da się jednoznacznie określić zależności refrakcji od temperatury i średnicy porów membrany. W przybliżeniu można stwierdzić, że prowadzenie filtracji na membranach o mniejszych porach i w wyższej temperaturze sprzyja spadkowi współczynnika załamania światła produktu. Po procesie dekantacji współczynnik załamania światła permeatów przewyższał wartość zmierzoną dla zdekantowanego surowca, przy czym uzyskane wyniki były wyższe od uzyskanych dla świeżych próbek o 0,00012-0,00035, czyli o około 0,01%. Zasadniczo wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu malała wartość refrakcji. Dla procesu prowadzonego w tej samej temperaturze minimalne wartości otrzymano się dla membrany o średnicy porów 4,0 nm.



**Rys. 7.** Porównanie współczynnika załamania światła mierzonego w 25 °C ( $n_D$ ) permeatów i surowca przed i po procesie dekantacji (+ D).

#### 4. Wnioski

Stwierdzono, że regeneracja odpadowych olejów spożywczych za pomocą filtracji na membranach ceramicznych nie jest możliwa. Przy zadowalających wydajnościach procesu poprawa jakości produktu była znikoma. Otrzymane oleje nie były klarowne.

Największą poprawę właściwości (spadek lepkości kinematycznej o 13%) zaobserwowano, wykorzystując membranę o najmniejszej średnicy porów (2,4 nm) w temperaturze 65°C, osiągając bardzo małą wydajność (0,73 l h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>) przy stosunkowo wysokim ciśnieniu transmembranowym (5,8 bar). Permeaty, niezależnie od warunków prowadzenia procesu, były układami koloidalnymi ulegającymi samoistnej deemulgacji po miesiącu przechowywania. Produkty otrzymane poprzez dekantację znad zawiesiny charakteryzowały się zbliżonymi właściwościami do próbek wyjściowych. Miały nieznacznie obniżoną gęstość (maksymalnie o 0,5%), praktycznie niezależną od warunków prowadzenia procesu, lepkość kinematyczną zwiększoną od 3% do 10% i nieznacznie zwiększony współczynnik załamania światła (maksymalnie o 0,00035). W przeprowadzonej próbie stwierdzono, że wsteczne przemywanie (PW) spowodowało spadek wydajności w stosunku do serii poprzedzającej w zakresie od 46% do 13% (im wyższe ciśnienie transmembranowe tym mniejszy spadek wydajności). Być może optymalizacja parametrów wstecznego przemywania pozwoliłaby osiągnąć pożądany efekt, czyli poprawę wydajności. Ze względu na brak wystarczającej poprawy jakości produktu przy satysfakcjonującej wydajności procesu zaniechano dalszych badań.

Uzyskane rezultaty nie czynią dalszych badań nad wykorzystaniem filtracji na membranach ceramicznych w oczyszczaniu odpadowych olejów spożywczych bezcelowymi. Wskazują jednak na konieczność traktowania filtracji jako części składowej bardziej złożonego procesu.

## 5. Literatura

- Amin ShK, Abdallah HAM, Roushdy HAM i in. (2016) An Overview of Production and Development of Ceramic Membranes. *International Journal of Applied Engineering Research* 11(12): 7708-7721.
- Bhave R (2012) *Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications*. Synthesis, characteristics and applications, Springer Science & Business Media, Berlin.
- Cui ZF, Muralidhara HS (2010) *Membrane technology. A practical guide to membrane technology and applications in food and bioprocessing*, Elsevier, Amsterdam.
- Gitis V, Rothenberg G (2016) *Ceramic membranes. New opportunities and practical applications*, John Wiley & Sons, New York.
- Huang J, Liu L, Zeng G i in. (2014) Influence of feed concentration and transmembrane pressure on membrane fouling and effect of hydraulic flushing on the performance of ultrafiltration. *Desalination* 335(1): 1-8.
- Kisza A, Sobczyk L (1977) *Chemia dla przyrodników*, PWN, Warszawa.
- Kołodziejewicz A (2006) The history and state of arts in membrane technologies, VIII Spring Membrane School "Membrane, membrane processes and their application", Opole-Turawa, 23–26 kwietnia.
- Lubera T, Włodarczyk A (2016) Wpływ warunków prowadzenia filtracji membranowej zużytego oleju syntetycznego na wydajność procesu i jakość odzyskiwanego oleju. *Przemysł Chemiczny* 95 (10): 2075-2079.
- Mancinelli D, Hallé C (2015) Nano-Filtration and Ultra-Filtration Ceramic Membranes for Food Processing: A Mini Review. *Journal of Membrane Science and Technology* 5 (2): 140.
- Miyagi A, Nakajima M, Nabetani H i in. (2001) Feasibility of recycling used frying oil using membrane process. *European Journal of Lipid Science and Technology* 103: 208.
- Subramanian R, Nandini KE, Sheila PM i in. (2000) Membrane Processing of Used Frying Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (3): 323-328.
- von Recum AF (1998), *Handbook of biomaterials evaluation. Scientific, technical and clinical testing of implant materials*, CRC Press, Boca Raton.

## **9. Biofilm – zorganizowane konsorcjum mikroorganizmów**

Biofilm – organised consortium of microorganisms

Łysik Dawid

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka  
Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Jan R. Dąbrowski

Łysik Dawid: lysik.dawid@gmail.com

Słowa kluczowe: bakterie, adhezja, matryca polimerowa,

### **Streszczenie**

Większość gatunków mikroorganizmów ma tendencję do gromadzenia się na powierzchniach i granicach międzyfazowych tworząc wielokomórkowe, złożone struktury zwane biofilmem. Struktura biofilmu uwarunkowana jest wieloma czynnikami, zarówno wewnętrznymi jak profil genetyczny komórek, czy zewnętrznymi jak warunki środowiskowe. Istotną cechą tych struktur jest zdolność do samoorganizacji, która jest przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych. Przedstawiona praca ma charakter przeglądowy i skupia informacje dotyczące struktury biofilmu, badań laboratoryjnych, adhezji oraz egzokomórkowej matrycy polimerowej.

### **1. Wstęp**

Złożone, wielokomórkowe struktury bakterii i innych organizmów istnieją na naszej planecie od bardzo dawna. Badania zapisów kopalnych (Westall i in. 2001) w głębokich warstwach skał w pobliżu źródeł hydrotermalnych wykazały, że istniały one już ponad 3 miliardy lat temu. Zdolność do formowania mikrosocjety jest integralną częścią organizmów prokariotycznych od początku ich istnienia. W kontekście ewolucji i adaptacji jest wysoce prawdopodobne, że forma biofilmu zapewnia homeostazę w obliczu zmiennych i trudnych warunków, takich jak ekstremalne różnice temperatur, zmiany pH czy ekspozycja na promieniowanie UV. Struktury tworzone przez mikroorganizmy pozwalają uzyskać szlaki sygnałowe i swojego rodzaju wewnętrzną komunikację (Miller i Bassler 2001). Ogólnie przyjmuje się, że to komórki planktoniczne ewoluowały wcześniej od biofilmu, jednak wiele wskazuje na to, że ochronne warunki życia na powierzchniach mogły doprowadzić do równoległego rozwoju obu grup. Koncepcja ta wynika z obecności ogromnej odporności organizmów żyjących w biofilmie, która została nabyta przez miliardy lat adaptacji ewolucyjnej (Hall-Stoodley i in. 2004). Potwierdza to również fakt, iż w naturalnych ekosystemach liczba mikroorganizmów żyjących na powierzchni znacznie przewyższa liczbę wolnych mikroorganizmów w zawiesinie. Ma to swoje oczywiste wytłumaczenie, ponieważ substancje odżywcze mają tendencję do zbierania się na powierzchniach i granicach międzyfazowych. Ciekawe jest jednak to, że organizmy wyewoluowały w ten sposób, aby rozpoznawać powierzchnie, zbierać się na nich i rozwijać oraz kiedy tylko środowisko przestanie wspierać ich przeżywalność, oderwać pojedyncze komórki w celu poszukiwania bardziej korzystnych siedlisk.

Skłonność drobnoustrojów do kolonizacji jest mieczem obusiecznym, może okazać się korzystna poprzez wiązanie azotu i bioremediację ścieków, jednak w większości przypadków jest ona potencjalnie destrukcyjna, ponieważ stanowi przyczynę niedrożności przepływu płynów, powodowana przez nią korozja generuje ogromne straty ekonomiczne (Enning i Garrelfs 2014), a wysoka lekooporność utrudnia leczenie infekcji bakteryjnych i grzybiczych (Stewart i Costerton 2001).

### **2. Czym jest biofilm?**

Biofilm jest definiowany jako uporządkowana społeczność komórek bakteryjnych (ale też innych organizmów), żyjąca w matrycy polimerowej i przylegająca do abiotycznej lub żywej powierzchni. Definicja ta często jest uzupełniana i biofilm opisuje się jako funkcjonalne konsorcjum mikroorganizmów żyjące w matrycy egzopolimerowej i bytujące na powierzchniach i granicach

międzyfazowych (Hall-Stoodley i in. 2004). Ze wszystkich definicji biofilmu można wyróżnić trzy najważniejsze elementy – komórki, matrycę egzopolimerową oraz powierzchnię. Usunięcie jednego z tych elementów sprawia, że biofilm nie będzie się rozwijał. Warto jednak zdawać sobie sprawę, że biofilm występuje wszędzie, od kadłubów statków i rurociągów, przez powierzchnie implantów i soczewek kontaktowych, po jamę ustną i przewód pokarmowy (Dunne 2002). Chociaż opracowano już modyfikacje powierzchniowe opóźniające adhezję bakterii (Banerjee i in. 2011), to nie wymyślono żadnego sposobu, który całkowicie by jej zapobiegał. Nie zaobserwowano również żadnego gatunku bakterii, który rozwijał by się wyłącznie w formie planktonicznej.

Istotną cechą biofilmów jest ich różnorodność wynikająca z faktu występowania kilku gatunków mikroorganizmów w danym środowisku. Wielegatunkowość biofilmu sprawia, że produkty metabolizmu jednego gatunku mikroorganizmów mogą stanowić produkty spożywcze dla innego. Podobnie jest jeżeli chodzi o ligandy, adhezja jednego gatunku może zapewnić przyczepność dla drugiego. Oczywiście może też zaistnieć sytuacja odwrotna, rywalizacja o składniki odżywcze sprawi, że jeden mikroorganizm wyprze z biofilmu drugi, lub też produkty przemiany metabolicznej jednego gatunku będą szkodliwe dla drugiego (Dunne 2002).

### **3. Przegląd literatury**

#### **a) struktura biofilmu**

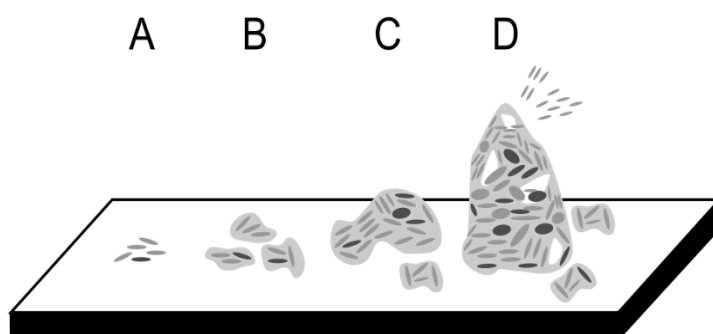
Strukturalna i rozwojowa złożoność biofilmu i jej znaczenie zarówno w środowisku naturalnym i tym stworzonym przez człowieka jest coraz bardziej zauważalna w ciągu ostatnich dekad dzięki współistnieniu zaawansowanego obrazowania i technik molekularnych. Obserwacje *in situ* biofilmów za pomocą skaningowej konfokalnej mikroskopii laserowej pokazały pooddzielane wodnymi kanałami mikrokolonie mikroorganizmów rosnące w heterogenicznych matrycach. Zaobserwowana, niezwykle złożona architektura była pierwszym wskazaniem do tego, że ewolucja biofilmu nie była prosta i jednolita, a raczej złożona i zróżnicowana. Mikrostruktura biofilmu przypomina podwodną rafę koralową z kopcami, kanałami i jaskiniami, z tą różnicą, że zamiast zwapnionego szkieletu występuje egzopolimerowa matryca. Zróżnicowana powierzchnia biofilmu jest doskonałym miejscem do wtórnej kolonizacji mikroorganizmów, a przepływająca kanałami ciecz wypłukuje i rozbija mikroby, przenosząc je z prądem i osadzając w celu dalszej kolonizacji. Potencjał biofilmu do przeżycia wynika z dostępności składników odżywczych i efektywności odprowadzania odpadów. Tak więc to architektura kanałów stanowi pierwsze ogniwo między strukturą a funkcją (Dunne 2002; Flemming i Wingender 2010).

Dzięki rozwojowi technik mikrobiologicznych opracowano wiele technik laboratoryjnych pozwalających powtarzalnie odtworzyć strukturę biofilmu w warunkach *in vitro*. Jedną z tych technik jest hodowla biofilmu na powierzchni zanurzonej w cieczy w warunkach przepływu. Osiągane struktury przypominają filary przeplatane kanałami wodnymi. Inną techniką jest hodowla biofilmu na granicy faz ciecz-powietrze. Brak stałej powierzchni na której rozpoczyna się wzrost wymusza w drobnoustrojach większy potencjał samoorganizacyjny. Brak przepływu w pobliżu biofilmu na odsłoniętej powierzchni umożliwia również tworzenie bardziej złożonych struktur. Najbardziej popularną i najbardziej skuteczną metodą jest jednak hodowla biofilmu w medium agarowym. Niestety do chwili obecnej żadne eksperymentalne podejście nie spełniło wszystkich wymagań jednocześnie. Każda z metod stanowi uzupełnienie innych. Mimo to, techniki laboratoryjne pozwoliły na opisanie struktury biofilmów, określenie składu macierzy polimerowej oraz zbadanie etapów powstawania biofilmu (Sutherland 2001; Branda i in. 2005).

#### **b) adhezja i rozwój biofilmu**

Proces przyłączania się mikroorganizmów do powierzchni żyjących lub abiotycznych jest podyktowany wieloma zmiennymi, w tym gatunkiem mikrobu, składem powierzchni, czynnikami środowiskowymi i uwarunkowaniami genetycznymi. Adhezja pierwotna (Rys. 1 A) z powierzchniami abiotycznymi jest zwykle zależna od niespecyficznych czynników jak oddziaływanie hydrofobowe. Adhezja do żywej tkanki jest osiągana zazwyczaj przez oddziaływanie Adhezję drobnoustrojów można więc podzielić na dwa etapy – pierwotny i wtórny. Czasem wyróżnia się dodatkowo etap kondycjonowania powierzchni, który związany jest z modyfikacją podłoża przez

otoczenie, np. poprzez adsorpcję różnych związków i zmianę właściwości powierzchni. specyficzne przez specjalne cząstki i ich mechanizmy dokujące (poprzez lektyny, ligandy lub adhezyny). Adhezja pierwotna związana jest zazwyczaj z losowym spotkaniem mikroorganizmu w formie planktonicznej ze skondycjonowaną powierzchnią. Etap ten jest odwracalny i zależy od wielu czynników fizykochemicznych. Organizm musi zostać odpowiednio przybliżony do powierzchni – w sposób losowy na przykład poprzez strumień płynący po powierzchni, lub też w sposób ukierunkowany poprzez chemotaksję i ruchliwość mikroorganizmu. Dostateczne zbliżenie powoduje reakcję wiążącą lub odpychającą w zależności od wypadkowej siły oddziaływań powierzchni z mikroblem (oddziaływań elektrostatycznych, sterycznych, hydrofobowych, sił van der Waalsa, sił hydrodynamicznych i innych). W zależności od kondycjonowania powierzchni siła wypadkowa może się zmieniać w czasie i tak np. pierwotna adhezja *Staphylococcus epidermidis* do polietylenu pokrytego płytkami osocza jest mniejsza niż do niepokrytego. W przypadku gdy przeważają siły odpychające, drobnoustroje mogą wiązać się poprzez interakcje molekularne, w których pośredniczą adhezyny zgromadzone na powierzchni komórki (Dunne 2002).



**Rys. 1.** Etapy tworzenia biofilmu: A) adhezja pierwotna, B) adhezja wtórna „kotwiczenie” poprzez wytwarzanie egzokomórkowej macierzy polimerowej, C) wzrost i rozwój biofilmu, D) dojrzały biofilm i odrzucanie komórek planktonicznych

Drugim etapem adhezji jest kotwiczenie (Rys. 1 B) przy wykorzystaniu specyficznych wiązań za pośrednictwem adhezyn. Luźno związane na powierzchni mikroorganizmy wytwarzają egzopolisacharydy, które wchodzą w kompleksy z materiałem podłoża i/lub specyficznymi ligandami. Etap ten jest nieodwracalny i trwale wiąże mikroby z powierzchnią. Mikroorganizmy przyklejają się również same do siebie jak i do innych gatunków tworząc skupiska na powierzchni. Co ciekawe, obecność jednego gatunku może sprzyjać rozwojowi drugiego (Stewart i Costerton 2001).

Nieodwracalne związanie drobnoustrojów z powierzchnią rozpoczyna kolejny etap – dojrzewanie biofilmu (Rys. 1 C). Mikroorganizmy replikują i umierają, a gęstość i złożoność biofilmu wzrasta. W tym samym czasie wydzieliny zewnątrzkomórkowe wiążą się z innymi związkami tworząc zwartą matrycę (Flemming i Wingender 2010).

Potencjał wzrostu jakiegokolwiek biofilmu uwarunkowany jest dostępnością składników odżywczych w bezpośrednim otoczeniu, perfuzją substancji odżywczych do komórek w biofilmie oraz efektywnym usuwaniem odpadów. Przepływ hydrodynamiczny w biofilmie reguluje wymianę masy i sprzyja bardziej wzrostowi niż erozji. Po przekroczeniu przez biofilm masy krytycznej z najbardziej zewnętrznej warstwy zaczynają odrywać się mikroorganizmy planktonowe (Rys. 1 D). Przechodzą one na pobliskie powierzchnie i w przypadku korzystnych warunków do wzrostu stanowią początek nowych kolonii.

Adhezja, wzrost, dojrzewanie i rozkład biofilmu regulowane są poprzez ekspresję genową cząsteczek sygnałowych. Na tej drodze generowane są nowe wzorce wzrostu drobnoustrojów, ich współpracy i wydajności, dzięki czemu w sposób prymitywny naśladują tkankę eukariotyczną.



Strukturalną i czasową złożoność biofilmu można modelować w warunkach laboratoryjnych przy użyciu prostych reguł, które opierają się na zlokalizowanych wzorcach wzrostu określonych przez rozmieszczenie składników odżywczych i ścinanie płynu. Tradycyjne eksperymenty laboratoryjne koncentrują się na przyłączaniu planktonowych komórek do powierzchni i późniejszym wzroście biofilmu. Oddzielanie się i rozprzestrzenianie komórek jest rzadziej rozważane. Odrzucanie się komórek od biofilmu może być związane z czynnikami zewnętrznymi, jak zwiększone ścinanie płynów, lub poprzez procesy zachodzące wewnątrz biofilmu, takie jak endogenna degradacja enzymatyczna, uwalnianie EPS (*Extracellular polymeric substance*) lub białek wiążących z powierzchnią. Odrzucanie jest zwykle postrzegane z perspektywy kontroli (strategie usuwania biofilmu) lub zanieczyszczeń urządzeń w przemyśle spożywczym lub kanalizacyjnym (lub też urządzeń medycznych i dentystycznych). U niektórych gatunków rozpraszanie się biofilmów jest procesem aktywnym, pozwalającym kolonizować nowe miejsca. Można wyróżnić trzy strategie rozprzestrzeniania się biofilmu. Pierwsza polega na rozsiewaniu pojedynczych komórek z mikrokolonii do objętości płynu lub otaczającego podłoża, druga na odrzucaniu agregatów komórek, trzecia na rozprzestrzenianiu się komórek po powierzchni (Branda i in. 2005).

c) matryca polimerowa

W naturalnych warunkach komórki bakteryjne są najczęściej spotykane w bliskim związku z powierzchniami i granicami międzyfazowymi w postaci wielokomórkowych agregatów (biofilmów). Forma biofilmu przynosi wiele korzyści, z czego najważniejszą jest ochrona społeczności komórkowej przed szkodliwymi czynnikami środowiska zewnętrznego. Obserwacje naturalnie występujących biofilmów czy to w kwaśnych ściekach kopalnianych czy to w płytce nazębnej wykazały ogromną różnorodność. Dlatego też środowisko naukowe zainteresowane jest ich badaniem. Czy badania tych różnorodnych struktur biofilmów pozwalają poznać podstawowe zasady i mechanizmy molekularne leżące u podstaw tych wielokomórkowych organizacji? Badania genetyczne jednogatunkowych biofilmów zdają się odpowiadać twierdząc na to pytanie. Obecnie ogromną rolę w tworzeniu i utrzymywaniu społeczności wielokomórkowych przypisuje się wytwarzanej przez mikroorganizmy substancji zewnątrzkomórkowej, która wchodzi w skład matrycy pozakomórkowej. Zdolność do wytwarzania tych substancji jest wspólną cechą większości drobnoustrojów jednak istnieje znaczna różnorodność metod, za pomocą których ta matryca jest konstruowana (Flemming i Wingender 2010).

Matrycę biofilmu można uznać za unieruchomiony układ enzymatyczny, w którym środowisko i aktywność enzymu ulegają ciągłym zmianom i ewoluują do stanu zbliżonego do ustalonego. Ten stan ustalony może zostać radykalnie zmieniony przez zastosowanie zewnętrznych sił fizycznych, takich jak ścinanie, lub poprzez reakcje zewnętrzne lub wewnętrzne powodujące odrzucanie i utratę części obszarów biofilmu. Szeroki zakres środowisk, w których występują biofilmy powoduje, że niezwykle trudno jest uogólnić ich strukturę i właściwości fizjologiczne. Natura matrycy w gruncie rzeczy zależy od czynników wewnętrznych, które powstają zgodnie z profilem genetycznym komórek, oraz czynników zewnętrznych jak środowisko fizykochemiczne (Sutherland 2001).

Znaczna część matrycy biofilmu to woda, w zależności od konkretnego systemu może jej być do 97%. Woda związana jest w komórkach organizmów lub istnieje jako rozpuszczalnik, którego właściwości jak lepkość, zależą od rozpuszczonych w niej substancji. Wiązanie wody i jej ruchliwość w matrycy biofilmu są integralną częścią procesów dyfuzyjnych, które zachodzą w biofilmie. Oprócz wody i komórek drobnoustrojów, matryca biofilmu jest złożonym kompleksem składającym się z wydzielanych przez mikroorganizmy egzopolimerów, rozpuszczonych składników odżywczych i metabolitów, produktów lizy komórek oraz cząstek materiałów pochodzących z najbliższego otoczenia. Większość makromolekuł – białka, polisacharydy, DNA i RNA znajdują się wewnątrz komponentów komórek. Materiał komórkowy może stanowić od 2 do 15% całkowitego węgla organicznego biofilmu, reszta ma charakter zewnątrzkomórkowy. Badania z wykorzystaniem konfokalnego mikroskopu skaningowego wykazały, że biofilmy zawierają agregaty komórek drobnoustrojów w matrycy EPS, pory oraz liczne kanały wodne oddzielające mikrokolonie. EPS jest niekiedy do początkowego przyłączania komórek drobnoustrojów do powierzchni, ale produkcja

EPS jest niezbędna do adaptacji matrycy biofilmu. Polisacharydy obecne w EPS dynamicznie się przemieszczają, jeżeli matryca jest wystarczająca płynna może dochodzić do redystrybucji różnych typów komórek drobnoustrojów, jeżeli polimery te tworzą bardziej sztywne żele, komórki mogą być całkowicie unieruchomione (Branda i in. 2005).

Rzeczywista struktura matrycy biofilmu zależy od rodzaju komórek drobnoustrojów, ich stanu fizjologicznego, dostępnych składników odżywczych i panujących warunków fizykochemicznych. Komórki wewnątrz matrycy mogą być zdyspergowane i tworzyć cienką warstwę otoczoną przez EPS, lub jak w płytce nazębnej, tworzyć grubą przylegającą powłokę do tkanek jamy ustnej. Ponadto nawet we wczesnych etapach formowania się kolonii drobnoustrojów mogą pojawić się różnice, które będą widoczne w ostatecznej architekturze macierzy. Konfokalna mikroskopia skaningowa wykazała, że nawet w gęstej płytce nazębnej istnieją puste przestrzenie i systemy kanałów umożliwiających przepływ składników odżywczych, enzymów, metabolitów, produktów lizy komórek i innych substancji rozpuszczonych w całym kompleksie biofilmu.

Fakt, że bakterie wytwarzają zewnątrzkomórkowe polisacharydy wiadomo już od dziesięcioleci. Pozakomórkowe polisacharydy zakwalifikowano do dwóch grup – kapsularne polisacharydy otaczające komórki oraz egzopolisacharydy. Gdy bakterie są hodowane w ciekłym medium i następnie odwirowywane to pozakomórkowe polisacharydy, które pozostają związane z komórkami, są określane jako kapsularne, podczas gdy pozostałe określa się jako egzopolisacharydy. Jednak biorąc pod uwagę tak zorganizowane społeczności jak biofilmy, to w rzeczywistości nie są one tak łatwo rozpoznawalne. Wiele komórkowych polisacharydów wytwarzanych w biofilmach jest nierozpuszczalnych i nie daje się łatwo oddzielić od komórek, co komplikuje precyzyjne określenie ich struktur chemicznych. Niemniej jednak polisacharydy zewnątrzkomórkowe odgrywają ważną rolę w tworzeniu architektury biofilmu.

Wiele gatunków bakterii jak *Gluconacetobacter xylinus*, *Salmonella typhimurium* i *Escherichia coli* zdolne są do wydzielania celulozy. W kilku innych gatunkach bakterii wykryto obecność genów homologicznych do *G. xylinus* co sugeruje, że one również mogą syntezować celulozę. Oprócz celulozy przykładem polisachardu wydzielanego przez bakterie jest polisacharydowa adhezyna międzykomórkowa (PIA). Przykładem takich bakterii są *Staphylococcus epidermidis* i *Staphylococcus aureus* które mogą produkować PIA lub pokrewną poli-N-acetyloglukozaminę. Wiele drobnoustrojów zdolnych jest do wytwarzania kilku rodzajów polisacharydów. Ciekawym przykładem może posłużyć *Pseudomonas aeruginosa*, przez wiele lat uważano, że głównym składnikiem macierzy pozakomórkowej w biofilmach tego gatunku są alginiany. Przekonanie to wynikało z faktu, iż większość badań skupiała się na biofilmach wyizolowanych od chorych na mukowiscydozę, u których występowała nadprodukcja alginianów. W biofilmach szczepów laboratoryjnych nie znaleziono jednak za wiele alginianów. Zmienność szczepów bakteryjnych pod względem genetycznym wpływa na tak dużą różnorodność fenotypów biofilmu (Sutherland 2001; Flemming i Wingender 2010).

Chociaż EPS jest uważany za główny element macierzy biofilmu, to różne interakcje zachowują jej integralność strukturalną. Częsteczki polisacharydów mogą oddziaływać ze sobą, lub z innymi częsteczkami i tworzyć żele. Polisacharydy oddziałują również z białkami i glikoproteinami. W biofilmach jamy ustnej znaleziono również wiele innych interakcji, jednak nie zostały one dokładnie opisane. Wszystkie te interakcje mogą wzmacniać strukturę biofilmu, szczególnie na wczesnych etapach jego tworzenia.

Oprócz złożoności strukturalnej, matrycę biofilmu można uznać za funkcjonalną społeczność komórek, często osiągającą to, czego poszczególne gatunki komórek nie potrafią, inaczej mówiąc właściwości wspólnoty komórek w matrycy są lepsze niż suma poszczególnych gatunków.

#### **4. Podsumowanie**

Złożone grupy mikroorganizmów bytujące na powierzchniach i granicach międzyfazowych zorganizowane w wytwarzanej przez siebie matrycy polimerowej stanowią przedmiot badań wielu naukowców. Biofilmy istnieją od początku powstania życia na naszej planecie i jako struktura zapewniają homeostazę w trudnych i zmiennych warunkach środowiska. Miliardy lat ewolucji organizmów prokariotycznych pozwoliło wytworzyć mechanizmy obronne, które mimo rozwoju

technik mikroskopowych i mikrobiologicznych nie są do końca poznane. Elastyczność adaptacji mikroorganizmów do przeżycia w różnych warunkach na różnych powierzchniach z jednej strony fascynuje, z drugiej stanowi ogromny problem środowiska i medycyny. Dlatego też badania struktury biofilmów, składu macierzy polimerowej, mechanizmów adhezji, adaptacji i kolonizacji powierzchni jest priorytetem wielu dziedzin nauki.

## **5. Literatura**

- Banerjee I, Pangule RC, Kane RS (2011) Antifouling Coatings: Recent Developments in the Design of Surfaces That Prevent Fouling by Proteins, Bacteria, and Marine Organisms. *Advanced Materials* 23(60): 690-718.
- Branda SS, Vik A, Friedman L et al. (2005) Biofilms: the matrix revisited. *Trends in Microbiology* 13(1): 20-26.
- Dunne WM (2002) Bacterial adhesion: Seen any good biofilms lately? *Clinical Microbiology Reviews* 15(2): 155-167.
- Enning D, Garrelfs J (2014) Corrosion of Iron by Sulfate-Reducing Bacteria: New Views of an Old Problem. *Applied and Environmental Microbiology* 80(4): 1226-1236.
- Flemming HC, Wingender J (2010) The biofilm matrix. *Nature Reviews Microbiology* 8(9): 623-633.
- Hall-Stoodley L, Costerton JW, Stoodley P (2004) Bacterial biofilms: From the natural environment to infectious diseases. *Nature Reviews Microbiology* 2(2): 95-108.
- Miller MB, Bassler BL (2001) Quorum sensing in bacteria. *Annual Review of Microbiology* 55: 165-199.
- Stewart PS, Costerton JW (2001) Antibiotic resistance of bacteria in biofilms. *Lancet* 358 (9276): 135-138.
- Sutherland IW (2001) The biofilm matrix - an immobilized but dynamic microbial environment. *Trends in Microbiology* 9(5): 222-227.
- Westall F, de Wit MJ, Dann J et al. (2001) Early Archean fossil bacteria and biofilms in hydrothermally-influenced sediments from the Barberton greenstone belt, South Africa. *Precambrian Research* 106 (1-2): 93-116.

## 10. Wpływ ultradźwięków na właściwości reologiczne żeli

Influence of ultrasounds on rheological properties of gels

Łysik Dawid, Gutarowicz Małgorzata

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji, Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

Opiekun naukowy: prof. dr hab. inż. Jan R. Dąbrowski

Łysik Dawid: lysik.dawid@gmail.com

Słowa kluczowe: żelatyna, lepkość, makromolekuły

### Streszczenie

Ultradźwięki stosowane są w medycynie zarówno w sposób bierny (obrazowanie i stymulacja regeneracyjna tkanek) jak i czynny (rozbijanie kamieni nerkowych, cięcie tkanek). Fale akustyczne o znacznych natężeniach powodują pożądane nagrzewanie się tkanek, jednak jednocześnie wywołują nieodwracalne zmiany strukturalne pod wpływem przyłożonego pola mechanicznego. W przedstawionej pracy zbadano wpływ ultradźwięków na żele na bazie żelatyny, które symulują lepkość zachowanie tkanek zwierzęcych. W badaniach wykorzystano metodę oscylacji wymuszonych i wykazano wzrost wartości modułów lepkości po zastosowaniu ultradźwięków.

### 1. Wstęp

Fale mechaniczne rozchodzą się w ośrodkach sprężystych (ciałach stałych, cieczach i gazach) poprzez rozprzestrzenianie się drgań cząsteczek tego ośrodka. Przykładem fal mechanicznych są fale akustyczne, które rozchodząc się w danym ośrodku powodują zaburzenia ciśnienia w postaci fali podłużnej. Zmiany położenia cząsteczek w ośrodku sprężystym można opisać równaniem podłużnej fali płaskiej rozchodzącej się w kierunku  $r$  (Feynman 1969):

$$y(r, t) = y_0 \cos(\omega t - kr - \varphi)$$

gdzie  $y$  to miara odkształcenia ośrodka,  $y_0$  to amplituda fali,  $\omega$  częstość kołowa,  $t$  czas,  $k$  to liczba falowa określana wzorem  $\omega/c$ , a  $\varphi$  to faza początkowa fali.

Intensywność rozchodzącej się fali akustycznej wyraża się natężeniem dźwięku, które określa się iloczynem prędkości cząsteczki  $v$  i ciśnienia akustycznego  $p$ :

$$I = pv$$

Wiedząc, że prędkość jest pierwszą pochodną przesunięcia  $y$  po czasie  $t$ , można zapisać równanie zmian prędkości cząsteczki ośrodka:

$$v(r, t) = \frac{\partial y}{\partial t}(r, t) = \omega \cos y_0(\omega t - kr + \varphi)$$

Korzystając z zależności:

$$p = -dc^2 \frac{\partial y}{\partial r}$$

można zapisać równanie ciśnienia wywieranego przez cząsteczkę na ośrodek:

$$p(r, t) = -dc^2 \frac{\partial y}{\partial r}(r, t) = dc^2 k \cos y_0(\omega t - kr + \varphi)$$

Z poprzednich rozważań wynika również, że natężenie dźwięku  $I$  jest wprost proporcjonalne do kwadratu amplitudy ciśnienia akustycznego  $p$  i odwrotnie proporcjonalne do iloczynu gęstości ośrodka  $d$  i prędkości  $c$  rozchodzenia się fali akustycznej w danym ośrodku:

$$I = \frac{p^2}{dc}$$

Im większe ciśnienie akustyczne tym większe natężenie, które niesie ze sobą zmiany właściwości ośrodka.

Fale akustyczne w zależności od częstotliwości dzieli się na infradźwięki (poniżej 20 Hz), pasmo słyszalne (od 20 Hz do 20 kHz) oraz ultradźwięki (powyżej 20 kHz). Z racji tego, że operowanie wartościami ciśnienia jest kłopotliwe (ze względu na dużą rozpiętość skali) wprowadzono pojęcie poziomu ciśnienia akustycznego  $L_p$ :

$$L_p = 10 \log \frac{\langle p^2 \rangle}{p_0^2}$$

Mimo, iż nie słyszymy infradźwięków i ultradźwięków to mają one wpływ na nasz organizm. Infradźwięki mają bardzo dużą długość fali i mogą propagować przez wiele kilometrów. Im niższa jest ich częstotliwość tym wyższy jest próg ich słyszalności. Zazwyczaj wywołują one drgania rezonansowe narządów człowieka i przy dłuższym oddziaływaniu mogą doprowadzić do zaburzenia systemu oddychania, zakłócenia układu równowagi oraz bólów i zawrotów głowy. Ultradźwięki ze względu na specyfikę oddziaływań znalazły zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i medycyny. Wykorzystuje się je w sposób zarówno bierny jak i czynny. Biernie zastosowanie polega na wytwarzaniu i detekcji fal o takich natężeniach, które nie niszczą badanej struktury np. w defektoskopii i ultrasonografii. Zastosowanie wyższych natężeń powoduje zmiany fizyczne, chemiczne i biologiczne ośrodka. Powstanie dużych ciśnień lokalnych w ośrodku prowadzi do nieodwracalnych procesów np. kawitacji, koagulacji i dyspergowania cząsteczek ośrodka. Właściwość ultradźwięków do zmiany struktury wykorzystuje się m.in. w myjkach ultradźwiękowych, za pomocą których usuwa się substancje zanieczyszczające dany obiekt. Czynne wykorzystanie ultradźwięków w medycynie wiąże się z wywołaniem efektów cieplnych lub skupieniem energii mechanicznej w zlokalizowanym obszarze. Wybiórce nagrzewanie przy odpowiednich parametrach działa jak masaż i wywołuje korzystne efekty w leczeniu schorzeń reumatycznych oraz stymulowaniu regeneracji tkanek. Skupienie energii na małym obszarze wykorzystywane jest w kruszeniu kamieni nerkowych oraz cięciu tkanek.

Na skutek oddziaływania ultradźwięków na tkanki część energii mechanicznej zamieniana jest na ciepło i zazwyczaj jest to działanie pożądane. Ilość zaabsorbowanej energii zależy od natężenia i częstotliwości fali oraz ciepła właściwego i równowagi termodynamicznej tkanek. Ciepło generowane jest w miejscach o wysokim współczynniku absorpcji – kościach, ścięgnach i mięśniach. Największe nagromadzenie energii występuje na granicach ośrodków co związane jest z odbiciem fal ultradźwiękowych. W niektórych przypadkach oprócz działań pożądanych mogą wystąpić przegrzania prowadzące do uszkodzenia tkanek, dlatego istotne jest odpowiednie ustawienie parametrów fali oraz kontroli czasu ekspozycji.

Fale mechaniczne w postaci ultradźwięków mogą wywoływać naprężenia w tkankach prowadząc do zmian wewnątrz i na zewnątrz komórek. W wyniku występowania różnic w gęstości tkanek, fale akustyczne powodują powstanie sił o charakterze oscylacyjnym na granicach ośrodków. Miejscowe skupienia pola ultradźwiękowego wywołują również powstanie sił związanych ze zmianą lepkości ośrodka w wyniku których występują lokalne przepływy strumieniowe (Barnett i in. 1997).

Wystąpienie niejednorodnego pola naprężeń prowadzi do zmian właściwości tkanek. W przypadku płynów biologicznych, które chemicznie można traktować jako suspensje, działanie ultradźwięków wywołuje skręcanie lub wirowanie zawieszonych w cieczy komórek i molekuł. Wynika to z ich niesymetrycznej budowy i dążenia do zmniejszenia energii – komórka lub makromolekuła obraca się tak by zmniejszyć prędkość obrotową. W konsekwencji tych ruchów

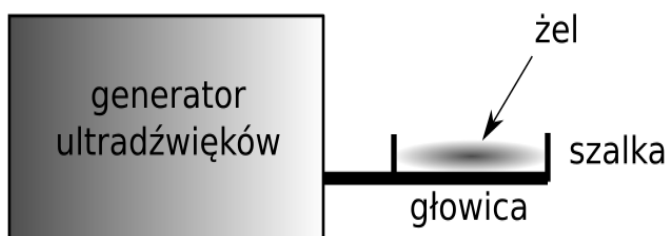
zmienia się lepkość i charakterystyka przepływu płynów. Tkanki stałe zbudowane są z biopolimerów (np. polipeptydów) które pod wpływem naprężeń rozciągają się lub kurczą co prowadzi do zmiany elastyczności lub całkowitego zerwania wiązań i segmentacji łańcuchów. Na poziomie komórkowym, przepływ strumieniowy może powodować zmianę ładunku powierzchni komórek, zmianę przepuszczalności błony komórkowej lub jej przerwanie (Johns 2002). Potencjalną metodą badań efektów związanych z oddziaływaniem ultradźwięków na tkanki jest określenie ich charakterystyk reologicznych.

Reologia zajmuje się opisem odkształceń ciał pod wpływem przyłożonych naprężeń. Idealne ciała stałe odkształcają się sprężysto, energia zużyta na odkształcenie jest całkowicie odzyskiwana po usunięciu naprężeń. Idealne ośrodki płynne deformują się nieodwracalnie, a energia zużyta na odkształcenie zostaje rozproszona w formie ciepła. Ciała rzeczywiste, jak tkanki, nie są ani idealnymi ciałami sprężystymi, ani idealnymi ośrodkami płynnymi. W zależności od przyłożonych naprężeń i skali czasu te same ciała mogą zachowywać się bardziej lub mniej sprężysto (lub bardziej lub mniej lepko). Jedną z metod badań zachowania lepkosprężystego ciał jest metoda oscylacji wymuszonych.

## 2. Materiały i metody

Badaniom poddano żele utworzone na bazie żelatyny o stężeniu 6%, 8% i 10%. Żelatyna to bezbarwne, przezroczyste ciało stałe będące mieszaniną białek i peptydów. Według klasyfikacji anatomiczno-terapeutyczno-chemicznej (ATC) należy do grupy preparatów krwiozastępczych i w odpowiednich stężeniach może stanowić materiał naśladujący tkankę zwierzęcą.

Po rozpuszczeniu żelatyny w ciepłej wodzie destylowanej roztwory o odpowiednich stężeniach przelano do jednakowych szalek o średnicy 50 mm. Po upływie 30 min zżelowane roztwory poddawano 30 minutowemu oddziaływaniu ultradźwięków (Rys. 1). Badaniom reologicznym metodą oscylacji wymuszonych poddawano żele przed i po działaniu ultradźwięków (w sumie 6 próbek) za pomocą urządzenia Haake Rheostress 6000 w układzie płytka-płytki (o średnicy 35 mm).

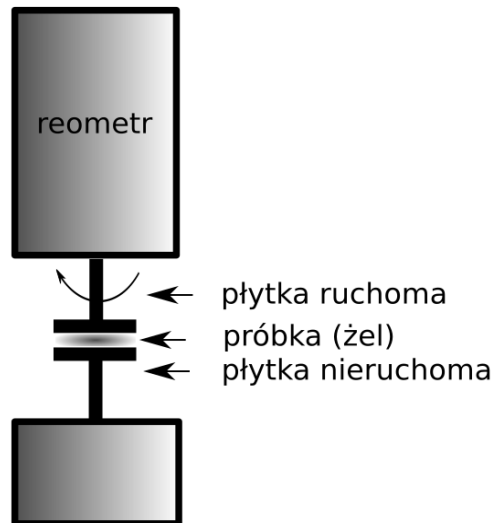


**Rys. 1.** Schemat stanowiska do badania oddziaływania ultradźwięków

W metodzie oscylacji wymuszonych zamiast stosowania stałej wartości naprężenia wykorzystuje się ścinanie, którego naprężenie przykładane jest w postaci sinusoidalnej funkcji czasu:

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$$

Reometr (czyli urządzenie do pomiaru właściwości reologicznych) mierzy wówczas odkształcenie zależne od czasu. Pomiary stosujące oscylacje nazywa się również dynamicznymi i pozwalają uzyskać dane dotyczące lepkości i sprężystości w funkcji czasu – wiąże prędkość kątową lub częstotliwość z wywołującym je naprężeniem lub odkształceniem. W metodzie oscylacji wymuszonych badana próbka znajduje się między dwoma płytkami – ruchomą i nieruchomą (Rys. 2). Ruchoma płytka podczas badań wychyla się o pewien kąt  $\varphi$ . Maksymalne wychylenie wywołuje naprężenie amplitudowe  $\tau_0$ .



**Rys. 2.** Schemat reometru.

Reakcję sprężystą próbki można zapisać wzorem:

$$\tau = G\gamma$$

gdzie  $G$  to stała sprężystości,  $\gamma$  to odkształcenie.

Reakcję lepką próbki wyraża wzór:

$$\tau = \eta \frac{\partial \gamma}{\partial t}$$

gdzie  $\eta$  to lepkość roztworu.

Zatem odkształcenie sprężyste i naprężenie w próbce podczas badań oscylacyjnych można zapisać jako:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\tau = G\gamma_0 \sin(\omega t)$$

a gradient odkształcenia i naprężenie ścinające w lepkiej próbce:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t)$$

$$\tau = \omega \eta \gamma_0 \cos(\omega t) = \omega \eta \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

gdzie  $\delta$  to kąt przesunięcia fazowego.

Dla ciała sprężystego naprężenie i odkształcenie jest zgodne w fazie i kąt przesunięcia fazowego wynosi  $0^\circ$ . Gdy naprężenie osiąga maksimum dotyczy to również powstającego odkształcenia. Dla ciała lepkiego reakcja na naprężenie przesunięta jest w fazie o kąt  $90^\circ$ , odkształcenie ciała jest „opóźnione”. Oczywiście jest, że reakcja na naprężenie zgodna w fazie nazywana jest „sprężystą”, a przesunięta o kąt  $90^\circ$  „lepką”. Jeżeli kąt przesunięcia fazowego znajdzie się pomiędzy  $0^\circ$  i  $90^\circ$  reakcję można nazwać „lepkosprężystą”. Rzeczywiste ciała lepkosprężyste są trudne w opisie matematycznym ponieważ wartość przesunięcia fazowego  $\delta$  zależy od częstotliwości

$f$ . Dlatego też wprowadza się pojęcie zespolonego modułu  $G^*$ , który określa całkowity opór substancji na przyłożone naprężenie:

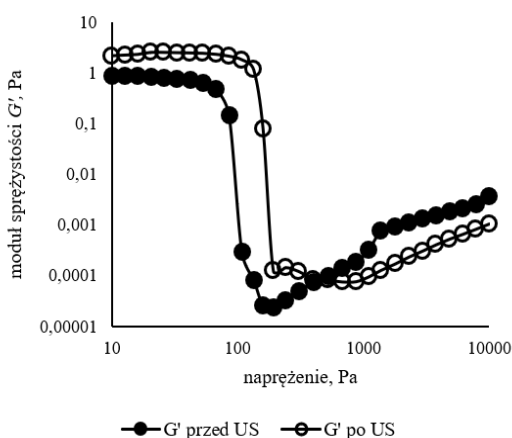
$$G^* = \frac{\tau_0(t)}{\gamma_0(t)} = G' + iG'' = G^* \sin \delta + iG^* \cos \delta$$

Moduł  $G'$  zwany również modułem „magazynowania” określa energię naprężenia, która została czasowo zmagazynowana i może zostać później odzyskana. Moduł  $G''$  określa „straconą” energię, która została zużyta podczas odkształcania. Im wyższa wartość  $G'$  względem  $G''$  tym substancja zachowuje się bardziej sprężysto (dla  $G'=G^*$  i  $G''=0$  substancja jest całkowicie sprężysta).

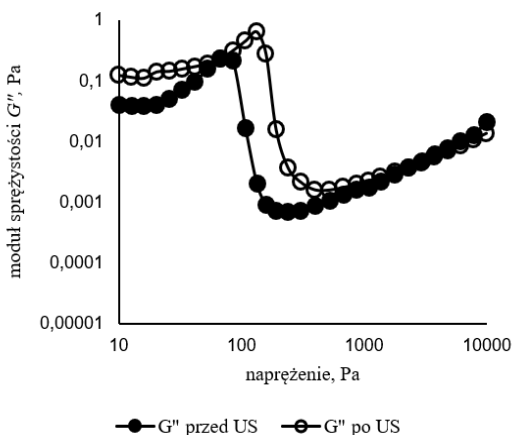
Przygotowane próbki przebadano pod kątem wyznaczenia liniowego zakresu lepkosprężystości oraz określenia wartości naprężeń ścinających, przy których struktura ulega zniszczeniu i przechodzi w fazę płynną. Uzyskane dane pozwolą określić wpływ działania ultradźwięków na strukturę i właściwości mechaniczne żeli symulujących tkankę zwierzęcą.

### 3. Wyniki

Na Rys. 3 i 4 przedstawiono wyniki badania przemiatania amplitudą od 10 do 10 000 Pa żelu o stężeniu żelatyny 6%.



**Rys. 3.** Moduł sprężystości w funkcji naprężenia żelu o stężeniu 6% przed i po działaniu ultradźwięków,  $f = 0,1$  Hz

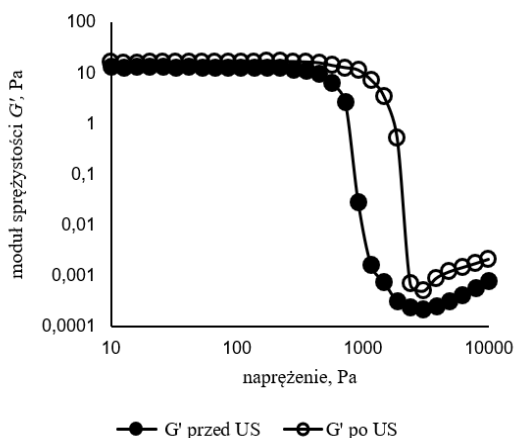


**Rys. 4.** Moduł lepkości w funkcji naprężenia żelu o stężeniu 6% przed i po działaniu ultradźwięków, dla  $f = 0,1$  Hz

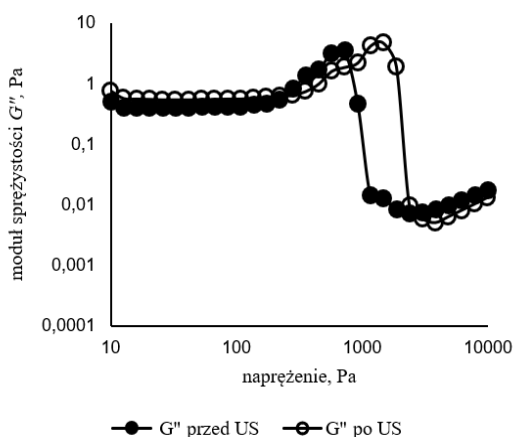


Ze względu na duże zakresy wykorzystywanych naprężeń oraz znaczne różnice w uzyskiwanych wartościach modułów sprężystości i lepkości wykresy przedstawiono się w skali logarytmicznej. W badanych próbkach żelu o stężeniu 6% zakres liniowej lepkośćsprężystości (zakres naprężeń, w których linia przebiegu  $G'$  i  $G''$  jest równoległa do osi x) dochodzi do 20 Pa, wraz ze wzrostem naprężeń ścinających próbki stają się nieliniowo lepkośćsprężyste (Storm i in. 2005). Struktura próbki nie poddanej działaniom ultradźwięków ulega zniszczeniu przy naprężeniach wynoszących ok. 85 Pa, natomiast próbka poddana działaniom ultradźwięków przechodzi w fazę płynną przy ok. 135 Pa. Efekt spadku wartości modułów  $G'$  i  $G''$  związany jest z uporządkowaniem struktury w kierunku odkształcenia. Dalsze zwiększanie naprężenia (powyżej 1000 Pa) powoduje efekt odwrotny – w uporządkowanej strukturze tworzą się agregaty makrocząsteczek co skutkuje zwiększeniem właściwości lepkośćsprężystych żelu (Chen i in. 2010).

Na Rys. 5 i 6 przedstawiono wyniki badania przemiatania amplitudą od 10 do 10 000 Pa żelu o stężeniu żelatyny 8%.



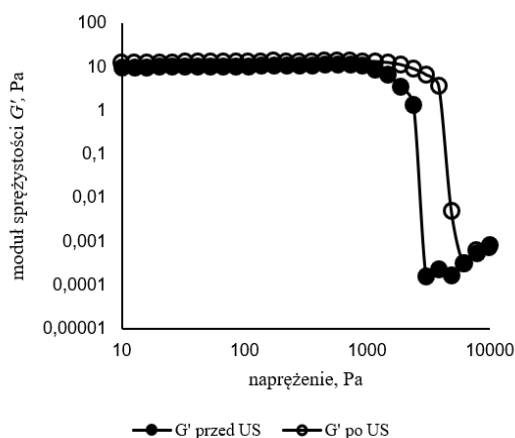
**Rys. 5.** Moduł sprężystości w funkcji naprężenia żelu o stężeniu 8% przed i po działaniu ultradźwięków,  $f = 0,1$  Hz



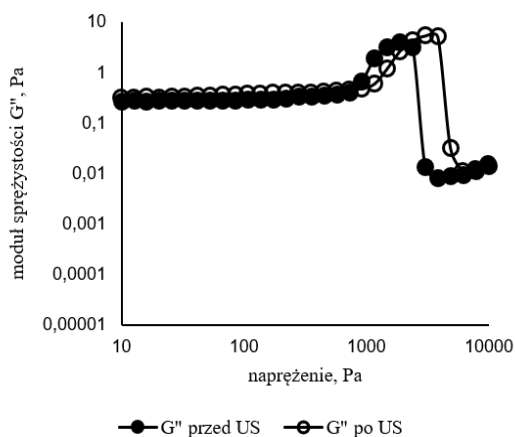
**Rys. 6.** Moduł lepkości w funkcji naprężenia żelu o stężeniu 8% przed i po działaniu ultradźwięków, dla  $f = 0,1$  Hz

Dla żelu o stężeniu 8% zakres liniowej lepkośćsprężystości rozszerzył się do 200 Pa. Wyższe stężenie żelatyny spowodowało przesunięcie się punktu złamania struktury do 700 Pa przed działaniem ultradźwięków i do 1500 Pa po działaniu ultradźwięków. Widoczny jest również efekt aglomerowania makrocząsteczek dla wysokich wartości naprężeń ścinających.

Na Rys. 7 i 8 przedstawiono wyniki badania przemiatania amplitudą od 10 do 10000 Pa żelu o stężeniu żelatyny 10%.



**Rys. 7.** Moduł sprężystości w funkcji naprężenia żelu o stężeniu 10% przed i po działaniu ultradźwięków,  $f = 0,1$  Hz



**Rys. 8.** Moduł lepkości w funkcji naprężenia żelu o stężeniu 10% przed i po działaniu ultradźwięków, dla  $f = 0,1$  Hz

Podobnie jak w przypadku żelu o stężeniu 8%, zakres liniowej lepkosprężystości żelu o stężeniu 10% rozszerzył się do 900 Pa. Wraz ze wzrostem stężenia punkt w którym sprężysta struktura przechodzi w lepką przesunął się ku wyższym naprężeniom (2400 Pa przed działaniem ultradźwięków i 3000 Pa po działaniu ultradźwięków).

#### 4. Dyskusja i wnioski

W pracy przedstawiono wpływ działania ultradźwięków na właściwości reologiczne żeli na bazie żelatyny. W pewnym zakresie stężeń, żele na bazie żelatyny pozwalają odtworzyć właściwości lepkosprężyste tkanek zwierzęcych. W badaniach wykorzystano metodę oscylacji wymuszonych, w których naprężenie przykładane jest w postaci sinusoidalnej funkcji czasu. Dzięki tej metodzie możliwe jest określenie przebiegu zespolonego modułu lepkosprężystości w funkcji naprężeń.

Przeprowadzone badania wykazały zwiększenie modułów sprężystości i lepkości po działaniu ultradźwięków dla wszystkich przygotowanych próbek. Wzrost modułów lepkosprężystości świadczy o zmianach w strukturze przebadanych żeli (Mackintosh i in. 1995). Fale akustyczne o wysokiej częstotliwości rozchodzą się w roztworach biopolimerów zmieniając położenie pojedynczych makrocząsteczek (Barnett i in. 1997). Mogą one ulec obróceniu, skręceniu, skurczeniu

bądź też rozciągnięciu, wyprostowaniu i segmentacji. Zmiany na poziomie cząsteczkowym wynikają z faktu dążenia układów do zmniejszenia energii. Efekt taki występuje podczas mieszania bardzo lepkich płynów – splątane makrocząsteczki w pewnej odległości od mieszadła mając wysoką prędkość liniową, prostują się i rozciągają. Zmniejszenie energii układu wymaga zbliżenia się do mieszadła w celu zmniejszenia prędkości liniowej. Maksymalne nagromadzenie substancji wokół mieszadła blokuje przybliżanie się makrocząstek – jedynym sposobem jest „wspinanie się” po mieszadle w celu zmniejszenia gęstości. Efekt ten zwany jest efektem Weissenberga i doskonale oddaje zachowanie ciał lepkosprężystych. Działanie ultradźwięków wymusiło zmiany strukturalne doprowadzając do „umocnienia” żelowej struktury.

Badania żeli symulujących zachowanie tkanki zwierzęcej stanowią wskazanie do badań wpływu czynnych terapii ultradźwiękowych na tkanki ludzkie i wyznaczenia bezpiecznych wartości natężenia i częstotliwości stosowanych fal. W celu wyznaczenia pełnych charakterystyk reologicznych istotne jest wyznaczenie zależności modułów lepkosprężystych od stosowanych w badaniach częstotliwości przemiatania naprężeniami.

## **5. Literatura**

- Barnett SB, Rott HD, Terhaar GR (1997) The sensitivity of biological tissue to ultrasound. *Ultrasound in Medicine and Biology*. 23(6):805-812.
- Chen DTN, Wen Q, Janmey PA et al. (2010) Rheology of Soft Materials. *Annual Review of Condensed Matter Physics* 1:301-322.
- Feynman R (1969) *Lectures in Physics, Volume 1*. Addison Publishing Company
- Johns LD (2002) Nonthermal Effects of Therapeutic Ultrasound: The Frequency Resonance Hypothesis. *Journal of Athletic Training*. 37(3):293-299.
- Mackintosh FC, Kas J, Janmey PA (1995) Elasticity of semiflexible biopolymer networks. *Physical Review Letters* 75(24):4425-4428.
- Storm C, Pastore JJ, Mackintosh FC et al. (2005) Nonlinear elasticity in biological gels. *Nature* 435(7039):191-194.

## **11. Rozdział faz w emulsjach- opis oraz podejście teoretyczne**

Phase separation in emulsions-description and theory

Piotr Pacholski

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,  
Politechnika Łódzka

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Jerzy Sęk prof. PŁ

Piotr Pacholski: piotr.pacholski@edu.p.lodz.pl

**Słowa kluczowe:** demulgacja, stabilność emulsji, modelowanie destabilizacji emulsji

### **Streszczenie**

Proces demulgacji chemicznej jest szeroko spotykany w praktyce przemysłowej. W szczególności przemysł rafineryjny przetwarza duże ilości surowej ropy naftowej związanej z wodą w postaci emulsji którą należy demulgować celem rozdzielenia faz. Mechanizm destabilizacji emulsji jest zjawiskiem które nie zostało dokładnie przebadane. Artykuł ten przedstawia najistotniejsze cechy które wpływają na rozdział emulsji, opisuje najważniejsze pozycje literaturowe dotyczące tej kwestii, oraz prezentuje modelowe podejście do zagadnienia. Celem artykułu jest zebranie i usystematyzowanie wiedzy dotyczącej demulgacji emulsji z zastosowaniem środków chemicznych.

### **1. Wstęp**

Emulsje to mieszaniny dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy. Tworzą one układy bardzo rozpowszechnione w przyrodzie takie jak mleko bądź soki niektórych roślin. Są także produktami różnych gałęzi przemysłu, takich jak przemysł kosmetyczny, farmaceutyczny, bitumiczny bądź farb i lakierów. W przemyśle rafineryjnym pojęcie emulsji ropopochodnych jest bardzo znane, ponieważ praktycznie zawsze w surowej ropie naftowej obecna jest woda, którą należy usunąć przed dalszym przerobem tego medium.

Jednym z najważniejszych problemów związanych z właściwościami oraz przetwórstwem emulsji jest ich stabilność, która jest uwarunkowana wieloma czynnikami. Zazwyczaj zachowanie przez emulsje niezmiennych w czasie właściwości jest bardzo poszukiwaną cechą, jak na przykład w emulsjach kosmetycznych oraz spożywczych. Jednakże istnieją procesy, w których rozdział faz emulsji jest pożądanym. Są to na przykład: dehydratacja emulsji naftowych, odwadnianie smół oraz usuwanie oleju z wody kondensacyjnej. Destabilizacja emulsji może zachodzić z udziałem procesów takich jak: śmietankowanie, sedymentacja, flokulacja, inwersja faz, koalescencja oraz dojrzewanie Ostwaldowskie. W artykule tym przedstawione zostaną następujące modele demulgacji: bazujące na równaniu Stokes'a i jego modyfikacji, modelu empirycznego oraz modelu ruchu drogowego.

W praktyce przemysłowej niebagatelną rolę odgrywają demulgatory, czyli związki chemiczne posiadające właściwości powierzchniowo czynne. Są one zdolne do zmniejszenia napięcia na powierzchni kontaktu międzyfazowego, a w konsekwencji do destabilizacji emulsji. Demulgatory działają przeciwnie do emulgatorów- destabilizują emulsję oraz wspomagają procesy agregacji i koalescencji fazy rozproszonej (Schramm 2000). Zwykle są one używane w postaci roztworów wodnych o niskim stężeniu. Zasadniczo istnieją dwie grupy, które składają się na cząsteczkę demulgatora: hydrofobowa (łańcuchy węglowodorowe lub krzemooorganiczne) oraz hydrofilowa. Demulgatory formują się na granicy faz grupą polarną (hydrofilową) w kierunku wody, natomiast łańcuchem węglowodorowym w kierunku oleju. W ten sposób zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy faz występujących w układzie (Janocha, Bęben 2007).

Głównym celem artykułu jest przedstawienie zagadnienia demulgacji emulsji na drodze chemicznej, określenie głównych czynników decydujących o skuteczności tej metody oraz wskazanie modeli matematycznych używanych do symulacji procesu.

## 2. Opis zagadnienia

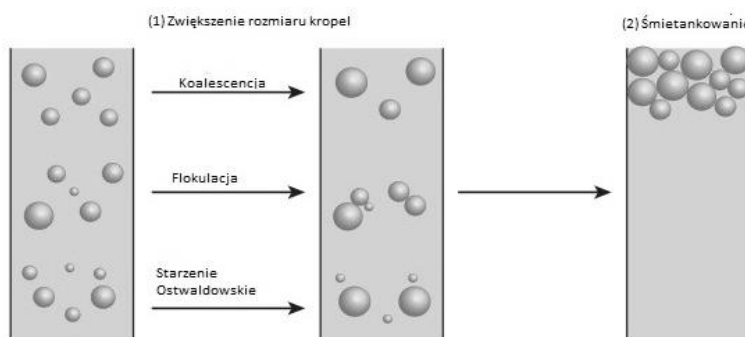
Proces demulgacji chemicznej jest najpowszechniej stosowaną metodą rozdziału emulsji typu „olej w wodzie”, jak i „woda w oleju” (Bin Mat i in.2006). W procesach przemysłowych demulgacja chemiczna powszechnie stosowana jest do oddzielenia oleju od wody, w celu uzyskania cieczy odpowiedniej do dalszego przetwarzania (Schramm 2006). Ten dynamiczny proces występuje w warunkach braku równowagi w układzie. Powodzenie wybranej chemicznej metody demulgującej zależy od (Mahmood 2009):

- Odpowiedniej ilości właściwie dobranego demulgatora
- Starannego wymieszania demulgatora z emulsją
- Wystarczającej ilości ciepła, w celu ułatwienia lub całkowitego rozbicia emulsji
- Dostatecznego czasu przebywania demulgatora w emulsji

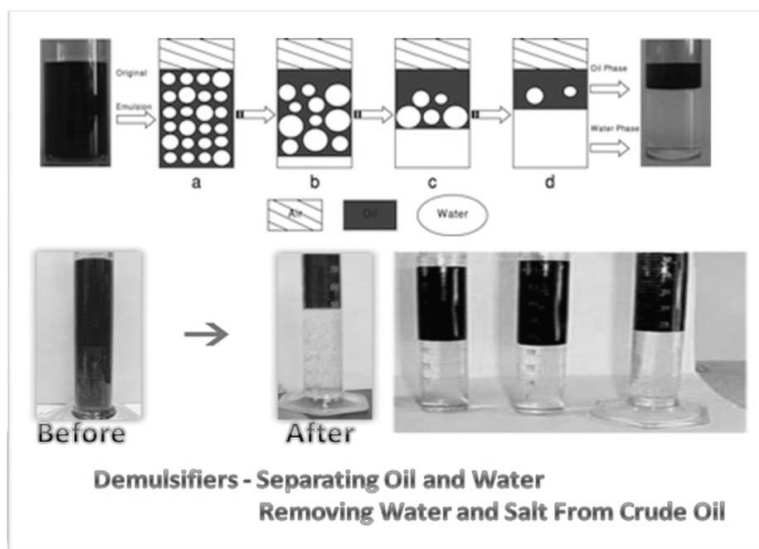
Z powodu występowania błony ochronnej na granicy faz woda/olej, rozerwanie jej wpływa na kinetykę adsorpcji oraz międzyfazowe właściwości reologiczne demulgatora (Bin Mat i in.2006). Zatem rolą demulgatora w procesie jest stłumienie gradientu napięcia na granicy faz, co powoduje obniżenie lepkości faz w emulsji, rozerwanie warstwy ochronnej między fazami oraz koalescencję (Mahmood 2009). Jak już wspomniano demulgatory są bardzo zbliżone do emulgatorów, ponieważ obie te substancje są środkami powierzchniowo czynnymi. W konsekwencji działanie demulgatora w emulsji polega na „odblokowaniu” efektu stabilizującego emulsję przez emulgator. Proces ten odbywa się w poprzez zjawisko flokulacji oraz koalescencji (Bin Mat i in.2006).

Flokulacja jest pierwszym etapem działania demulgatora, polegającym na połączeniu ze sobą kropeł fazy rozproszonej. Jeżeli błonka ochronna emulgatora wokół kropeł jest bardzo słaba nastąpi jej zerwanie pod wpływem flokulacji bez dalszego działania czynnika chemicznego. Jednakże w większości przypadków, błonka ochronna pozostaje nienaruszona i konieczna jest dodatkowa obróbka. Koalescencją natomiast nazywa się przerwanie błony ochronnej emulgatora i łączenie się kropeł fazy wewnętrznej. Po rozpoczęciu procesu koalescencji i zjednoczeniu kropeł, są one wystarczająco duże, aby mogły ulec uniesieniu (Mahmood 2009).

W przypadku emulsji surowej ropy naftowej, substancje stałe (takie jak: siarczki żelaza, glina, muł, błoto, parafina) mogą skomplikować proces demulgacji. Często substancje te są materiałem stabilizującym emulsje. Zatem usunięcie ich jest konieczne do osiągnięcia zadowalających efektów. Ryc. 1 przedstawia schemat procesu demulgacji układu emulsyjnego typu "olej w wodzie" (Heeres 2014). Na Ryc. 2 zaprezentowano zdjęcie z demulgacji emulsji typu „woda w oleju” (Rimpo India 2017).



**Rys. 1.** Dwuetapowy proces demulgacji emulsji typu O/W (Heeres 2014).



**Rys. 2.** Demulgacja emulsji typu W/O (Rimpo India 2017)

Kinetyka oraz wydajność procesu demulgacji chemicznej warunkowana jest przez trzy główne efekty (Ese i in. 1999):

- Przemieszczenie błonki ochronnej z granicy międzyfazowej woda/olej za pomocą demulgatora
- Flokulacja
- Koalescencja kropli fazy zdyspergowanej

Badacze wywnioskowali, że efektywne rozpuszczenie demulgatora w oleju zmniejsza gradient napięcia oraz lepkość na granicy faz, powodując zmniejszenie grubości błonki ochronnej emulgatora i czas osiągnięcia określonej jej grubości. Zatem kinetyka adsorpcji oraz wynikająca dynamiczna elastyczność granicy międzyfazowej to główne czynniki, które należy rozważyć w mechanizmie demulgacji i jej wydajności (Bin Mat i in.2006).

Inni naukowcy (Bhardwaj, Hartland 1998) przedstawili w swojej pracy, że obniżenie napięcia międzyfazowego oraz adsorpcji demulgatora na granicy ropa naftowa/woda jest konieczne, ale niewystarczające do przeprowadzenia skutecznego procesu demulgacji. Wykazali, że ważnymi cechami dobrego demulgatora jest wystarczające ciśnienie powierzchniowe oraz dobry podział między dwie fazy. Większość demulgatorów składa się z surfaktantów, które modyfikują właściwości powierzchni międzyfazowej woda/olej poprzez przemieszczenie, mieszanie oraz chemiczną neutralizację naturalnie występującego środka powierzchniowo czynnego w oleju, a tym destabilizując emulsję.

Różne rodzaje demulgatorów dają inne rezultaty w procesie demulgacji. Wiedza na temat powstawania i trwałości emulsji, rodzajów demulgatorów, mechanizmu procesu jest bardzo ważna w doborze odpowiedniego demulgatora oraz wydajności procesu demulgacji. Dodatkowo, przebieg procesów demulgacji jest zależny od takich parametrów jak wartość temperatury, pH, rodzaju rozcieńczalników i rozpuszczalników, ciśnienia oraz obecności cząstek stałych (Bin Mat i in.2006). Odpowiednie temperatury rozważane do stosowania w procesach na skalę laboratoryjną procesu demulgacji wynoszą od 50°C do 70°C, co jest zbliżone do rzeczywistych procesów (np. rafineryjnych). Międzyfazowa lepkość fazy wewnętrznej będzie się zmniejszać wraz ze wzrostem temperatury. Dzieje się tak, ponieważ szybkość „odwadniania” błonki ochronnej wokół kropli w emulsji wzrasta proporcjonalnie z temperaturą. W wyniku ogrzewania dwie fazy niemieszających się cieczy będą rozdzielone ze względu na różnice gęstości pomiędzy nimi.

Natomiast Tambe i Sharma (Tambe i Sharma 1993) dowiedli w swojej pracy, że emulsje typu „olej w wodzie” preferują niskie wartości pH w zakresie od 4 do 6, podczas gdy emulsje typu

„woda w oleju” wysokie wartości, znajdujące się w zakresie pH od 8 do 10. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów dowiedziono, że stabilność emulsji O/W zwiększa się ze wzrostem pH od 4 do 6, jednakże dalsze zwiększanie pH, od 6 do 8, a w rezultacie do 10 dała emulsję typu O/W stosunkowo mniej stabilną, natomiast bardziej stabilną emulsję typu W/O.

Sjoblom i inni (Sjoblim i in. 1991) wywnioskowali, że przy bardzo niskich i wysokich wartościach pH emulsje zdają się być stabilne, podczas gdy pośrednia wartość pH powoduje niestabilność. Optymalne wartości pH w obróbce emulsji olej/ropa naftowa wynoszą od 5 do 12. Ponadto, demulgatory stosowane do rozdziału emulsji są zależne od wartości pH. Stałe lub o wysokiej lepkości demulgatory muszą być rozpuszczalne w odpowiednich rozpuszczalnikach, aby zwiększyć rozpuszczalność demulgatora w oleju. Wynika to z faktu, że demulgatory są klasyfikowane ze względu na polarną (hydrofilową) część cząsteczki. W rezultacie proces demulgacji zostanie zakończony z powodzeniem. Stabilność emulsji zależy również od rozpuszczalności rozpuszczalników aromatycznych. Podczas gdy, rozpuszczalność rozpuszczalnika zmniejsza się, np. olej jest bardziej aromatyczny, formy olejowe są bardziej stabilne (Bin Mat i in.2006).

Gafonova (Gefanova 2000) wykazała, że wpływ rozpuszczalników aromatycznych i różnych ich struktur, jak: benzen, toluen, ksylen, etylobenzen oraz cymen, ma wpływ na stabilność emulsji. Wyniki wskazują, że aromatyczne rozpuszczalniki są bardziej efektywne w procesie destabilizacji emulsji. Ciśnienie jest mniej istotne w procesie demulgacji w porównaniu do temperatury. Jednakże napięcie międzyfazowe spada, gdy ciśnienie w układzie wzrasta. Efekty ciśnienia mają pośredni wpływ na stabilność emulsji w zależności od właściwości fizycznych układu.

W niektórych gałęziach przemysłu (np. rafineryjny) spotykane są w emulsjach cząstki stałe które stabilizują układ. Ich cechą jako środka stabilizującego jest zwilżalność w obu cieczach wchodzących w skład emulsji. Stanowią one pewnego rodzaju barierę mechaniczną, która zapobiega koalescencji kropli fazy wewnętrznej.

### 3. Przegląd modeli

Podejście modelowe do procesu rozpocząć warto od równania przedstawiającego szybkość opadania pojedynczej kulistej cząstki znajdującej się w cieczy. Gdy cząsteczka ta posiada niższą gęstość niż otaczająca ją ciecz, działa na nią siła grawitacji (McClements 1998):

$$F_g = -\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho_1 - \rho_2) \cdot g \quad (1)$$

gdzie:

r- promień cząsteczki fazy rozproszonej [m]

$\rho_1$ - gęstość cząstek fazy rozproszonej [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_2$ - gęstość cząstek fazy ciągłej [kg/m<sup>3</sup>]

g- przyspieszenie ziemskie [m/s<sup>2</sup>]

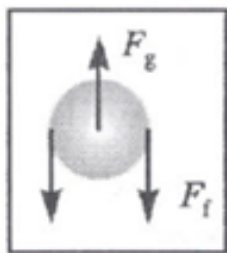
Gdy cząstka fazy rozproszonej unosi się do góry poprzez otaczającą ją ciecz, napotyka ona na hydrodynamiczną siłę tarcia, która działa w kierunku przeciwnym, a więc opóźnia jej ruch (Rys.3) (Walstra 2002):

$$F_f = 6 \cdot \pi \cdot \eta_1 \cdot r \cdot v \quad (2)$$

gdzie:

$\eta_1$ - lepkość fazy ciągłej [Pa·s]

v- prędkość procesu śmietankowania [m/s]



**Rys. 3.** Siły działające na kroplę emulsji podczas procesu śmietankowania (Walstra 2002).

Cząstka szybko osiąga stałą prędkość, gdzie siła skierowana do góry (na skutek siły ciężkości) równoważy siłę skierowaną w dół (na skutek siły tarcia), czyli  $F_g = F_t$ . Poprzez połączenie równań (1) i (2) oraz przekształcenie otrzymujemy równanie Stokes'a procesu śmietankowania pojedynczej kulistej cząstki w cieczy, które przedstawiono za pomocą równania (3). Znak dodatni lub ujemny, w równaniu Stokes'a determinuje ruch kropli w górę (+) lub w dół (-) (Walstra 2002).

$$u = \frac{2 \cdot g \cdot r^2 (\rho_1 - \rho_2)}{9 \cdot \eta} \quad (3)$$

gdzie:

$u$ - szybkość sedimentacji [m/s]

$g$ - przyspieszenie ziemskie [m/s<sup>2</sup>]

$r$ - średni promień kropli emulsji[m]

$\rho_1$ - gęstość cząstek fazy rozproszonej [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_2$ - gęstość cząstek fazy ciągłej [kg/m<sup>3</sup>]

$\eta$ - lepkość fazy ciągłej [Pa·s]

W praktyce obserwuje się duże odchylenia między prędkościami śmietankowania przewidywanymi przez prawo Stokes'a a pomiarami doświadczalnymi (Walstra 2002). Ponadto równanie Stokes'a zakłada występowanie poślizgu na granicy międzyfazowej, co jest tylko prawdą dla cząstek stałych. Płyn znajdujący się wewnątrz kropli fazy rozproszonej może się poruszać, gdy zostanie przyłożona siła do powierzchni kropli. W ten sposób siła tarcia, która przeciwstawia się ruchowi kropli, jest zmniejszana (Mahmood 2009). Powoduje to zwiększenie prędkości śmietankowania, co zaprezentowano wzorem (4) (Walstra 2002):

$$v = v_{Stokes} \frac{3(\eta_2 + \eta_1)}{(3\eta_2 + \eta_1)} \quad (4)$$

gdzie:

$\eta_2$ - lepkość fazy rozproszonej, Pas

Wyrażenie to sprowadza się do równania Stokes'a, gdy lepkość fazy rozproszonej jest znacznie większa niż fazy ciągłej ( $\eta_2 \gg \eta_1$ ). Z drugiej strony, gdy lepkość fazy wewnętrznej jest znacznie mniejsza niż fazy zewnętrznej ( $\eta_1 \gg \eta_2$ ) szybkość śmietankowania jest nawet półtora razy większa niż wartość przewidywana przez równanie Stokes'a. W praktyce w większości kropli w emulsji można przyjąć, że nie poruszają się, ponieważ są one otoczone lepko sprężystą międzyfazową warstwą, która zapobiega ich przemieszczaniu (Walstra 2002).



Prędkość śmietankowania kropeł w stężonych emulsji jest mniejsza niż rozcieńczonych ze względu na większą interakcję hydrodynamiczną między kroplami. W rozcieńczonych emulsjach (tj. <2% kropeł fazy rozproszonej) prędkość śmietankowania jest wyrażona przez następujący wzór (5) (Mahmood 2009, Walstra 2002):

$$v = v_{Stokes} (1 - 6,55 \cdot \phi) \quad (5)$$

gdzie:

$\phi$ - udział objętościowy kropeł fazy rozproszonej

W bardziej stężonych emulsjach oddziaływania hydrodynamiczne zmniejszają prędkość śmietankowania kropeł. Dobre przewidywania na zachowanie się stężonych emulsji podczas procesu śmietankowania daje półempiryczne równanie wyrażone zależnością (6) (Mahmood 2009, Walstra 2002):

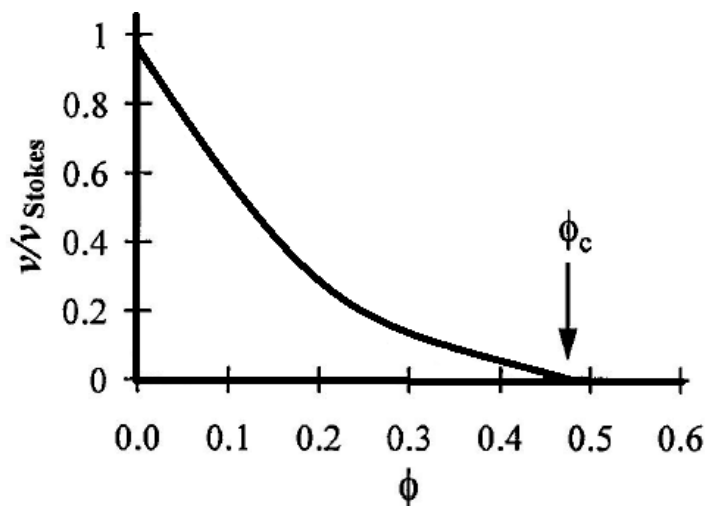
$$v = v_{Stokes} \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^{k \cdot \phi_c} \quad (6)$$

gdzie:

$\phi_c$ - krytyczny udział objętościowy kropeł fazy rozproszonej

k- parametr zależący od rodzaju emulsji

Równanie powyżej przewiduje, że szybkość śmietankowania zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia kropeł fazy rozproszonej, aż do całkowitego zahamowania procesu, gdy krytyczny udział objętościowy zostanie przekroczony, jak pokazano na wykresie na Ryc.3 (Walstra 2002).

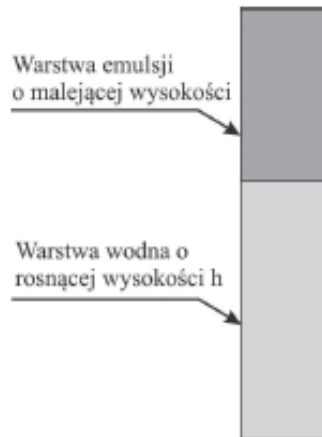


**Rys. 4.** Przewidywana szybkość procesu śmietankowania jako funkcja udziału objętościowego fazy rozproszonej w stężonych emulsjach (Walstra 2002).

Wartość krytycznego udziału objętościowego kropeł  $\phi_c$  zależy od ich upakowania wewnątrz emulsji. Rozmieszczenie kropeł natomiast zależy od ich polidispersyjności oraz oddziaływań między nimi (Mahmood 2009, Walstra 2002).

Pomiędzy zachowaniem się strumienia pojazdów na drodze, a zachowaniem kropeł emulsji podczas procesu rozwarstwiania można zauważyć podobieństwo. Opracowany został model

umożliwiający przewidywanie zmian intensywności i szybkości unoszenia się krople fazy rozproszonej, nazywany modelem opartym na teorii ruchu drogowego. Podczas procesu rozwarstwiania się emulsji znajdującej się w naczyniu pomiarowym, krople fazy wewnętrznej poruszają się adekwatnie do pojazdów na drodze. Stężenie emulsji w górnej części naczynia rośnie w miarę wydzielania się fazy wodnej w dolnej części naczynia pomiarowego. Rys 5 przedstawia warstwę emulsji która zmniejsza swoją wysokość oraz warstwę wodną o rosnącej wysokości. Ruch cząstek krople fazy wewnętrznej po pewnym czasie zostaje uniemożliwiony poprzez unieruchomienie krople w sztywnej warstwie emulsji (Kotyła 2002, Sęk i Głabala 2011).



**Rys. 5.** Schemat procesu rozdzielania się faz w emulsji (Sęk i Głabala 2011).

Zatrzymanie procesu powoduje korek podobny jak na danym odcinku drogi. Wzrastająca liczba samochodów prowadzi do ograniczenia ruchu, aż do momentu, gdy droga zostanie zablokowana. Rozważania te zostały oparte na równaniu stanu strumienia pojazdów. Na podstawie tego równania opracowano model, który ma następującą postać (7) (Kotyła 2002, Sęk i Głabala 2011):

$$q = k_s \cdot v \quad (7)$$

przy czym:

$$v = c \cdot \ln \left( \frac{k_{s \max} - k_{s0}}{k_s - k_{s0}} \right) \quad (8)$$

gdzie:

$q$  - intensywność poruszania się krople fazy wewnętrznej (odpowiada liczbie pojazdów przejeżdżających dany odcinek drogi w jednostce czasu)

$k_s$  - stężenie oleju w emulsji (odpowiada liczbie pojazdów znajdujących się na danym odcinku drogi o danej długości)

$v$  - średnia prędkość unoszenia się krople emulsji (odpowiada średniej prędkości pojazdów)

$c$  - stała [m/s]

$k_{s \max}$  - maksymalne stężenie oleju w emulsji w chwili ustania procesu rozpadu emulsji (odpowiada gęstości ruchu pojazdów, przy której następuje zablokowanie jezdni- prędkość jest równa zero)

$k_{s0}$  - początkowe stężenie oleju w emulsji

Model ten (8) uwzględnia, że stężenie oleju w emulsji zmienia się od pewnej, przyjętej wartości jej stężenia (większej od zera) do wartości maksymalnej. W ruchu drogowym natomiast gęstość ruchu zmienia się od zera, gdy ruch nie występuje do pewnej wartości maksymalnej.

Przedstawione w niniejszym artykule równania są podstawowymi narzędziami służącymi do opisu matematycznego procesów destabilizacji układów dyspersyjnych, a ich użycie jest niezmiernie ważne w symulowaniu tego zjawiska.

#### **4. Podsumowanie i wnioski**

Demulgacja chemiczna jest procesem skomplikowanym i zależy od wielu czynników takich jak temperatura, pH, ciśnienie, rodzaj rozpuszczalnika oraz obecności cząstek stałych. Ponadto, procesy rozpadu emulsji mogą zachodzić równolegle lub kolejno, co komplikuje analizę procesu demulgacji. W literaturze przedmiotu znaleźć można matematyczne zależności oraz modele opisujące proces rozdziału faz w emulsjach takich jak model oparty na teorii ruchu drogowego, empiryczny, oraz oparty na równaniu Stokes'a.

#### **5. Literatura**

- Bin Mat H, Samsuri A, Rahman WA., Rani S (2006) Study on demulsifier formulation for treating Malaysian crude oil emulsion, University Technology Malaysia, 2006: 8-56.
- Bhardwaj A, Hartland S (1994) Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions, Industrial and Engineering Chemistry Research, 33: 1271-1279
- Ese M, Galet L, Clausse D, Sjoblom J, (1999) Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers, Journal of Colloid and Interface Science, 293-301.
- Heeres A (2014) Microbial advanced biofuels production: overcoming emulsification challenges for large-scale operation Trends in Biotechnology, Volume 32, Issue 4: 221
- Janocha A, Bęben D (2006) Zastosowanie nowej generacji środków chemicznych do rozdziału zemulgowanych układów ropa naftowa-woda, Wiertnictwo Nafta Gaz, Tom 23/1: 241-247.
- Kotyła A (2002) Badanie procesu demulgacji, Politechnika Łódzka, Łódź :24–36.
- Mahmood LH (2009) Demulsifiers for Simulated Basrah Crude Oil, University of Technology, Department of Chemical Engineering, Republic of Iraq: 18-31.
- Schramm L(2006) Emulsions, Foams, and Suspensions, John Wiley & Sons: 26–38.
- Schramm L (2000) Surfactants. Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry, Cambridge University Press: 8-24.
- McClements DJ,(1998) Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques, CRC Press, USA 1998: 17-23
- Sęk J, Głabała D (2011) Wykorzystanie teorii ruchu falowego w badaniach nad procesami rozwarstwiania się emulsji spożywczych, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 50, 1, 39-40
- Sjoblom J, Söderland H, Johansen EJ, Skyarvo IM (1991) Water-In-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf: 119-128.
- Rimpo India (2017) -strona internetowa <http://www.rimpro-india.com/articles1/protecting-expensive-oilfield-equipments-with-demulsifiers.html> dostęp on-line 2017-12-13
- Tambe DE , Sharma MK (1993) Factor Controlling the Stability of Colloid- Stabilized Emulsions : 244–253.
- Walstra P (2002) Physical Chemistry of Foods, CRC Press : 8-43.

## 12. The neutralisation of waste cutting fluids

Neutralizacja odpadowych emulsyjnych cieczy chłodzących

Piotr Pacholski

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,  
Politechnika Łódzka

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Jerzy Sęk prof. PŁ

Piotr Pacholski: piotr.pacholski@edu.p.lodz.pl

Key words: cutting oil emulsion, neutralisation, demulsification

### Abstract

The wastewater produced by metal industry are often present in form oil-in-water (O/W) or water-in-oil (W/O) emulsions. These fluids contain certain amount of valuable oil that can be recovered in recycling process. Therefore the development of novel, efficient, and low cost processes for the treatment of metalworking fluid is necessary. Demulsification to separate oil/water mixtures is a very interesting option because it allows the recovery and reuse of the lubricant oil and effects in cleaner, easily treatable wastewater. Chemical destabilization is the most common way of demulsification of metalworking fluids. As an example, inorganic salts can be used as demulsifiers. In this work we described cutting fluid lifecycle and threats for environment from these fluids.

### 1. Introduction

Emulsions of cutting fluids, are metalworking fluids (MWFs) that are being used in metal-mechanical industries to aid cutting processes, to prevent corrosion, and to improve lubrication, cooling, surface cleaning, and tool life. When used in machining processes, these emulsions lose its properties and effectiveness due to the thermal degradation and contamination (Barad et al. 2010). The replacement of these fluids lead to occurrence of stable waste emulsions that can be hazardous to environment (Bensadok et al. 2008, Buron et al. 2004, Brinksmayer et al. 2009, Celia et al. 2009, Polowski et al. 2000).

Cutting fluids are usually composed by a mineral oil (40-80 wt.%), a surfactant, and additives. The surfactant can be used alone or as a blend of surfactants, depending on the MWF type. The additives are present in the mixture to meet the specifications for commercial concentrates, such as resistance to bacterial growth and low corrosion capacity. Additionally, some cutting fluids may contain water in its composition (Cheng et al. 2005).

Different types of cutting fluid can be classified according to several criteria; however, the fluids are generally grouped by the constituents that form either solution or emulsion. There are four basic categories of cutting fluids (Boothroyd 2006); for example,

- Straight or neat oils that are usually undiluted mineral oils, but often include other lubricants. These fluids provide very good lubricity but are relatively poor coolants.
- Mineral-soluble oils (emulsions) that consist of oil with emulsifiers. These oils are used in diluted form, and widely applied in industry.
- Synthetic fluids that are formulated from organic and inorganic compounds. These oilfree solutions are used in water dilution form. They present a very good cooling performance in industrial practice.
- Semi-synthetic fluids (or micro-emulsion) are generally the combination of synthetic and soluble oil fluids; therefore, they offer good corrosion resistance, lubrication and contamination tolerance.

In addition, some additives are added in the cutting oils for increasing its efficiency or for specific intention. For instance, extreme pressure (EP) additives are employed for severe machining operations, which demand high pressure tolerance property and high active temperature regions.

Biocides, or bacteria killing agents, must be added when require to cleanout of pollutants or contaminants.

## **2. The lifecycle of cutting fluids**

The lifecycle of cutting fluids in a machining facility involves four stages (Grzesik 2008):

- storage and handling
- mixing with water
- process using
- disposal

After the using stage, cutting oils, normally in form of oil-in-water emulsion, will consist of different contaminants, for example: particles, heavy metals, and organic matters. These rejected oils are typically handled by two methods. The first one is recycling, which contaminants are separated from rejected oil, and then purified before returning to use in manufacture process. Separation process can be operated by variety of physical processes: separation by magnetic or centrifugal force, filtration or sedimentation. After this stage the oils are purified to adjust their properties. As an example, oil can be heated to reduce viscosity. Sterilization is also the significant process for protecting infection in order to eliminate the bacteria, which might be present in the oil. Another process used with rejected oil is disposal. This method is applied when oil recovering is incapable or difficult. This can happen when emulsion presents high water content or inadequate quality recovered oil. The disposal process is two stage. Firstly, the oil emulsions are destabilized into oil and water, normally by chemical processes.

According to Rios et al. (1998), inorganic salts can be employed as coagulants to demulsify the emulsion, leading to oil droplets coalescence. The separated oil then is used as an alternative fuel. However, biodegradation is another interesting alternative. Cheng et al. (2005) reviewed that the biological degradation, both aerobic and anaerobic, and stated that it can effectively remove COD and turbidity, which represent the amount of cutting oil in water. Electro-coagulation is another process that can be applied for treatment of metalworking fluid as well (Gierżantowicz and Pawłowski 1994, Grzesik 2008).

Residual cutting fluids have a high carcinogenic potential due to the presence of products derived from the degradation of additives, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), nitrosamines, among others. According to Soković and Mijanović (2001), secondary substances that are formed by the use of cutting fluids include reaction products, foreign bodies, and microorganisms. It is essential to treat the cutting fluid wastewaters before its disposal in the environment considering the risks and the presence of strict environmental regulations (Nadarajah et al. 2002). As an example the directive 2000/76/EC of the European Union defines a limit on the amount of used metalworking fluids that can be disposed of by incineration. Therefore, the development of novel, efficient, and low cost processes for the treatment of metalworking fluid is necessary (Buron et al. 2004, Janocha and Beben 2006, Komorowicz et al. 2007).

As it was mentioned, there exist many methods of utilization of used cutting fluids. In chemical methods it is possible to used salts such as alum or ferric salts (Komorowicz et al. 2007). The advantage of this method are low investment costs and possibility of application to wide range of applications. The measurement necessary for demulsification consist of tank filled with emulsion, stir and pump for demulsifier. Operation costs depends mainly from price of demulsifiers. The disadvantage of this method is fact that it is difficult to adjust the type and amount of used demulsifier (Lemarchand et al. 2003). Therefore in this article we also focused on determination of optimal dosage of emulsion breaking agent.

Chemicals that are generally used to for destabilization of cutting oils emulsions are described below (Ławniczak 2014):

- *Monovalent electrolytes*

The mechanism of emulsion breaking in this chemical type is the reduction of diffuse layer. The required dosage is high in order to provide sufficient concentration of positive ions to destabilize the droplets. Examples of this chemical type are NaCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- *Bivalent electrolytes*

Examples of this of chemical types are  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ , and  $\text{MgCl}_2$ . The main destabilization mechanism in this case is the precipitation of surfactants. The free surfactants in water can react with the added ions (e.g.  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$ ) and form complexes. As a result, the adsorbed surfactants on droplets surface change to free surfactants, thus reducing the stability of emulsion. The effect is obtained by solubility product of the surfactants. The required dosage is lower than that of monovalent one.

- *Multivalent electrolytes*

For this chemical type, the destabilization mechanisms are combination between precipitation of surfactants and sweep coagulation. The actual dosage is normally lower than that of calculated from the solubility product, and usually lowest among the first three electrolytes. Examples of this type are ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) and aluminum sulfate ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Generally, the multivalent electrolytes are more effective than the previous two chemical types. However, it might not be capable to use with certain type of surfactants. In Fig. 1 we present the structural composition of aluminum sulfate.

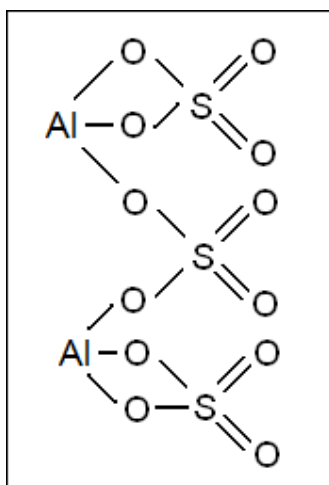


Fig. 1. Structure of aluminum sulfate that can be used as demulsifier

- *Surfactants with opposite charge*

Main destabilization mechanism from this type is adsorption and charge neutralization. Overdosed addition must be avoided to prevent re-stabilization of emulsion. Chemicals in this type are cationic surfactants, for example, N-cetylpyridinium chloride and salts of quaternary ammonium hydroxide

### 3. Mechanisms of destabilization of emulsions

The destabilization of the emulsion is the process to eliminate or minimize the stabilized properties of emulsion by various methods, for instance (Nowak and Wszolek 2006)

- increase of interfacial tension to eliminate thermodynamic stability,
- minimize or elimination of surfactant films around the droplets, and
- reduction of charge of the droplets to eliminate or minimize electrical barriers.

As droplets approach to each other at some certain distance, the attractive force between molecules can overcome the repulsive force. In order to destabilize the stable oily emulsion, different types of destabilization methods can be applied as follows:

- *Reduction of diffuse layer thickness*

When counter-ions are added into the wastewater, they will be attracted by charges on droplets surface. The ions will then surround tightly near the droplets and reduce the diffused layer thickness around the droplets. This effect results in the reduction of zeta potential; thus, droplets can

move closer to each other and have higher probability to coalesce. The counter-ions can be added until reaching the iso-electric point (zeta potential = 0). Note that this destabilization method cannot reverse the droplet charges, no matter how many ions are added.

- *Sweep coagulation*

Some metal salts can form complexes with other ions in the water, such as hydroxide ion. Normally, these complexes are in solid or precipitated form and can trap the oil-droplets. The droplets are therefore separated from an emulsion. Salts that are typically used are multivalent metal salts, such as alum.

- *Adsorption and charge neutralization*

This method can be done by adding surfactants that contain opposite charges to those present in the emulsion. The added surfactants will be adsorbed on the droplets, thus neutralizing their charge. However, addition of overdose surfactants can cause the charge reversal of droplets and re-stabilization of emulsion.

- *Bridging*

Several commercial chemicals can be applied for destabilizing emulsions by their molecule structure and properties. Oil can be trapped by the bridging properties or adsorbed on the surface.

- *Precipitation of surfactants*

Since emulsion stability is based on presence of surfactants, precipitation of surfactants can certainly destabilize the emulsion. By adding some chemicals, surfactants will be reacted, forming complex with no surfactant property. Bivalent or multivalent salts are used to precipitate the surfactants, for example,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , and  $\text{FeCl}_3$ . Generally, the higher the valence of chemical, the better the efficiency to precipitate the surfactants and the smaller dosage required. However, precipitation efficiency also depends on types of salts and surfactants in an emulsion, which should be verified by jar test experiment. It should be noted that these different methods can act individually or simultaneously with others. Though, all methods require the addition of counter ions or charges to destabilize or coagulate an oily emulsion.

Several researches were conducted for studying the destabilization of emulsion as follows: Rios et al. (1998) investigated the destabilization of oily emulsion by metal salts. The emulsion was prepared from 3 different types of cutting-oil at 3% volume by volume concentration.  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{AlCl}_3$  were selected as metal salts for destabilization. Effects of type and dose of salts, temperature, and electrolyte concentration were determined. It was shown that the addition of electrolyte resulted in the reduction of zeta potential; thus, oil-droplets can coalesce to each other and forming the larger size. In addition, increase of temperature can enhance the destabilizing rate due to Brownian diffusion movement. No difference between the used salts was observed. Charge neutralization was suggested as the main destabilization mechanisms. Efficiency of the process was controlled by the droplet-droplet collision, which can be explained by Smoluchowsky's rapid flocculation model. Cañizares et al. (2008) studied the oil-in-water emulsions treatment with chemical coagulation and electrocoagulation processes. Oil mixture, which contained 1:1 lubricating oil to soluble oil ratio, was used as modeled emulsion with concentration of 0.15 – 0.60% volume by volume. Aluminium ions were added to the process by  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in chemical coagulation and by aluminium plate in electrocoagulation process.

From the results, key factors governing the process efficiency were dose of aluminium ion ( $\text{Al}_3^+$ ) and pH of solution. Destabilization of emulsion only occurred at pH 5 – 9. The required dose of  $\text{Al}_3^+$  was found to be proportional to oil concentration. Higher oil concentration resulted in lower separation performance. The chemical coagulation provided slightly higher treatment efficiency than that of electrocoagulation and also higher final pH value. It was stated that the destabilization occurred due to coalescence of oil droplets that attached on the precipitation aluminium hydroxide ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) particles.

#### **4. Hazards from cutting oil emulsions**

The toxicity of cutting fluid commonly occurs from the contaminants in emulsion through skincontact and inhalation exposure pathways. Skin disorders, respiratory diseases, and cancer are the

adverse health effects involved in cutting fluids exposure (OSHA 1999). The severity of effects depends on several factors, such as, type of fluid, concentration and type of contamination, and the level and duration of exposure. The symptoms of skin disorders from cutting fluids are acne and contact dermatitis, which can be divided into two kinds, i.e. irritant and allergic contact dermatitis (El Baradie 1996). The exposure through skin contact results from working or accident within inadequate protecting equipment. Whereas, cutting fluid aerosol or mist inhalation can cause the respiratory diseases and also aggravate the effects of existing diseases. The symptoms of the diseases are either acute (e.g. airway irritation, asthma, and lung inflammation) or chronic effects, such as, chronic bronchitis and lung function damage (OSHA 1999). It should be noted that a number of studies have found relation between cutting fluid exposure and variety of cancers causing by the fluid's composition. Effects of cancer become signified after long period exposure of cutting fluids.

## 5. Summary

The used cutting oils are considered as hazardous waste, that can be dangerous for environment. The lifecycle of cutting fluids in a machining facility involves four stages such as storage and handling, mixing with water, process using and disposal. One method of its disposal is separation to oil and water. Demulsification, that leads to phase separation, can be conducted in chemical, electro-chemical or biological way. The mechanisms of emulsion destabilization can be different. It is worth to notice that cutting fluids are dangerous to environment and humans. As an example, when inhaled they can lead to airway irritation or lung inflammation. Waste emulsions that are disposed in wrong way can lead to environment contamination. Therefore it is crucial to neutralize them and use waste oil as alternative fuel.

## 6. References:

- Barad J.M., Chakraborty M., Bart H.J. (2010) Stability and performance study of water-in-oil-in-water emulsion: extraction of aromatic amines, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49:5808-5815
- Bensadok, K., Benammar, S., Lapique, F., Nezzal, G. (2008) Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes. *Journal of hazardous materials* 152: 423-430
- Buron H. Mengual O. Meunier G. Cayre I. Snabre P. (2004) Optical characterization of concentrated dispersions: applications to laboratory analyses and on-line process monitoring and control, *Polym. Int.* 53:1205-1209
- Celia C., Trapasso E., Cosco D., Paolino D., Fresta M. (2009) TurbiscanLab® Expert analysis of the stability of ethosomes and ultradeformable liposomes containing a bialyer fluidizing agent, *Colloid Surf. B* 72:155-160
- Cheng, C., Phipps, D., Alkhaddar, R.M. (2005) Review treatment of spent metalworking fluids. *Water research* 39: 4051-4063
- El Baradie, M.A. 1996. Cutting fluids: part II. Recycling and clean machining. *Journal of Material Processing Technology* 56: 798-806
- Gierżatowicz R., Pawłowski L., 1994 Sposób demulgacji emulsji wodno-olejowych zwłaszcza przetworzonych chłodziw obrabiarkowych, opis patentowy 165104
- Grzesik, W. 2008. Cutting fluids. *Advanced machining processes of metallic materials: Theory, modeling, and application*. US: Elsevier
- Janocha A., Bęben D. (2006) Zastosowanie nowej generacji środków chemicznych do rozdziału zemulgowanych układów ropa naftowa-woda, *Wiertnictwo Nafta Gaz*, Tom 23/1: 241-247
- Komorowicz T., Janusz M., Marta P., Luiza P. (2007) Badania rozdziału emulsji olej-woda z zastosowaniem deemulgatorów, *Czasopismo Techniczne Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej* :48-58
- Komorowicz T. Kupiec K., Mółka A. (2014) Zastosowanie nowych demulgatorów organicznych do rozdziału emulsji olej-woda 1/14 1-10
- Lemarchand C., Couvreur P., Vauthier C., Costantini D., Gref R. (2003) Study of emulsion stabilization by graft copolymers using the optical analyzer Turbiscan, *Int. J. Pharm.* 254: 77-82



- Ławniczak Ł. (2014) Biodegradacja zużytych cieczy chłodzących –rozprawa doktorska 26-33
- Occupational safety and health administration (OSHA), Metalworking fluids standard advisory committee (MWFSAC). 1999. Metalworking fluids: safety and health best practices manual. [Online]
- Nadarajah N., Singh A., Ward O.P. (2002) Demulsification of petroleum oil emulsion by a mixed bacterial culture, *Process Biochem.* 37:1135-1141
- Nowak D., Wszolek J. (2006) Unieszkodliwianie cieczy obróbkowych rotresel i inne badania , Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania [on-line [www.ios.krakow.pl](http://www.ios.krakow.pl) ]
- Polowski W., Musiałek K., Nowak D. (2000) Badania cieczy obróbkowych stosowanych w procesie skrawania metali oraz postępowanie z emulsjami użytymi, *Materiały Konferencyjne Ecofirm, IV Symp. IOS Kraków*: 111-115
- Rios, G., Pazos, C., Coca, J. (1998) Destabilization of cutting oil emulsions using inorganic salts as coagulants. *Physicochemical and Engineering Aspects* 138: 383-389
- Sokovic, M. and Mijanovic, K. (2001) Ecological Aspects of Cutting Fluids and Its Influence on Quantifiable Parameters of the Cutting Processes. *Journal of Materials Processing Technology*, 109, 181-189.
- Boothroyd, G., Knight, W.A. (2006) *Fundamentals of machining and machine tools*. Boca Raton, US: CRC Press
- Cañizares, P., Martínez, F. Jiménez, C., Sáez, C., Rodrigo, M.A. (2008) Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions. *Journal of Hazardous Materials* 151: 44-51.

### **13. Historia oświetlenia: XXI wiek oświetlony lampami LED**

History of lightning: 21st century lit by LED lamps

Rachuta Karolina

Zakład Fizyki Chemicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Bronisław Marciniak

Rachuta Karolina: [karolina.rachuta@amu.edu.pl](mailto:karolina.rachuta@amu.edu.pl)

Słowa kluczowe: lampy, elektryczne źródła światła, technologia

#### **Streszczenie**

Do XIII wieku jako źródło światła służył ludziom ogień. Pod koniec XIX wieku nastąpił przełom- została wynaleziona żarówka, czyli urządzenie wykorzystujące energię elektryczną do produkcji światła. Od tego czasu wszystko się zmieniło i bardzo prężnie rozpoczął się rozwój technologiczny źródeł światła. Istota wynajdowania nowych urządzeń świetlnych tkwi, aby przy użyciu niewielkiej ilości energii uzyskać dużą ilość światła. Długi czas najbardziej energooszczędne okazały się świetlówki, czyli lampy fluorescencyjne. Aktualnie na pierwszym miejscu znajdują się diody elektroluminescencyjne (ang. *light-emitting diode* LED), które pomimo niewielkich poborów energii świecą bardzo intensywnie oraz charakteryzują się długim czasem użytkowania.

#### **1. Wstęp**

Od około 4,567 mld lat temu (Connelly i in. 2012) podstawowym źródłem światła w ciągu dnia jest słońce, nocą zaś nastaje ciemność. Problem z ciemnością skończył się 300 tysięcy lat p.n.e. odkąd ludzie wynaleźli ogień, który nie tylko był źródłem światła, ale również ciepła (Zajkowski i Kuszner 2016). Odkrycie ognia było początkiem ewolucji pochodni, świec czy lamp naftowych, wykorzystujących płomień jako główne źródło światła. Sytuacja na świecie zmieniła się od roku 1878 r., gdzie Joseph Wilson Swan zaproponował użycie włókna węglowego do produkcji żarówki i Thomasa Alva Edisona, który dopracował pomysł Swana i dnia 21 października 1879 r. zabił pierwszą żarówkę. Rozpoczęła się wtedy era elektrycznych źródeł światła. Z każdym rokiem elektryczne rozwiązania świetlne ewoluowały od zwykłej żarówki, poprzez jarzeniówki, świetlówki aż do diod LED, czyli diod emitujących promieniowanie elektromagnetyczne (LED czyli z ang. *light-emitting diode*) (Żukow-Karczewski M). Do stworzenia białego światła używając diod LED, potrzebne są diody czerwone, zielone i niebieskie (Pimputkar i in. 2009). Już w latach 50-tych zostały stworzone czerwone diody LED, później diody zielone, jednak duży problem stanowiło wytworzenie niebieskich diod. Technologia diod jest w dalszym ciągu prężnie rozwijającą się dziedziną, o czym świadczy otrzymanie nagrody Nobla w 2014 r. przez naukowców: Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura za odkrycie niebieskiej diody LED. Diody LED różnią się od swoich poprzedników m.in. mniejszym zużyciem energii elektrycznej oraz dłuższym czasem żywotności, dzięki czemu są bardziej przyjazne dla środowiska (Rose 2014). W USA 22% wytwarzanej energii elektrycznej jest zużywane na potrzeby oświetlenia. Stosując diody LED konsumpcja energii zmniejszyła by się o ok. 1000 TWh/rok (Department of Energy 2008), obniżając tym samym o ok. 200 milionów ton emisję gazu produkowanego przez elektrownie węglowe podczas uzyskiwania tej ilości energii (Krames i in. 2007).

#### **2. Opis zagadnienia**

*Krótką historią oświetlenia czyli... i nastała jasność*

Walka z ciemnością skończyła się przed 300 tysiącami lat p.n.e. odkąd prehistoryczni ludzie odkryli i nauczyli się korzystać z ognia. Spostrzeżenia podczas używania ognia, czyli jak się palą suche czy mokre gałęzie, podsycanie ognia przez spadający tłuszcz z gotowanego mięsa, doprowadziły do dalszych rozwiązań takich jak łuczywo- pierwowzór pochodni, czyli przenośnego źródła światła. Obserwacje te również skutkowały powstaniem pierwotnego kaganka, gdzie

w muszlach czy skorupach umieszczono tłuszcze wraz z zanurzonym prototypem knota, np. wysuszony mech, czy zwinięty liść. Kaganki ewoluowały i w V wieku p.n.e. naczynia na olej zaczęto wykonywać z brązu, żelaza czy gliny wraz z odpowiednimi zdobieniami przez Greków i Egipcjan. Grecy i Rzymianie zaczęli używać oleju oliwkowego do spalania w kaganku, który zyskał nazwę lampy oliwnej (olejowej). Następowaly również różne modyfikacje w celu ulepszenia knota do kaganków, także udoskonalano głównie pochodni. Stosowano głównie z wielowarstwowych opłotów z włókien lnu czy bawełny, pasów tkanin, które były namoczone w substancjach łatwopalnych tj. smoła czy olej. Po użyciu takiej pochodni głowice pokrywano warstwą pszczelego wosku w celu ochrony przed wyschnięciem. Zaobserwowano wtedy, że wosk pszczeli ułatwia zapłon oraz że płomień z podpalających się wystających nitek z włókien jest podsycany spalającym się woskiem. Takim sposobem powstały świece woskowe. Czasy starożytności zakończyły się zatem powstaniem łuczywa, pochodni, lampy oliwnej oraz świecy. Koszty świec, olei do lamp oraz samych lamp były bardzo wysokie, dlatego dostęp do oświetlenia był tylko możliwy dla bogatszej części populacji.

W średniowieczu dokonano pewnych ulepszeń technicznych stosowanych źródeł światła, np. zaczęto mocować ukośnie do ścian łuczywa w stojakach, aby spowolnić proces spalania, zaczęto również stosować przezroczyste osłony, wykonane z cieniutkich płytek alabastrowych, natłuszczonego papieru, miki i szkła, na świece i lampy olejowe w celu oświetlenia ulic. Od X wieku pojawił się tańszy zamiennik świecy woskowej- świeca łojowa. Niższa cena świecy łojowej była związana ze słabszą intensywnością emisji światła. Zaczęto produkować świece w różnych kształtach i rozmiarach, pojawiły się świeczniki i lichtarze, a nawet wiszące świeczniki, tzw. korona-obręcz z uchwytyami na świece zawieszana na łańcuchach do belki stropowej.

Taki stan technologii oświetlenia pozostał do połowy XVIII wieku. Kiedy to pod koniec tego wieku Antoine Quinquet wprowadził szklany kominiek pod płomieniem udoskonalając tym samym lampę olejną. Następnie szwajcarski chemik Aime Arganda zwinął knota w taki sposób, aby tworzył on rurkę i doprowadził powietrze od dołu do wnętrza rurkowego. Poprzez połączenie tych dwóch udoskonaleń powstał w ok. 1784 r. palnik Arganda, który charakteryzował aż sześciokrotny wzrost jakości płomienia niż w stosowanych dotychczas palnikach. Nastąpił również rozwój dla świec, gdy w 1825 r. francuski chemik Eugene Michael Chevreul wynalazł świecę stearynową, dającą jasne światło, przy niskich kosztach produkcyjnych (została rozpowszechniona w Europie ok. 1930 r.). W 1809 r. w Londynie i w 1819 r. w Paryżu na ulicach zainstalowano lampy gazowe, których pomysłodawcą był w 1792 r. Szkot William Murdoch. Źródłem światła było spalanie gazu koksowniczego (gazu świetlnego, o składzie głównie: ok. 55% wodór, 23-27% metan, 9-10% tlenek węgla) uwalnianego w procesie produkcji koksu, podczas wysokotemperaturowego odgazowywania węgla. W pierwszej połowie XIX wieku zaobserwowano zjawisko łuku elektrycznego przez rosyjskiego fizyka Wasilija Pietrowa, które zastosowano do produkcji lampy łukowej. Pierwsze lampy łukowe działały zaledwie do kilkunastu minut, dlatego przez następnych kilkadziesiąt lat pracowano nad różnymi rozwiązaniami pozwalającymi wydłużyć czas ich działania. W 1876 r. rozwiązanie znalazł rosyjski konstruktor Paweł Jabłoczkow, który zmienił m.in. ustawienie elektrod z położenia pod kątem prostym na elektrody równoległe, które zaczęto zasilac prądem zmiennym. Powstała lampa została nazwana świecą Jabłoczkowa (Żukow-Karczewski 2012). Lampy łukowe są zbudowane z dwóch lub trzech elektrod umieszczonych w szklanej lub kwarcowej bańce wypełnionej odpowiednim gazem. Pod wpływem prądu elektrycznego gaz ulega jonizacji i pomiędzy elektrodami powstaje przewodząca plazma. Światło lamp łukowych zależy od rodzaju gazów wypełniających bańkę (Suppan 1997).

W dalszym ciągu mimo wchodzących w życie lamp gazowych i łukowych, stosowanych głównie do oświetlenia miejsc publicznych, prywatnie stosowano tanie źródła światła, tj. świeczki i lampy olejne. W pierwszej połowie XIX wieku zaczęto interesować się ropą naftową, z którą łączono wielkie nadzieje jako odpowiednie paliwo do lamp. Polski farmaceuta Ignacy Łukasiewicz wydestylował naftę oraz w 1853 r. skonstruował lampę naftową, która w ciągu następnych dziesięcioleci była najpopularniejszym urządzeniem oświetleniowym w Europie. Wreszcie było widno- tworzone lampy naftowe stojące, wiszące, stajenne, nocne, reflektory do latarni morskich, pojazdów drogowych czy szynowych. Pod koniec XIX wieku również, dzięki rozwojowi przemysłu naftowego, zaczęto produkować świece parafinowe. Na przełomie XIX i XX w. stworzono kolejną

lampę gazową- lampę acetylenową. Wykorzystano prostą reakcję powstawania acetyleny, a mianowicie polegającą na zmieszaniu karbidu z wodą (stąd również nazywano ją karbidówką). Acetylen został odkryty przez angielskiego fizyka i chemika Humphry Bartholomew Dave'a w 1837 r., tego samego naukowca co rozpowszechnił w nauce zjawisko łuku elektrycznego. Karbidówka była zbudowana z dwóch zbiorniczków, gdzie w górnym znajdowała się woda, a w dolnym karbid. Woda spływała do zbiornika z karbidem za pomocą metalowej rurki, zakończonej zaworem do regulowania przepływu. Poprzez połączenie tych dwóch substancji tworzył się gaz- acetylen, który u wylotu rurki ulegał spalaniu. Lampa acetylenowa charakteryzowała się bardzo jasnym światłem, ale również specyficzną wonią- przez co rzadko była stosowana w budynkach mieszkalnych raczej w przestrzeni publicznej.

Prace nad stworzeniem urządzenia świecącego pod wpływem przepływu prądu elektrycznego trwały wiele lat. Borykano się z problemami otrzymania odpowiedniej próżni oraz wyprodukowaniem odpornego na wysokie temperatury żarnika. Jako żarników próbowano przeróżnych materiałów, m.in. platyny, węgla drzewnego, różnych stopów, włókien bambusa- jednak żadne z tych rozwiązań się nie sprawdziło. Takie żarówki działały jedynie przez kilka minut. W 1873 r. Rosjanin Aleksander Łodygin w swojej żarówce użył żarnika wykonanego z węgla retortowego. Nie było to idealnym rozwiązaniem, ale naprowadziło to na właściwe tory. Pomyślnym rozwiązaniem w 1878 r. okazało się użycie włókna węglowego przez brytyjskiego chemika i fizyka Josepha Wilsona Swana. Pomysł ten dopracował Thomas Alva Edison i dnia 21 października 1879 r. w laboratorium w Menlo Park zablęśla pierwsza żarówka. Prace nad ulepszeniem tejże żarówki trwały nieustannie aż do roku 1930, odkąd otrzymała znany do dzisiaj kształt. Udoskonalenia polegały na wypełnieniu szklanej bańki rozrzedzonym argonem, a jako żarnik zastosowano drucik wolframowy, z początku prostego, później zwiniętego dwuskrętnie, co pomogło ulepszyć parametry świetlne (Żukow-Karczewski 2012).

**Tab. 3.** Powstające źródła światła na przestrzeni wieków.

| Od prehistorii do XVIII w.                                                                                                                  | Wiek XIX                                                                                                                             | Wiek XX                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• ognisko</li> <li>• łuczywo</li> <li>• kaganek</li> <li>• świeca</li> <li>• lampa olejna</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• lampa gazowa</li> <li>• lampa łukowa</li> <li>• lampa naftowa</li> <li>• żarówka</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• lampa neonowa (jarzeniówka)</li> <li>• lampa fluorescencyjna (świetlówki)</li> <li>• lampa rtęciowa</li> <li>• lampa sodowa</li> <li>• lampa halogenowa</li> <li>• lampa plazmowa</li> <li>• lampa metalohalogenkowa</li> </ul> |

#### *Era elektrycznego oświetlenia*

Po odkryciu żarówki nastąpiła era elektrycznego oświetlenia. Kolejną lampą, która weszła w życie była lampa neonowa czyli pierwowzór znanej powszechnie jarzeniówki. Została skonstruowana przez francuskiego fizyka Georges Claude w 1910 r. Lampę wypełniał neon (gaz) wzbudzany przez wyładowania elektryczne. Kolor emitowanego światła był zależny od zastosowanego gazu lub par metalu. Następnie w 1938 r. rozbłysły pierwsze świetlówki, czyli lampy fluoroscencyjne. Lampy fluoroscencyjne były wypełnione parami rtęci i argonem (gazem), które w wyniku wyładowań elektrycznych emitowały promieniowanie nadfioletowe. Promieniowanie to było absorbowane przez luminofor znajdujący się na wewnętrznej powierzchni lampy, który emitował światło widzialne. Jarzeniówki i świetlówki charakteryzują się bardzo jasnym i przenikliwym zimnym światłem (Żukow-Karczewski 2012). Świetlówki były dotychczas najbardziej energooszczędnymi urządzeniami świetlnymi, jednak następne dziesięciolecia przyniosły kolejne rozwiązania, wydajniejsze i jeszcze bardziej energooszczędne (Rose 2014).

### *Zasady działania wybranych urządzeń świetlnych*

Wyróżnia się dwa główne sposoby wytwarzania światła: temperaturowe (inkandescencja) oraz przez luminescencje. Inkandescencja polega na emisji promieniowania widzialnego w skutek termicznego wzbudzenia atomów lub drobin. Powyżej temperatury zera absolutnego ( $-279^{\circ}\text{C}$ ) atomy zostają wprowadzone w drgania i ruch obrotowy, podwyższając ich poziom energetyczny w wyniku czego materiał zaczyna się żarzyć. Zjawisko inkandescencji jest wykorzystywane, np. w żarówkach (Baran, 1960). Żarówka jest zbudowana z żarnika (drucika metalowego), który jest ogrzewany do wysokich temperatur przez przepływający prąd elektryczny. W ten sposób żarnik zaczyna się żarzyć, emitując światło (Gayral 2017). Otrzymane światło zależy od temperatury rozżarzonego drucika (Suppan 1997). Okres żywotności żarówki trwa do czasu zniszczenia (przepalenia) się żarnika. Luminescencja z kolei jest to zjawisko emisji promieniowania na skutek dostarczenia energii w inny sposób niż cieplny. Wtedy elektrony przeskakują z podstawowego poziomu energetycznego na wyższy. Na wyższym poziomie elektrony przebywają niezmiennie krótko, po czym spadają z powrotem na podstawowy poziom energetyczny oddając nadmiar energii w postaci kwantu światła. Barwa emitowanego światła, zależy od różnicy energii pomiędzy poziomem podstawowym i wzbudzonym. Emitowane promieniowanie jest monochromatyczne czyli o jednej długości fali (np. w zakresie światła widzialnego o jednym kolorze). Najbardziej istotne znaczenie dla oświetlenia elektrycznego, mają zjawiska elektroluminescencji, czyli kiedy energia jest dostarczana w postaci prądu elektrycznego oraz fotoluminescencji, kiedy energia jest dostarczana w postaci światła. Zjawisko elektroluminescencji wykorzystuje się w lampach neonowych, sodowych czy rtęciowych, w których emisja fotonu następuje na skutek wyładowań w gazach lub parach, czyli zderzeń zjonizowanych atomów lub drobin z innymi cząstkami o wielkiej prędkości, najczęściej elektronami. Zjawisko fotoluminescencji wykorzystuje się w lampach fluorescencyjnych (świełówkach), gdzie luminofor- proszek osadzony na wewnętrznej stronie lampy absorbuje promieniowanie ultrafioletowe emitowane przez pary rtęci i emituje promieniowanie widzialne (Baran, 1960).

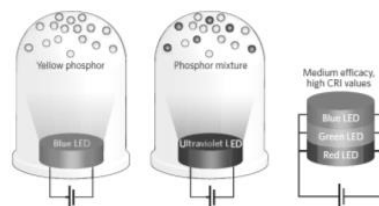
### *Diody LED*

Światło widzialne jest to wąski zakres promieniowania elektromagnetycznego znajdujący się w zakresie długości fal: 380 nm do 780 nm. Promieniowanie o długości fali: 380 - 436 nm widzimy jako kolor fioletowy, 436- 495 nm kolor niebieski, 495 - 566 nm kolor zielony, 566 - 589 nm kolor żółty, 589 - 627 nm kolor pomarańczowy, 627 - 780 nm kolor czerwony (Oziemblewski 2006).

Diody LED charakteryzują się tym, że emitują promieniowanie monochromatyczne, czyli o jednej długości fali. Do stworzenia białego światła z diod elektroluminescencyjnych potrzebne są diody: czerwona, zielona i niebieska, potrzebne jest to aby pokryć cały zakres światła widzialnego. Druga metoda to pokrycie diody LED luminforem, który absorbowałby promieniowanie

monochromatyczne emitowane przez diodę i emitowało promieniowanie o dalszej długości fali. Istnieją dwie opcje: niebieska dioda LED i żółty luminofor, ultrafioletowa dioda LED i niebieski i żółty luminofor (Rys. 1). Często stosowanymi luminoforami jest granat itrowo-aluminiowy (YAG) domieszkowany pierwiastkami ziem rzadkich (Pimputkar i in. 2009).

Czerwona dioda LED została stworzona na końcu lat 50-tych XIX w. Znalazła zastosowanie w zegarkach cyfrowych, kalkulatorach, wskaźnikach on i off różnych urządzeń. Później powstała zielona dioda, ale cały czas brakowało wydajnej niebieskiej diody do stworzenia białego światła. Mimo wielu lat badań ciężko było stworzyć trwałe, o dużej wydajności emisji niebieskie diody LED. Dopiero w 2014 roku trzech naukowców Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura zdobyło nagrodę Nobla za odkrycie niebieskiej diody elektroluminescencyjnej LED. użytym materiałem był azotek galu (GaN). Nie było to łatwe ze względu na duże problemy otrzymania kryształów o wystarczająco dobrej jakości jak i również problematyczne było stworzenie półprzewodnika typu-p tego materiału. W 1986 r. grupie Japończyków Akasaki i Amano udało się znaleźć właściwą



Rys. 1. Trzy opcje otrzymania białego światła stosując diody LED (Pimputkar i in. 2009).

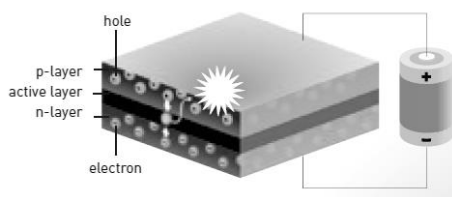
technikę wyhodowania odpowiednich kryształów azotku galu na warstwie azotku glinu na szafirowym substracie, z kolei na końcu lat 80-tych stworzyli odpowiednią warstwę półprzewodnika typu-p. Zauważyli, że ich materiał świeci znacznie intensywniej, podczas pomiaru w skaningowym mikroskopie elektronowym, co sugerowało, że wiązka elektronowa z mikroskopu padająca na nich materiał powoduje efektywniejsze powstawanie warstwy typu-p (Rose 2014). W 1992 roku naukowcy zaprezentowali swoją pierwszą diodę, emitującą jasne niebieskie światło (o wydajności fluorescencji wynoszącej 1,5%) (Akasaki i in. 1992). Noblista Nakamura (Amerykanin, urodzony w Japonii) rozpoczął prace nad stworzeniem niebieskiej diody LED w 1988 r. Po dwóch latach badań udało mu się otrzymać o odpowiedniej jakości azotek galu. Tworzył cienkie warstwy azotku galu w niskich temperaturach, hodując kolejne warstwy w wyższych temperaturach. Wyjaśnił również czemu Akasaki i Amano odnieśli sukces w tworzeniu warstwy typu-p, a mianowicie że wiązka elektronowa usuwa atom wodoru, który zapobiegał tworzeniu się tej warstwy. W 1992 r. Nakamura zamiast używania wiązki elektronów użył o wiele tańszej metody- odpowiednio ogrzewał materiał otrzymując funkcjonalną warstwę typu-p. W latach 90-tych obydwie grupy naukowców udoskonalali powstałe diody, aby zwiększyć ich wydajności. Używali różnych stopów łącząc azotek galu z glinem i indem. Dzięki ich badaniom powstały m.in. niebieski laser, dyski Blu-ray które mogą przechowywać o wiele więcej danych niż znane dotychczas DVD, lepsze drukarki. Diody LED są stosowane do ekranów LCD telewizorów, komputerów, telefonów, również we flash'ach w aparatach (Rose 2014).

### *Zalety LED*

W LED'ach energia elektryczna bezpośrednio jest zamieniana na energię świetlną, co prowadzi do tego, że są znacznie bardziej energooszczędne niż żarówki czy lampy halogenowe, w których energia elektryczna jest zamieniana na energię cieplną, która służy do ogrzania żarnika, aby urządzenie świeciło. W lampach fluorescencyjnych z kolei produkowane jest jednocześnie światło jak i również ciepło. Około jedna czwarta światowego prądu elektrycznego jest zużywana na cele oświetleniowe. Korzystając z diod LED oszczędzamy zasoby Ziemi i dbamy o środowisko produkując mniej gazów podczas produkcji energii, np. w elektrowniach węglowych. Ponadto diody LED posiadają znacznie dłuższą żywotność niż inne lampy. Żarówki świecą do 1000 godzin, lampy fluorescencyjne (światłówki) 10 000 godzin, z kolei diody LED świecą nawet do 100 000 godzin (Rose 2014).

### *Budowa diody LED*

Dioda elektroluminescencyjna składa się z wielu warstw półprzewodnikowych: z warstwy zbudowanej z półprzewodnika typu-p (czyli gdzie jest niedobór elektronów, nadmiar dziur), z półprzewodnika typu-n (czyli gdzie jest nadmiar elektronów), pomiędzy którymi znajduje się warstwa aktywna. Pod wpływem przyłożonego napięcia następuje migracja dziur i elektronów do warstwy aktywnej, gdzie ulegają rekombinacji na skutek czego jest emitowane światło (Rys. 2). Długość fali emitowanego promieniowania, czyli barwy światła zależy od zastosowanego materiału półprzewodnikowego.



**Rys. 2.** Schemat budowy diody LED, zbudowanej z półprzewodników (Rose 2014).

## **3. Przegląd literaturowy**

### *Badania nad niebieskimi diodami LED*

Bardzo dużo badań jest prowadzonych nad stworzeniem kolejnych, ulepszonych niebieskich diod LED. Można wyróżnić diody zbudowane ze związków nieorganicznych, organicznych (OLED) czy polimerowych (PLED). Naukowcy Isamu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura, którzy dostali Nagrodę Nobla za niebieską diodę LED stosowali związki nieorganiczne. Aktualnie jest bardzo dużo grup badawczych szukających nowych rozwiązań, tworząc nowe, lepsze związki, które mogłyby znaleźć zastosowanie do produkcji niebieskich diod LED. Organiczne diody

elektroluminescencyjne są alternatywą dla tradycyjnych diod nieorganicznych, ich zaletami są, m.in. łatwość w tworzeniu cienkich warstw, przez co są wygodne pod kątem technologiczno-przetwórczym oraz stosowanie małych ilości związków (Li i Meng 2007; Kalinowski i Dekker 2005). Prowadzone są badania nad organicznymi diodami LED stosując w tym celu organiczne kompleksy irydu w związkach typu gość-gospodarz, gdzie obserwowalną emisją jest fosforescencja (Orwat i in. 2017), związki krzemoorganiczne, które wykazują bardzo wysokie wydajności fluorescencji (Bayda i in. 2017) czy związki wykazujące opóźnioną fluorescencję (TADF) (Wong i in. 2017).

#### **4. Podsumowanie i Wnioski**

Walka z ciemnością ciągnęła się przez wiele stuleci, dopiero XIX w. przyniósł więcej światła. Zaczęto stosować lampy gazowe, aby oświetlić ulice oraz lampy naftowe, aby rozjaśnić domostwa. Największym przełomem była końcówka XIX w. związana ze stworzeniem pierwszej żarówki przez Thomasa Alwisa Edisona. Wykorzystanie energii elektrycznej do produkcji światła miało bardzo duży wpływ na rozwój oświetlenia- wreszcie nastąpiła jasność. Następnym celem było stworzenie jak najbardziej energooszczędnych lamp, które wykazywałyby intensywną emisję światła w kolorze zbliżonym do naturalnego, słonecznego promieniowania. Świetlówki- lampy fluorescencyjne musiały ustąpić miejsca diodą elektroluminescencyjnym, które mogą pracować przy niskich napięciach prądu emitując bardzo intensywne promieniowanie. Temat diod LED nadal nie jest skończony- w dalszym ciągu trwają prace nad stworzeniem nowych diod, szczególnie niebieskich, z którymi przez wiele lat był problem. XXI wiek będzie wiekiem diod LED jako najbardziej ekonomicznego i przyjaznego dla środowiska źródła światła.

#### **5. Literatura**

- Akasaki I, Amano H, Itoh K, Koide N, Manabe K (1992) GaN-based ultraviolet/blue light emitting devices. *Inst. Phys. Conf. Ser.* 129: 851–856.
- Baran I, Berson L, Bronikowski T, Dobrowolski T, Felhorski W, Grzonkowski Z, Hadrian H, Kuznowicz W, Marciniak H, Oleszyński T, Przybysz J, Radwański Z, Staśkiewicz W, Tajer T, Zuchowicz K (1960) *Technika świetlna*. Państwowe Wydawnictwo Techniczne.
- Bayda M, Angulo G, Hug GL, Ludwiczak M, Karolczak J, Koput J, Dobkowski J, Marciniak B (2017) Electron transfer in silicon-bridged adjacent chromophores: the source for blue-green emission. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19(18):11404-11415.
- Connelly JN, Bizzarro M, Krot AN, Nordlund A (2012) The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 338(6107): 651-655.
- Department of Energy (2008) Solid State Lighting Research and Development, Multi-Year Program Plan FY'09–FY'14.
- Gayral B (2017) LEDs for lighting: Basic physics and prospects for energy savings. *C. R. Physique* 18: 453–461.
- Kalinowski J (2005) *Organic Light-Emitting Diodes; Principles, Characteristics, and Processes*, Marcel Dekker, New York.
- Krames MR, Shchekin OB, Mueller-Mach R (2007) Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *J. Disp. Technol.* 3: 160–175.
- Li Z, Meng H (2007) *Organic light-emitting materials and devices*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Orwat B, Witkowska E, Kownacki I, Oh MJ, Hoffmann M, Kubicki M, Grzelak I, Marciniak B, Glowacki, I, Luszczynska B, Wiosna-Salyga G, Ulanski J, Ledwon P, Lapkowski M (2017) Microwave-assisted one-pot synthesis of new ionic iridium complexes of  $[\text{Ir}(\text{bzq})_2(\text{N}^+\text{N})] + \text{A}^-$  type and their selected electroluminescent properties. *Dalton Trans.* 46: 9210-9226.
- Oziembleski P (2006) *Technika Świetlna od podstaw*, wyd. światło.tak.pl
- Pimputkar S, Speck JS, DenBaars SP, Nakamura S (2009) Prospects for LED lighting. *Nature Photonics* 3: 180-182
- Rose J (2014), *The Nobel Prize in Physics*, The Royal Swedish Academy of Sciences: 1-5
- Suppan P (1997) *Chemia i Światło*. PWN, Warszawa.

- Wong MY, La-Placa MG, Pertegas, A, Bolink HJ, Zysman-Colman E (2017) Deep-blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for light-emitting electrochemical cells (LEECs). J. Mater. Chem. C 5: 1699- 1705.
- Zajkowski M, Kuszczak J (2016) Historia Techniki Świetlnej, Maszyny Elektryczne- Zeszyty Problemowe Nr 4 (112)
- Żukow-Karczewski M (2012) Walka o światło. Krótka historia sztucznego oświetlenia. Artykuł dla [ekologia.pl](http://ekologia.pl)



## **14. Zastosowanie pomiarów reometrycznych do określania warunków przemiany fazowej zol-żel koloidalnych roztworów chitozanu**

Application of rheometric measurements to determine the conditions of sol-gel phase transition of colloidal chitosan solutions

Rył Anna

Katedra Inżynierii Chemicznej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,  
Politechnika Łódzka, Łódź

Opiekunowie naukowcy: prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński, dr inż. Piotr Owczarz

Rył Anna: anna.ryl@dokt.p.lodz.pl

Słowa Kluczowe: reologia, żelowanie polisacharydów, właściwości lepkosprężyste

### **Streszczenie**

Termowrażliwe hydrożele chitozanowe, ze względu na ich zdolność do budowania nieograniczonej sieci przestrzennej pod wpływem zmian czynnika fizycznego, stanowią obiekt zainteresowania wielu badaczy. W przypadku wytwarzania iniekcyjnych hydrożeli do formowania *in vivo* wymagana jest precyzyjna znajomość temperatury oraz kinetyki przemiany fazowej zol-żel. Pomiar z zastosowaniem technik reometrycznych stanowi alternatywę dla klasycznie wykorzystywanej metody odwracanych cylindrów. Ich większa dokładność, mniejszy wpływ czynnika ludzkiego oraz szersze spektrum uzyskanych informacji przemawia za ich stosowaniem.

W prezentowanym artykule przedstawione zostały teoretyczne aspekty oscylacyjnych pomiarów reometrycznych. Przedstawiono podstawową oraz rozszerzoną analizę danych pomiarowych – ze szczególnym uwzględnieniem wyników uzyskanych dla koloidalnych roztworów chitozanu. Omówione zostały również czynniki wpływające na poprawność otrzymanych wyników (m.in. stosowany układ pomiarowy, parametry prowadzenia pomiaru).

### **1. Wstęp**

Obserwowany w ostatnich latach gwałtowny rozwój inżynierii biomedycznej wynika ze wzrastającego zapotrzebowania na innowacyjne metody leczenia oraz rekonwalescencji ofiar wypadków. Zainteresowanie wykorzystaniem w inżynierii biomedycznej koloidalnych roztworów chitozanu wynika z jego zdolności do ulegania odwracalnej przemianie fazowej zol-żel. Odpowiednie dostosowanie preparatyki materiału oraz dobór substancji pomocniczych i czynnych substancji leczniczych, stwarza możliwość formowania trójwymiarowej struktury porowatej w temperaturze ok. 37°C. Wrażliwość układów chitozan/ $\beta$ -glicerofosforan na wiele czynników, wciąż poddawany dyskusji mechanizm przemiany fazowej oraz duży potencjał aplikacyjny wymaga precyzyjnych i wielowątkowych badań określających zarówno warunki przemiany fazowej jak również właściwości mechaniczne medium podczas całego procesu żelowania.

### **2. Opis zagadnienia**

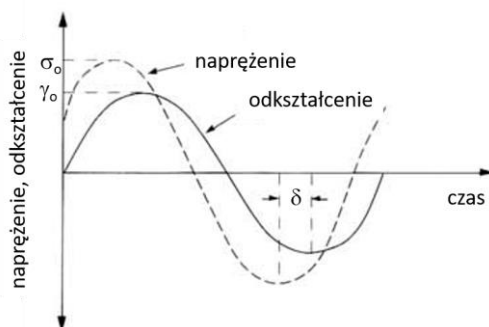
Pojęcia zolu i żelu związane są z nauką o koloidach - dwufazowych układach, powstałych poprzez wzajemnie wymieszanie się dwóch faz, spośród których jedna jest rozproszona w drugiej. Pod względem strukturalnym zolem nazywany jest układ, w którym tworzący go polimer jest strukturą ograniczoną, natomiast żel utożsamiany jest z nieskończoną trójwymiarową siecią przestrzenną. Dla polimerów pochodzenia naturalnego zdolność do ulegania odwracalnej przemianie fazowej zol-żel często nazywana jest „żelowaniem”. Zjawisko to może zachodzić pod wpływem oddziaływań fizycznych lub wiązań chemicznych (Hennink i Van Nostrum 2012). Wśród biopolimerów zdolność do żelowania wykazują między innymi roztwory białek i polisacharydów. Fenomenologicznie przemiana fazowa zol-żel związana jest ze wzrostem wartości lepkości roztworu oraz stopniowym zanikaniem zjawiska płynięcia charakterystycznego dla cieczy lepkiej (Jeong i in. 2002). Tym samym punkt przemiany fazowej zol-żel jest to krytyczny punkt, w którym

charakterystyczny wymiar w sposób gwałtowny ulega zmianie. Powoduje to raptowną zmianę, właściwości reologicznych, która może być bardzo czułym wskaźnikiem służącym do wyznaczania punktu krytycznego żelu. W analizie pomiarów reologicznych odpowiada to zmianą wyznaczonego czasu relaksacji. Układ znajdujący się przed punktem żelowania wykazuje małą ilość połączeń, w wyniku czego badany materiał gwałtownie ulega zjawisku relaksacji (krótki czas relaksacji). Bezpośrednio przed punktem żelowania czas relaksacji gwałtownie wzrasta by w punkcie żelowania dążyć do nieskończoności. Natomiast za punktem krytycznym, jeśli struktura osiągnęła wysoki stopień uporządkowania, czas relaksacji jest bardzo krótki.

### 3. Przegląd literatury

Pomiary reologiczne polegają na określaniu zmiany właściwości mechanicznych materii ciągłej pod wpływem przyłożonej deformacji. Jednym z kierunków badań reologicznych jest reometria, która określa właściwości badanych płynów na drodze eksperymentalnej (Dziubiński i in. 2014).

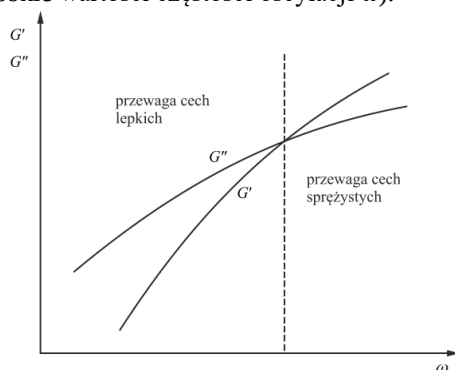
Ogólnie, pomiary reometrii rotacyjnej można podzielić na pomiary oparte na technice przepływu wleczanego Couette'a oraz pomiary oscylacyjne. Klasyfikacja ta oparta jest na rodzaju ruchu elementu pomiarowego. Najczęściej pomiary rotacyjne stosuje się w przypadku cieczy lepkich, natomiast oscylacyjne - stosowane są w przypadku mediów lepkosprężystych. W metodach oscylacyjnych próbka jest poddawana ścinaniu poprzez sinusoidalne drgania elementu pomiarowego – Rys. 1. Istotną zaletą tych pomiarów jest fakt, iż przy dostatecznie małych wartościach odkształcenia, badana struktura nie zostaje znacząco naruszona, co w przypadku materiałów o charakterze biologicznym jest niezwykle istotne – zapewnia to mniejszą inwazyjność w porównaniu z ciągłym ścinaniem próbki w jednym kierunku (Dziubiński i in. 2014).



**Rys. 1.** Zależność powstałego naprężenia  $\sigma_0$  od przyłożonego odkształcenia  $\gamma_0$  (Detiger i in. 2013).

Izotermiczne pomiary oscylacyjne, przy stałej deformacji, stanowią alternatywę dla popularnie wykonywanych, prostszych oraz mniej dokładnych testów z wykorzystaniem odwracanych cylindrów służących do wyznaczenia czasu żelowania (Khodaverdi i in. 2015). W przypadku innych mediów (Chung i in. 2002), metoda odwracanych cylindrów wykorzystywana jest również do wyznaczania temperatury przemiany fazowej żol-żel. Niewątpliwą wadą tych pomiarów jest brak możliwości ciągłego wyznaczania zmian zachodzących w próbce oraz końcowych właściwości mechanicznych uzyskanego hydrożelu. Możliwość interpretacji cech badanego medium, z wykorzystaniem oscylacyjnych pomiarów reometrycznych, wynika z faktu, że wyznaczone na podstawie powstałych naprężeń charakterystyczne moduły reprezentują, każdy inną cechę badanego medium. Moduł zachowawczy  $G'$  określa naprężenia proporcjonalne do odkształcenia – jest zatem miarą sprężystości. Moduł stratności  $G''$  przedstawia naprężenia proporcjonalne do szybkości ścinania – odpowiada za cechy lepkie. W przypadku kiedy dla dowolnie wybranego punktu pomiarowego wartość modułu stratności  $G''$  osiąga wyższe wartości niż wartość modułu zachowawczego  $G'$  oznacza to, iż badanie medium wykazuje w przeważającej mierze cechy lepkie. Analizując przebiegi krzywych modułów przedstawione na Rys. 2 odpowiada to niskim wartościom częstości oscylacji  $\omega$ . Natomiast w przypadku, gdy dla dowolnie wybranego punktu,

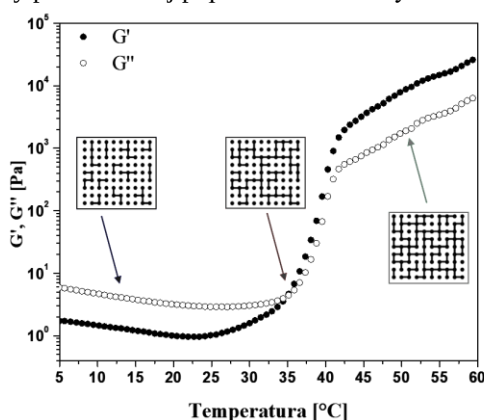
wartość modułu zachowawczego  $G'$  jest większa niż  $G''$  oznacza, że w badanym medium przeważają cechy sprężyste (Rys. 2. wysokie wartości częstości oscylacji  $\omega$ ).



**Rys. 2.** Przykładowy przebieg krzywych modułu zachowawczego  $G'$  oraz modułu stratności  $G''$  w funkcji częstości oscylacji  $\omega$  (Dziubiński i in. 2014).

Zwykle w badaniach oscylacyjnych mających na celu wyznaczenie punktu przemiany fazowej zol-żel stosuje się trzy odmienne typy badań. W pierwszym z nich poddaje się próbkę odkształceniom sinusoidalnym określając wartości modułu zachowawczego  $G'$  oraz modułu stratności  $G''$  w szerokim zakresie częstości oscylacji  $\omega$  w warunkach izotermicznych. W wyniku takich badań otrzymuje się przede wszystkim określenie dominujących cech płynu w danej temperaturze. Przy szeroko dobranym zakresie oscylacji otrzymuje się tzw. spektrum mechaniczne pozwalające na określenie charakteru płynu od stanu cieczy lepkiej po stan szklisty (Kasapis i in. 2004). Drugi rodzaj badań polega na przeprowadzeniu pomiaru przy stałej wartości częstości oscylacji  $\omega$  w warunkach nieizotermicznych. Z przebiegu krzywych doświadczalnych  $G'$  oraz  $G''$  można określić dokładną temperaturę przemiany fazowej zol-żel w punkcie wskazanym przez przecięcie się obu krzywych. Trzeci rodzaj badań oscylacyjnych, który zwykle wykorzystuje się do badania przemiany fazowej związany jest z badaniem kinetyki żelowania. Podczas takiego pomiaru obserwowany jest czas, po którym nastąpi zrównanie się wartości modułów zachowawczego  $G'$  i stratności  $G''$  w warunkach izotermicznych przy stałej deformacji.

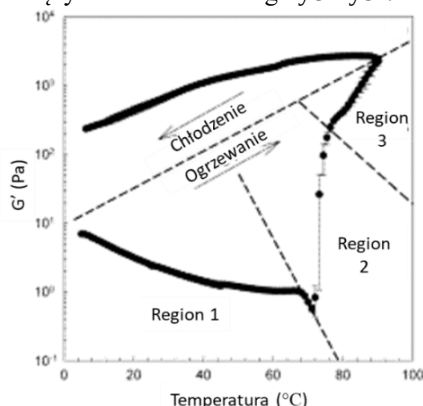
Zaproponowana w literaturze (Chambon i Winter 1987), metodyka badań określa punkt żelowania jako miejsce, w którym wartości modułów zachowawczego  $G'$  oraz stratności  $G''$  zrównują się. Punkt żelowania, w tym ujęciu, może być wyznaczony zarówno na podstawie pomiarów izotermicznych jak i nieizotermicznych. Punkt ten nie może być jednak utożsamiany z osiągnięciem pełnej rozwiniętej struktury przestrzennej poprzez analizowany biomateriał - Rys. 3.



**Rys. 3.** Przykładowy przebieg krzywych doświadczalnych uzyskanych w wyniku pomiarów nieizotermicznych przy stałej deformacji wraz ze schematycznie przedstawioną wzrastającą liczbą

węzłów sieciujących. Opracowanie własne z wykorzystaniem źródeł literaturowych (Grillet i in. 2012).

Pierwsze przeprowadzone badania dla koloidalnych roztworów chitozanu z dodatkiem  $\beta$ -glicerofosforanu disodu (Chenite i in. 2001) wskazywały na wystąpienie przemiany fazowej w temperaturze około 37°C (dla szybkości nagrzewania 1deg/min). Od tego punktu obserwowano gwałtowny wzrost wartości modułu zachowawczego  $G'$ , który świadczy o rozwoju właściwości sprężystych związanych z budową nieograniczonej sieci polimerowej. Nieizotermiczne pomiary oscylacyjne mogą zostać również wykorzystane do wyznaczenia energii aktywacji procesu żelowania w oparciu o zastosowanie modelu kinetyki krystalizacji polimeru (Da Silva i in. 1995). Przebieg modułu zachowawczego  $G'$  podczas ogrzewania wyznacza trzy obszary, które świadczą o kolejnych etapach budowania struktury żelu – Rys. 4. Region 1 określa zachowanie lepkosprężyste medium z przewagą cech lepkich nad sprężystymi. Region 2 jest regionem szybkiego żelowania - w obszarze tym występuje punkt żelowania. Region 3 wyznacza obszar powolnego żelowania (Cho i in. 2006). Wartości energii aktywacji ( $E_a$ ) poszczególnych etapów wskazują na krytyczną rolę Regionu 2 w trakcie budowania struktury. Bardzo duże wartości  $E_a$  w tym regionie wynikają z rozwoju oddziaływań międzycząsteczkowych, który to proces jest niekorzystny energetycznie i wymaga dostarczania dużej ilości energii cieplnej. Rozwój wytworzonej wstępnie trójwymiarowej sieci (Region 3), nie wymaga tak znaczących nakładów energetycznych.

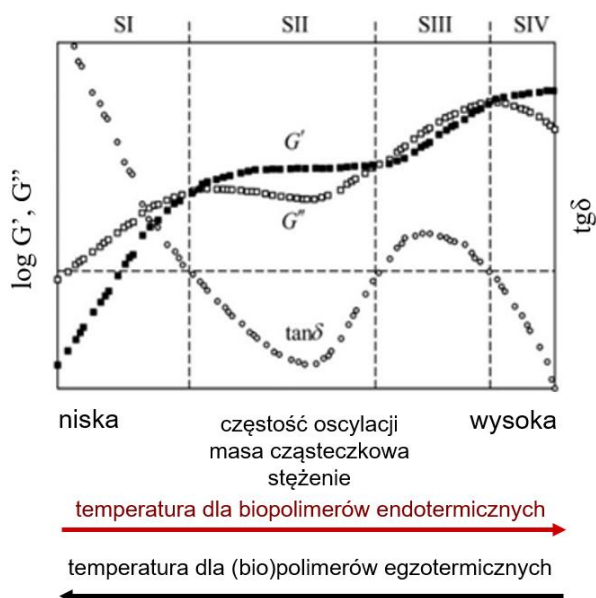


**Rys. 4.** Przebieg krzywej doświadczalnej modułu zachowawczego  $G'$  dla pomiarów nieizotermicznych oraz występowanie regionów charakterystycznych podczas żelowania (Cho i in. 2005).

W przypadku koloidalnych roztworów chitozanu, autorzy (Cho i in. 2005) wskazywali, że wyznaczona energia aktywacji procesu żelowania dla Regionu 2 wynosi 3080 kJ/mol, podczas gdy dla Regionu 3 wartość ta maleje do poziomu 170 kJ/mol. W późniejszych badaniach (Cho i in. 2006) autorzy stwierdzili, że zwiększenie stężenia chitozanu powoduje obniżenie energii aktywacji procesu szybkiego żelowania (Region 2), przy niemalże stałej wartości energii aktywacji procesu wolnego żelowania (Region 3). Według autorów, spowolnienie procesu żelowania w trzecim obszarze wynika z gwałtownego wzrostu lepkości, którego efektem jest limitacja dyfuzji. Stwierdzono jednoznacznie, że stężenie glicerofosforanu nie wpływa na wartość energii aktywacji. W badaniach tych wyznaczona została również energia aktywacji dla przepływu (Region 1) wynosząca ok. 30 kJ/mol. Oznacza to, że proces przepływu cieczy lepkosprężystej jest najbardziej korzystny energetycznie. Wykazano również, że energia aktywacji przepływu wzrasta ze wzrostem stężenia chitozanu oraz maleje ze wzrostem stężenia  $\beta$ -glicerofosforanu. Przeprowadzenie pomiarów oscylacyjnych o małej amplitudzie drgań może również zostać wykorzystane do dynamicznego skalowania procesu żelowania w warunkach izotermicznych (Cho i Heuzey 2008). W prezentowanych badaniach autorzy odnoszą uzyskane wyniki do teorii perkolacji. Wskazują również na korzyści wynikające z ilościowego opisu procesu żelowania z wykorzystaniem dynamicznego skalowania procesu oraz znajomości właściwości lepkosprężystych podczas całego przebiegu procesu żelowania. Wspólnie

informacje te mają prowadzić do zwiększenia potencjału przemysłowego oraz łatwiejszej kontroli układów chitozan/ $\beta$ -glicerofosforan. Dzięki pomiarom reologicznym, poza dokładnym wskazaniem punktu przemiany fazowej, można również określić właściwości mechaniczne wytworzonej struktury. Jak wspomniano punkt przemiany fazowej zol-żel nie może być utożsamiany z pełnym wytworzeniem struktury żelu. Ukształtowanie nieograniczonej, trójwymiarowej struktury ma miejsce, kiedy przebieg modułu zachowawczego  $G'$  osiąga II plateau. W regionie tym również obserwowana jest znacząca przewaga cech sprężystych nad cechami lepкими badanego materiału (Almdal i in. 1993). Wartość modułu  $G'$  świadczy o energii zachowanej przez układ w każdym cyklu. Wskazuje ona tym samym na elastyczność uzyskanej struktury. Większe wartości modułu zachowawczego  $G'$  świadczą o większej odporności układu na zastosowane deformacje mechaniczne. Tym samym układ zdolny jest do łatwiejszego wytwarzania stabilnej struktury wewnętrznej.

W trakcie pomiarów przy stałej deformacji mechanicznej istotne informacje na temat powstającej struktury dostarcza również analiza przebiegu krzywej doświadczalnej lepkości zespolonej  $\eta^*$ . Wielkość ta reprezentuje zarówno cechy ciała stałego (pochodząc od modułu zachowawczego  $G'$ ) oraz cechy cieczy lepkiej (pochodząc od modułu stratności  $G''$ ). Gwałtowny wzrost wartości lepkości zespolonej  $\eta^*$  wiąże się z obserwowanym procesem budowy trójwymiarowej, usieciowanej struktury. W przypadku koloidalnych roztworów chitozanu, wartości  $\eta^*$  mogą wzrosnąć nawet o 4-5 dekad. Kształt krzywej i jej nachylenie w krytycznym etapie budowy struktury może również dostarczyć informacji na temat mechanizmu odpowiadającego za przemianę fazową (Zaccone i in. 2014).

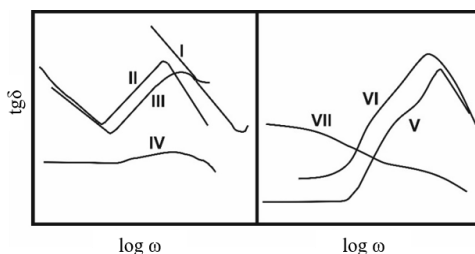


**Rys. 5.** Przebieg krzywych teoretycznych modułów zachowawczego  $G'$  i stratności  $G''$  oraz tangensa kąta przesunięcia fazowego  $\text{tg}\delta$  w funkcji wielu zmiennych: częstotliwości oscylacji, masy cząsteczkowej, stężenia biopolimeru oraz temperatury (Kasapis i in. 2004; Owczarz i in. 2017 ).

W przypadku pomiarów izotermicznych w szerokim zakresie częstotliwości oscylacji  $\omega$  uzyskuje się tzw. widma mechaniczne powstałych struktur. Przebieg oraz wzajemne interakcje pomiędzy modułami  $G'$  oraz  $G''$  mogą dostarczyć kolejnych informacji o właściwościach powstałej struktury biopolimeru – Rys. 5 (Kasapis i in. 2004; Orczykowska 2015). Sugerowany model krzywych doświadczalnych i wyznaczonych w oparciu o nie regionów dotyczy polimerów i biopolimerów, dla których przejście od stanu szklistego do stanu przepływu molekularnego obserwuje się przy wzroście temperatury. Dla hydrożeli chitozanowych, podobnie jak dla białek oraz hydroksypropylocelulozy, kierunek kolejnych przejść fazowych jest odwrotny (Carotenuto i Grizzuti 2006). W przypadku

koloidalnych roztworów chitozanu obserwuje się występowanie obszarów SI, SII, SIII, które odpowiednio charakteryzują obszary przepływu molekularnego, wysokoelastycznego, w którym dochodzi do formowania struktury sieci oraz stanu przejściowego pomiędzy stanem wysokoelastycznym i stanem szklistym. Wprowadzenie glicerofosforanu sodu do koloidalnego roztworu chitozanu skutkuje brakiem obserwowanego stanu przepływu molekularnego dla niskich temperatur (Owczarz i in. 2017).

Analiza przebiegu bezwymiarowego parametru jakim jest tangens kąta stratności w funkcji częstości oscylacji  $\omega$  pozwala określić powstałą strukturę polimeru - Rys. 6. Parametr  $\tan\delta = G''/G'$  [-]. Z przebiegu krzywej doświadczalnej określić można stopień usieciowania badanego polimeru – od bezpostaciowej formy polimeru o różnych masach cząsteczkowych – przebiegi I-IV; przez bezpostaciowy polimer słabo usieciowany – przebieg V; po rozcieńczony żel usieciowany oraz wysokokrystaliczny polimer – przebiegi odpowiednio VI i VII (Ferry 1980) – Rys. 6. W przypadku koloidalnych roztworów chitozanu z dodatkiem  $\beta$ -glicerofosforanu disodu, analiza zmian wartości kąta przesunięcia fazowego  $\tan\delta$  wskazuje, iż analizowany biopolimer w temperaturze 5°C charakteryzuje się dużą masą cząsteczkową oraz obecnością łańcuchów bocznych, występując w formie bezpostaciowej. Wzrost temperatury do 25°C skutkuje podwyższeniem uzyskanych wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego przy zachowaniu tego samego kształtu krzywej doświadczalnej. Świadczy to o wzroście dominacji cech lepkich dla badanych wartości częstości oscylacji  $\omega$ . W wyższych temperaturach 30°C i 35°C widoczne jest spłaszczenie przebiegu krzywej  $\tan\delta$ , które świadczyć może o wystąpieniu słabo usieciowanego, bezpostaciowego biopolimeru tzw. miękkiej gumy. W temperaturze 40°C uzyskana krzywa zwykle jako jedyna niemal w całości osiąga wartości 0,3 i jest niezależna od częstości oscylacji  $\omega$ . Świadczy to o wystąpieniu polimeru w postaci bezpostaciowego polimeru słabo usieciowanego (Owczarz i in. 2017).



**Rys. 6.** Przebieg krzywych teoretycznych tangensa kąta przesunięcia fazowego  $\tan\delta$  określających charakter powstałej struktury (Ferry 1980).

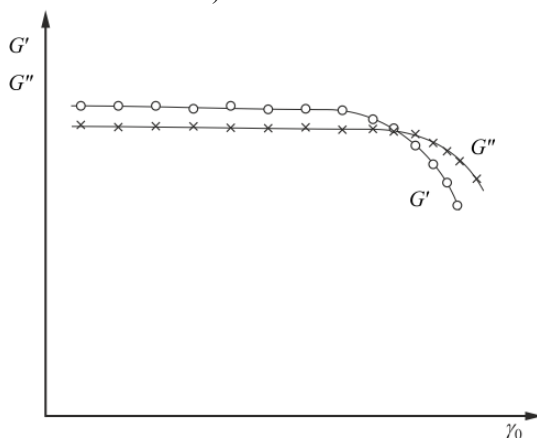
### **Wpływ geometrii układu pomiarowego**

Wśród stosowanych układów pomiarowych reometrów rotacyjnych wyróżnia się układy stożek-płytką, płytką-płytką oraz systemy dwóch współosiowych cylindrów. Ze względu na niewielkie objętości badanego medium, co stanowi dużą zaletę badań reologicznych, szczególnie w przypadku materiałów farmaceutycznych, popularnie wykorzystywanymi układami pomiarowymi są układy stożek-płytką i płytką-płytką. Z przedstawionych układów poprawniejszym, w nawiązaniu do teorii, jest układ stożek-płytką. Wynika to ze stałej wartości szybkości ścinania niezależnie od promienia stożka. Za stosowaniem układu płytką-płytką przemawia możliwość zmiany wielkości szczeliny pomiarowej. Jednakże, w przypadku powyższego układu obserwowany jest gradient szybkości ścinania wzdłuż promienia płytki. Oznacza to, że niemożliwe jest kontrolowanie deformacji badanego materiału, a tym samym porównywanie uzyskanych wyników pomiędzy różnymi układami pomiarowymi.

### **Wpływ wartości parametrów pomiarowych**

W przypadku pomiarów prowadzonych przy stałej deformacji zarówno w warunkach izotermicznych jak i nieizotermicznych bardzo istotne jest wskazanie wartości stosowanej deformacji, która określana jest wspólnie przez amplitudę drgań  $\gamma$  oraz częstość oscylacji  $\omega$ .

Podstawowym kryterium podczas doboru wartości amplitudy drgań  $\gamma$  jest zapewnienie prowadzenia pomiaru w zakresie lepkości sprężystości liniowej (LVE). W tym celu przeprowadza się izotermiczne pomiary przy stałej wartości częstości oscylacji  $\omega$ , określając zależność modułów zachowawczego  $G'$  i stratności  $G''$  (lub modułu zespolonego  $G^*$ ) funkcji amplitudy odkształcenia  $\gamma_0$  – Rys. 7. Zakres lepkości sprężystości liniowej definiowany jest w obrębie przebiegu krzywych doświadczalnych niezależnych od stosowanej amplitudy odkształcenia (równoległej do osi odciętych). Dobór odpowiedniej wartości, najczęściej polega na określeniu maksymalnej amplitudy w zakresie (LVE), ponieważ przekłada się to na możliwe największe odkształcenie, a tym samym zwiększa dokładność prowadzonych pomiarów (Dziubiński i in. 2014).



**Rys. 7.** Przebieg krzywych doświadczalnych modułów zachowawczego  $G'$  i stratności  $G''$  w funkcji amplitudy drgań  $\gamma_0$  (Dziubiński i in. 2014). Równoległość przebiegów świadczy o zakresie lepkości sprężystości liniowej.

Wpływ doboru wartości częstości oscylacji podczas pomiarów przy stałej deformacji wynika bezpośrednio z prezentowanych widm mechanicznych i zależności przebiegów krzywych teoretycznych modułów zachowawczego  $G'$  i stratności  $G''$  – Rys. 5. Choć aspekt ten nie jest poruszany tak często jak spełnienie zakresu lepkości sprężystości liniowej podczas wyznaczania amplitudy drgań, wybór odpowiedniej wartości częstości oscylacji  $\omega$  jest równie istotny. Wynika to ze zmienności charakteru i postaci polimerów oraz biopolimerów w zależności od stosowanej częstości oscylacji  $\omega$ .

Ze względu na fakt, iż obydwa parametry, zarówno amplituda drgań  $\gamma$  jak również częstość oscylacji  $\omega$ , będą wspólnie decydowały o powstałych deformacjach, wartości te powinny być stałe dla danego układu pomiarowego oraz serii pomiarów, która ma być docelowo porównywana. Należy również pamiętać, że uzyskane wyniki doświadczalne często mogą nieznacznie różnić się od danych literaturowych właśnie ze względu na wspomnianie parametry pomiarowe.

#### 4. Podsumowanie

W przypadku koloidalnych roztworów chitozanu, zjawisko przemiany fazowej żół-żel jest niezwykle ważne ze względu na potencjał aplikacyjny tego biopolimeru w inżynierii tkankowej. Zastosowanie technik klasycznej reometrii rotacyjnej pozwala na uzyskanie dużo większej ilości informacji oraz omówienie żelowania układów chitozanowych wieloaspektowo. Zastosowanie pomiarów oscylacyjnych pozwala, poza wyznaczeniem temperatury i czasu przemiany fazowej, określić również właściwości mechaniczne roztworu przed, w oraz za punktem żelowania. Ponadto przeprowadzone pomiary umożliwiają wyznaczenie energii, które muszą zostać dostarczone w poszczególnych etapach budowania struktury hydrożelu oraz określenia formy i sposobu usieciowania biopolimeru. W stosunku do klasycznych technik, np. odwracanych cylindrów, oscylacyjne pomiary reometryczne są dokładniejsze oraz niezależne od czynnika ludzkiego. Niemniej

jednak podczas prowadzenia pomiarów oraz interpretacji danych literaturowych należy zwrócić szczególną uwagę na czynniki takie jak stosowany układ oraz zadane wartości pomiarowe.

## 5. Literatura

- Almdal K, Dyre J, Hvidt S, Kramer O (1993) Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. *Polymer gels and networks* 1(1): 5-17.
- Chambon F, Winter HH (1987) Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology* 31(8): 683-697.
- Carotenuto C, Grizzuti N (2006) Thermoreversible gelation of hydroxypropylcellulose aqueous solutions. *Rheologica acta* 45(4): 468-473.
- Chenite A, Buschmann M, Wang D, Chaput C, Kandani N (2001) Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solutions. *Carbohydrate polymers* 46(1): 39-47.
- Cho J, Heuzey MC (2008) Dynamic scaling for gelation of a thermosensitive chitosan- $\beta$ -glycerophosphate hydrogel. *Colloid and Polymer Science* 286(4): 427-434.
- Cho J, Heuzey MC, Bégin A, Carreau PJ (2005) Physical gelation of chitosan in the presence of  $\beta$ -glycerophosphate: the effect of temperature. *Biomacromolecules* 6(6): 3267-3275.
- Cho J, Heuzey MC, Bégin A, Carreau PJ (2006) Chitosan and glycerophosphate concentration dependence of solution behaviour and gel point using small amplitude oscillatory rheometry. *Food Hydrocolloids* 20(6): 936-945.
- Chung YM, Simmons KL, Gutowska A, Jeong B (2002) Sol–Gel Transition Temperature of PLGA-g-PEG Aqueous Solutions. *Biomacromolecules* 3(3): 511-516.
- Da Silva JL, Goncalves MP, Rao MA (1995) Kinetics and thermal behaviour of the structure formation process in HMP/sucrose gelation. *International journal of biological macromolecules* 17(1): 25-32.
- Detiger SE, Hoogendoorn RJ, van der Veen AJ, van Royen BJ, Helder MN, Koenderink GH, Smit TH (2013) Biomechanical and rheological characterization of mild intervertebral disc degeneration in a large animal model. *Journal of Orthopaedic Research* 31(5): 703-709.
- Dziubiński M, Kiljański T, Sęk J (2014) Podstawy teoretyczne i metody pomiarowe reologii. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.
- Ferry JD (1980) Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & Sons.
- Grillet AM, Wyatt NB, Gloe LM (2012) Polymer gel rheology and adhesion. In *Rheology*. InTech.
- Hennink WE, Van Nostrum C (2002) Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced drug delivery reviews* 64: 223-236.
- Jeong B, Kim SW, Bae YH (2002) Thermosensitive sol–gel reversible hydrogels. *Advanced drug delivery reviews* 54(1):37-51.
- Kasapis S, Mitchell J, Abeysekera R, MacNaughtan W (2004) Rubber-to-glass transitions in high sugar/biopolymer mixtures. *Trends in Food Science & Technology* 15(6): 298-304.
- Khodaverdi E, Tafaghodi M, Ganji F, Abnoos K., Naghizadeh H (2012) In vitro insulin release from thermosensitive chitosan hydrogel. *AAPS PharmSciTech* 13(2): 460-466.
- Orczykowska M (2015) Ocena właściwości lepkosprężystych żeli skrobiowych za pomocą ułamkowych modeli reologicznych. Rozprawa habilitacyjna, Politechnika Łódzka, Łódź.
- Owczarz P, Rył A, Modrzejewska Z, Dziubiński M (2017) The influence of the addition of collagen on the rheological properties of chitosan chloride solutions. *Prog. Chem. Appl. Chitin its Deriv.* 22: 176-189.
- Zaccone A, Winter HH, Siebenbürger M, Ballauff M (2014) Linking self-assembly, rheology, and gel transition in attractive colloids. *Journal of Rheology* 58(5): 1219-1244.



## **15. Soczewki kontaktowe jako matryce do kontrolowanego uwalniania leków**

Contact lenses as matrices for controlled drug release

Sylwia Stiler, Sylwia Golba

Zakład Biomateriałów, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach,

Uniwersytet Śląski w Katowicach

Opiekun naukowy: dr inż. Sylwia Golba

Sylwia Stiler: stiler.sylwia@wp.pl

Słowa kluczowe: kontaktologia, optometria, pollimery

### **Streszczenie**

Pierwsze próby wykorzystania soczewek kontaktowych jako matryc do uwalniania leków miały miejsce już w latach 60. Początkowo głównym sposobem aplikacji leku w soczewkę hydrożelową było zamaczanie jej w roztworze leku, a następnie natychmiastowa jej aplikacja pacjentowi. Metoda ta była bardziej skuteczna od kropli do oczu, jednak wydłużała możliwości aplikacji leków zaledwie o kilka godzin w stosunku do metody pierwotnej. Wyniki, jakie naukowcy uzyskali do tej pory odnośnie aplikacji soczewek silikonowo-hydrożelowych, które zamaczane były w roztworach leków pozwoliły już na zastosowanie ich jako nośników leków. Ze względu na ogromny potencjał materiałów kontaktologicznych powstało kilka metod, pozwalających na zwiększenie nasycenia materiału lekiem, a także wydłużenie jego uwalniania do kilku bądź nawet kilkudziesięciu dni.

### **1. Wstęp**

Dostarczanie do gałki ocznej skutecznych dawek leków stanowi nie lada wyzwanie. Zaskakuje ograniczenie biodostępności większości wiodących leków okulistycznych. Jako największe przeszkody w nakierowywaniu leków na gałkę oczną można uznać obecność różnych barier, takich jak nabłonek, a także dynamika oka (płyn łzowy), co kontroluje stężenie oraz wpływanie do oka substancji rozpuszczonych. Wcześniej wymienione bariery utrudniają przenikanie wielu leków, a także prowadzą do wchłaniania minimalnej ich dawki.

W celu zminimalizowania tych niekorzystnych efektów ograniczonej penetracji i wydajności molekuł podawanych miejscowo, większość dostępnych leków zawiera zwiększoną dawkę środka czynnego. Takie rozwiązanie prowadzi jednak w wielu przypadkach do toksyczności, co wyzwało konieczność stworzenia bardziej wydajnych metod dostarczania leków. Idealnym rozwiązaniem wydaje się więc wykorzystanie soczewek kontaktowych, które będą nośnikami leków i umożliwią ich kontrolowane uwalnianie.

### **2. Pierwsze próby zaopatrywania soczewek kontaktowych jako nośników leków**

Pierwsze próby wykorzystania soczewek kontaktowych jako matryc do uwalniania leków miały miejsce już w latach 60.

Początkowo głównym sposobem aplikacji leku w soczewkę hydrożelową było zamaczanie jej w roztworze leku, a następnie natychmiastowa jej aplikacja pacjentowi. Metoda ta była bardziej skuteczna od kropli do oczu, jednak wydłużała możliwości aplikacji leków zaledwie o kilka godzin w stosunku do metody pierwotnej.

Po powstaniu soczewek silikonowo-hydrożelowych przeprowadzono badania, w których soczewki zanurzone były w roztworze leku przeciwhistaminowego. Uzyskane wyniki były dość obiecujące, po moczeniu soczewki przez 3 dni w leku jego uwalnianie z matrycy trwało ponad 24h. Aplikacja takiej soczewki pozwalała uzyskanie rezultatów podobnych, do czterokrotnego podania kropli do worka spojówkowego. Również bardziej stabilne stężenie preparatu w filmie łzowym dawało większą skuteczność leku i minimalizuje możliwe działania uboczne leczenia.

Wyniki, jakie naukowcy uzyskali do tej pory odnośnie aplikacji soczewek silikonowo-hydrożelowych, które zamaczane były w roztworach leków pozwoliły już na zastosowanie ich jako nośników leków. Ze względu na ogromny potencjał materiałów kontaktologicznych powstało kilka metod, pozwalających na zwiększenie nasycenia materiału lekiem, a także wydłużenie jego uwalniania do kilku bądź nawet kilkudziesięciu dni.

Początkowo głównym celem wytworzenia soczewek kontaktowych pozwalających na uwalnianie kontrolowane leku były trzy czynniki:

- Poprawienie oraz rozszerzenie tolerancji na używanie soczewek kontaktowych, poprzez włączenie do nich preparatów zapobiegających wysuszeniu oczu i antyalergicznym
- W celu zwiększenia biogodności oraz zmniejszenia występowania ogólnoustrojowych działań niepożądanych, szczególnie w chorobach przewlekłych, takich jak jaskra czy suche oko
- W celu leczenia rogówki, stosując soczewki jako swego rodzaju bandaż, wprowadzające do gałki ocznej środki przeciwbakteryjne oraz przeciwzapalne

Dzięki zapewnieniu większej biodostępności leku do rogówki w porównaniu do konwencjonalnych form leczenia, soczewki kontaktowe są idealnym nośnikiem leków okulistycznych.

Podjęto wiele starań, aby wydłużyć czas pobytu leków i zwiększyć ich biodostępność, stosując metody takie jak: namoczenie, wprowadzenie barier dyfuzyjnych, wprowadzenie monomerów funkcjonalnych, ligandów, nanocząstek koloidalnych, nanoszenia cząsteczkowego oraz wielokierunkowych powierzchni w soczewkach kontaktowych (Inokuchi et al. 2010; Dixon et.al. 2015)

### **3. Czynniki decydujące o uwalnianiu leku**

Wchłanianie oraz uwalnianie leku przez soczewki kontaktowe jest specyficzne dla leku. Sorpcja leku zależy od czynników takich jak: grubość soczewki, zawartość wody w soczewce, masa cząsteczkowa leku, a także rozpuszczalność matrycy żelowej.

Badania uwalniania leku z soczewek in vitro są przeprowadzane powszechnie w warunkach, które nie są w stanie symulować fizjologicznych warunków podawania leku. Celem bardziej wiarygodnego przewidywania kinetyki uwalniania leku do gałki ocznej jest opracowanie modeli mikrofluidowych, które na możliwie jak najdokładniejszym poziomie będą naśladować warunki hydrodynamiczne oka, takie jak objętość cieczy w kontakcie z powierzchnią oka oraz szybkość łzawienia.

Chociaż najprostszym sposobem jest sorpcja leku poprzez moczenie w jego roztworze, to istnieją ograniczenia takie jak zbyt szybkie uwalnianie leku, co pozwala na zastosowanie tej metody do wytwarzania aplikacji w soczewkach jednodniowych. Obecnie badania koncentrują się na nowych podejściach do zwalczania zbyt szybkiego uwalniania leków, takich jak modyfikacja ich struktury (Guzman-Aranguet et.al. 2015; Hillman 1974)

### **4. Bariera dyfuzyjna z witaminy E**

Stworzenie agregatów z witaminy E w soczewkach kontaktowych pozwala na blokowanie promieniowania UV, a także tworzą hydrofobową barierę dyfuzyjną do szybkiej dyfuzji leku, nie powodując uszczerbku dla właściwej przepuszczalności tlenu, przepuszczalności jonów, jak i właściwości refrakcyjnych. Wykorzystanie witaminy E okazało się bardzo skuteczne w zwiększaniu czasu uwalniania wielu leków, od kilku godzin do nawet kilku dni.

Badania nad leczeniem suchego oka coraz bardziej koncentrują się na zapalnym aspekcie schorzenia. Witaminy uwalniane z soczewek kontaktowych pozwalały na uwalnianie preparatu do leczenia tego schorzenia do jednego miesiąca.. Można więc zauważyć, iż wzrost czasu uwalniania w porównaniu do czasu uwalniania leku z soczewki nie obciążonej barierą dyfuzyjną z witaminy E wzrasta od 9 do nawet 16 razy.

Witamina E posiada właściwości antyoksydacyjne i pozytywnie wpływa na gałkę oczną, pozwala także zahamować postęp zmian zaćmowych. Umieszczenie soczewek kontaktowych w roztworze  $\alpha$ -tokoferolu zanim umieścimy je w roztworze leku pozwala na utworzenie na nich hydrofobowej bariery dyfuzyjnej. Pozwala to na stabilne uwalnianie terapeutycznej dawki preparatu przez dłuższy czas niż w przypadku tradycyjnego zamaczania.

Zastosowanie tokoferolu powoduje nieznaczne obniżenie tlenoransmisyjności, jednak do poziomu akceptowalnego, co nie ma wpływu na zwilżalność powierzchni soczewki.

Skorzystanie z soczewek zaopatrzonych w hydrofobową barierę dyfuzyjną ułatwia także terapię bakteryjnego zapalenia rogówki. Pozwala to na dostarczenie terapeutycznych dawek leków do zmienionych patologicznie tkanek przez ponad 2 dni (Holland et al. 1988)

## **5. Wydłużenie uwalniania leków przez ligandy polimerowe**

Słabe interakcje zachodzące między lekami a ligandami polimerowymi obejmują wiązania wodorowe, interakcje elektrostatyczne oraz interakcje gospodarz-gość. Mogą one indukować obciążanie lekiem oraz kontrolowane uwalnianie przez jony w roztworze. Na podstawie reakcji wymiany jonów ligandy te przechowują anionowe lub kationowe leki w zależności od tego jaki ładunek posiadają ich grupy funkcyjne. Hydrożele, które zawierają kationowe grupy funkcyjne odpowiadają dostawom leków anionowych, podczas gdy te zawierające anionowe grupy funkcyjne uwalniają leki kationowe. Jednakże długotrwałe uwalnianie tych jonów hydrożeli, które zawierają ligandy zajmuje zaledwie kilka godzin, co niestety nie nadaje się do długotrwałego podawania leków (Li et al. 2008)

## **6. Wprowadzanie do matrycy polimerowej funkcjonalnych monomerów**

Wprowadzenie funkcjonalnych monomerów zdolnych do oddziaływania z lekiem w hydrożelach może wydłużyć czas uwalniania. Zwiększona interakcja leku z tymi monomerami opóźnia jego dyfuzję z hydrożelu.

Użycie w procesie polimeryzacji dodatkowych monomerów, które są zdolne do interakcji z cząsteczkami określonego leku ma spowodować wydłużenie uwalniania leku z soczewki kontaktowej. Mają one dzięki swoim właściwościom tworzyć wiązania jonowe z lekami kationowymi bądź anionowymi. Po aplikacji soczewki jony, które znajdują się w filmie lżowym konkurują z cząsteczkami leku o grupy jonowe soczewki, co pozwala na stopniowe uwalnianie leku (Lu et.al. 2012)

## **7. Wbudowanie do matrycy polimerowej nanokapsulek**

Koloidalne nanocząsteczki są cząstkami submikronowymi albo kapsułkującymi bądź mieszanymi z cząsteczkami leku. Dwie wspólne formy to kulki lipidowe (liposomy) oraz koloidalne nanocząstki polimeryczne. Ze względu na ich doskonałą biokompatybilność, liposomy są obiecującymi kandydatami do dyspersji bądź unieruchomienia powierzchni na nanocząstkach soczewek kontaktowych. Nanocząstki te są specjalnie zaprojektowane do wykazania wysokiego powinowactwa do leku będącego przedmiotem zainteresowania, albo są rozproszone w matrycy, bądź też powlekają powierzchnię soczewki kontaktowej. Po włożeniu do gałki ocznej lek rozprowadza się z matrycy soczewki kontaktowej z dala od nanocząsteczek w kierunku filmu lżowego.

Wbudowanie w macierz soczewki na etapie polimeryzacji nanokapsulek zawierających lek ma zapobiegać zarówno wchodzeniu cząsteczek leku w interakcje z polimerem, a także stanowić dla nich barierę dyfuzyjną. Metoda ta jednak składa się z dwóch etapów i jest czasochłonna.

Dużą wadą tej metody jest to, iż na soczewki które zawierają nanokapsułki źle wpływa ich przechowywanie; lek jest uwalniany z soczewki i gromadzi się w płynie, w którym jest ona przechowywana (Karlgaard et.al. 2003; Ahmadi et.al. 2015)

## **8. Wbudowanie nanodomen do matrycy polimerowej**

Alternatywą dla wbudowywania nanokapsulek w macierz soczewki jest tworzenie nanodomen zawierających lek poprzez dodanie odpowiedniego surfaktantu do polimeryzującej mieszaniny. Substancja czynna powierzchniowo powoduje powstanie w macierzy przestrzeni hydrofobowych, które są zdolne do przechowywania leków.

Dodanie surfaktantu do hydrożelu pozwala także na uzyskanie dodatkowych korzyści: zwiększa przejrzystość soczewki, jej stopień uwodnienia oraz zwilżalność jej powierzchni, co zapewnia lepszy komfort użytkowania (Hsu et.al. 2015; Hsu et al. 2015)

## **9. Molekularne nadrukowywanie polimeru**

Tworzenie tak zwanego odcisku molekularnego polega na utworzeniu szablonu opartego na pamięci makromolekularnej w elastycznej sieci z wyższym powinowactwem do cząsteczki leku. Powstające w ten sposób monomery funkcjonalne powinny korzystnie oddziaływać z konkretnym lekiem, a zmiana preparatu poprawia pobór leku i przedłuża jego dostarczanie. Często stosowanymi monomerami dla soczewek kontaktowych są kwas akrylowy, akrylamid, kwas metakrylowy, metakrylan metylu oraz 2-pirolidon N-winylowy. Zwiększone podziały na skutek nadruku zależą od frakcji monomerów funkcjonalnych w soczewkach kontaktowych, temperatury, ciśnienia, stosunku monomeru lekowo-funkcjonalnego, stężenia inicjatora oraz stopnia sieciowania.

Pomimo różnic od typowych monomerów funkcjonalnych stosowanych w nanoszeniu molekularnym, kwas hialuronowy okazał się użyteczny w modyfikowaniu krzywej uwalniania leku z soczewek silikonowo-hydrożelowych, wykazujących kontrolowane uwalnianie w ciągu 24 godzin. Jako środek zwilżający kwas hialuronowy zwiększa komfort i dodatkowo wspomaga proces gojenia się ran rogówki oraz migracji komórek nabłonkowych.

Jedną z najnowszych metod jest nadrukowywanie molekularne soczewek kontaktowych. Ślady molekularne są tworzone w macierzy soczewki w trzech etapach. W pierwszym uzyskiwana jest stabilna struktura prepolimeryzacyjna monomeru funkcyjnego w obecności cząsteczek wzorcowych leku. W kolejnym kroku przeprowadzana jest polimeryzacja w obecności czynnika sieciującego oraz inicjatora pod wpływem promieniowania UV bądź ciepła. Ostatni etap to usunięcie cząsteczek wzorcowych. Profil uwalniania cząsteczek leku z nośników przygotowanych w ten sposób zależy od tego, jak silne oddziaływania występują pomiędzy macierzą a preparatem (Rad et.al. 2015)

## **10. Nakładanie warstwy po warstwie**

Platformy warstw po warstwie zastosowano do dostarczania leków ze względu na proste i łagodne wodne warunki wytwarzania w temperaturze pokojowej. Poprzez ułożenie warstw poli mlekowego kwasu glikolowego w żelu o grubości 100 mikronów uzyskano wydłużone uwalnianie wybranych leków w okresie od 2 tygodni do 3 miesięcy. Hydrożel zawierający warstwę folii z poli mlekowego kwasu glikolowego z dodatkiem ciprofloksacyny umieszczonej pomiędzy warstwami polimeru, potrafił uwalniać leki przez dłuższy okres czasu oraz zapobiegać rozwojowi bakterii. Stosowano także warstwy chitozanu/alginianu w celu kontrolowanego uwalniania różnych leków okulistycznych z hydrożelu na basie silikonu. Podwójna warstwa tej powłoki umożliwiła kontrolowane uwalnianie leku przez tydzień. (Paradiso et.al. 2016)

## **11. Wady i zalety poszczególnych metod**

Zamaczanie:

- Wady
  - Szybkie uwalnianie leku
- Zalety
  - Prostota przygotowania
  - Możliwość zastosowania soczewek handlowych

- Brak wpływu na parametry soczewek

#### Bariera dyfuzyjna z witaminy E

- Wady
  - Brak możliwości przechowywania
- Zalety
  - Długotrwałe uwalnianie leku
  - Antyoksydacyjne właściwości witaminy E
  - Prostota przygotowania
  - Możliwość zastosowania soczewek handlowych
  - Brak istotnego wpływu na właściwości soczewek

#### Nanokapsułki zawierające lek wbudowane w nośnik

- Wady
  - Prosec otrzymywania dwuetapowy i czasochłonny
  - Nie nadają się do przechowywania
- Zalety
  - Długotrwałe, stabilne uwalnianie leku

#### Monomery funkcyjne

- Wady
  - Nieodporne na przechowywanie
- Zalety
  - Jednoetapowy proces
  - Długotrwałe uwalnianie leku

#### Nanodomeny w macierzy soczewki

- Wady
  - Nieodporne na przechowywanie
- Zalety
  - Jednoetapowy proces
  - Długotrwałe, stabilne uwalnianie leku
  - Lepsze właściwości soczewek dzięki zastosowaniu surfaktantu

#### Nadrukowywanie molekularne

- Wady
  - Wieloetapowy proces produkcji
  - Mało uniwersalne
- Zalety
  - Możliwość wielokrotnego użycia jednej soczewki
  - Długotrwałe, stabilne uwalnianie leku
  - Lepsza odporność na przechowywanie

## 12. Podsumowanie i perspektywy

Badania wykazują obiecujące wyniki w różnych sytuacjach, takich jak potencjalne zastosowanie w leczeniu chorób segmentów tylnych i platformy do hodowli komórek limfoidalnych i przenoszenia limfocytów w celu leczenia niedoboru komórek macierzystych limfocytów. Wyniki eksperymentów *in vitro* i modelowanie matematyczne sugerowały, że pojedyncza soczewka

kontaktowa, zużyta przez około 2 godziny osiągnęła te same efekty terapeutyczne, co godzinowe dostarczanie kropli do oczu w kontrolowaniu osadzania się cysteiny w rogówce cysteozy. Kontrolowane uwalnianie leków oparte na soczewkach kontaktowych może działać jako elastyczna platforma dostarczania leków do czynników środowiskowych, takich jak temperatura, pH, interakcje jonowe lub stymulacja światła. Mogą one pomóc w leczeniu wad przewlekłego rogówki przy użyciu bandaży soczewek kontaktowych zapadających w vibronektynę, białka, które przyspiesza gojenie się rogówki i w leczeniu grzybicznego zapalenia rogówki z soczewek kontaktowych jako czynników uwalniających leki przeciwdrgawkowe przez okres do 21 dni

Niemniej jednak, nadal pozostaje wiele wyzwań, aby rozszerzyć tę opcję leczenia na ogólną populację z powodu zwiększonego ryzyka zakażeń, przetwarzania, przechowywania, bezpieczeństwa, kosztów i korzyści oraz kwestii regulacyjnych.

W soczewkach kontaktowych jako systemy kontrolowanego uwalniania leków pojawiają się jako skuteczne sposoby leczenia kilku zaburzeń oczu, w tym tych, które mogą zagrozić wygodnym i bezpiecznym nosieniom CL, takim jak jaskra, alergia i suche oko. Poprzez poprawę dostępności biologicznej i skuteczne miejscowe dostarczanie leków, układy te mogą zwiększyć zgodność z pacjentem, zmniejszyć przedawkowanie i uniknąć niepożądanych działań ubocznych, jednocześnie poprawiając ametropię. Promują one bezpieczne i wygodne noszenie soczewek kontaktowych przez włączenie środków zwilżających, dostarczają terminowe i skuteczne uwalnianie leków w uszkodzeniu nabłonka rogówki, leczeniu infekcji i promieniu gojenia.

Wprowadzanie leków do leków z grupy klonów może być osiągnięte za pomocą kilku technik, z których najwcześniejsze jest nasiąkanie. Są ekscytujące, trwające badania nad technikami zwiększania retencji leków na powierzchni oka i uzyskania przedłużonego uwalniania w terapeutycznych poziomach. Wdrożenie witaminy E, ligandów, monomerów funkcjonalnych, nanocząstek nanoszonych za pomocą narkotyków, nanoszenie molekularne i układania warstw są przedmiotem badań. Idealny system dostarczania leków do soczewek kontaktowych powinien obejmować duże obciążenie lekami i kontrolę uwalniania leku, nie naruszając właściwości biomateriału soczewki kontaktowej.

### **13. Literatura**

- Inokuchi Y, Hironaka K, Fujisawa T et al. (2010) Physicochemical properties affecting retinal drug / coumarin-6 delivery from nanocarrier systems via eyedrop administration. *Invest Ophthalmol Vis Sci.* 51(6): 3162-70
- Dixon P, Shafor C, Gause S et.al. (2015) Therapeutic contact lenses: a patent review. *Expert Opin Ther Pat.* 25(10):1117-29
- Guzman-Aranguiz A, Fonseca B et.al. (2015) Dry Eye treatment based on contact lens drug delivery. A review. *Eye Contact Lens.* 14;1
- Hillman JS. (1974) Management of acute glaucoma with pilocarpinesoaked hydrophilic lens. *Br J Ophthalmol.* 58(7):674-9.
- Holland S, Morck D, Schultz C (2012) Treatment of corneal defects with delayed re-epithelization with a medical device/drug delivery system for epidermal growth factor. *Clin Experiment Ophthalmol.* 40(7):662-8
- Jain MR (1988) Drug delivery through soft contact lenses. *Br J Ophthalmol* 72(2):150-4
- Li CC, Chauhan A (2007) Ocular transport model for ophthalmic delivery of timolol through p-HEMA contact lenses. *J Drug Deliv Sci Tech.* 17(1):69-79
- Kim J, Chauhan A (2008) Dexamethasone transport and ocular delivery from poly(hydroxyethyl methacrylate) gels. *Int J Pharm.* 353(1-2):205-22
- Lu C, Mikhail AS, Wang X, et.al. (2012) Hydrogels containing core cross-linked block co-polymer micelles. *J Biomater Sci Polym Ed.* 23(8):1069-90.
- Karlgaard CC, Wong NS, Jones LW, et.al. (2003) In vitro uptake and release studies of ocular pharmaceutical agents by silicon containing and p-HEMA hydrogel contact lens materials. *In J Pharm.* 257(1-2):141-51
- Ahmadi F, Oveisi Z, Samani SM, et.al. (2015) Chitosan based hydrogels: characteristics and pharmaceutical applications *Res Pharm Sci.* 10(1):1-16

- Carvalho IM, Marques CS, Oliveira RS, et.al. (2015) Sustained drug release by contact lenses for glaucoma treatment-a review. J Control Release. 202:76-82
- Hsu K-H, Carbia BE, Plummer C, et.al. (2015) Dual drug delivery from vitamin E loaded contact lenses for glaucoma therapy. Eur J Pharm Biopharm. 94:312-21
- Hsu K-H, de la Jara PL, Ariyavidana A, et al. (2015) Release of betaine and dexpanthenol from vitamin E modified silicone-hydrogel contact lenses. Curr Eye Res.40(3):267-73
- Rad MS, Sajadi Tabassi SA, Moghadam MH et.al. (2015) Controlled release of betamethasone from vitamin E-loaded silicone-based soft contact lenses. Pharm Dev Technol. 3;1-6
- Paradiso P, Serro AP, Saramago B, et.al. (2016) Controlled release of antibiotics from vitamin e-loaded silicone-hydrogel contact lenses. J Pharm Sci. 105(3):1164-72

## **16. Bariera dyfuzyjna z $\alpha$ -tokoferolu w systemach kontrolowanego uwalniania leków w aplikacjach okulistycznych**

The diffusion barrier of  $\alpha$ -tocopherol in controlled systems releases drugs in ophthalmic applications

Stiler Sylwia, Golba Sylwia

Zakład Biomateriałów, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Opiekun naukowy: prof. dr hab. Danuta Stróż

Stiler Sylwia: stiler.sylwia@wp.pl

Słowa kluczowe: bariera dyfuzyjna,  $\alpha$ -tokoferol, soczewki kontaktowe

### **Streszczenie**

Pierwsze próby zastosowania soczewek kontaktowych jako matryc przeznaczonych do kontrolowanego uwalniania leków podjęto już w latach 60. Początkowo głównym sposobem aplikacji leku w soczewkę hydrożelową było zamaczanie jej w roztworze leku, a następnie natychmiastowa jej aplikacja pacjentowi. Metoda ta była bardziej skuteczna od kropli do oczu, jednak wydłużała możliwości aplikacji leków o kilka godzin w stosunku do metody pierwotnej.

Po powstaniu soczewek silikonowo-hydrożelowych przeprowadzono badania, w których soczewki zanurzane były w roztworze leku przeciwhistaminowego. Uzyskane wyniki były dość obiecujące, po moczeniu soczewki przez 3 dni w leku jego uwalnianie z matrycy trwało ponad 24h. Aplikacja takiej soczewki pozwalała uzyskanie rezultatów podobnych, do czterokrotnego podania kropli do worka spojówkowego.

$\alpha$ -tokoferol (witamina E) posiada właściwości antyoksydacyjne i pozytywnie wpływa na gałkę oczną, pozwala także zahamować postęp zmian zaćmowych. Umieszczenie soczewek kontaktowych w roztworze  $\alpha$ -tokoferolu zanim umieścimy je w roztworze leku pozwala na utworzenie na nich hydrofobowej bariery dyfuzyjnej. Pozwala to na stabilne uwalnianie terapeutycznej dawki preparatu przez dłuższy czas niż w przypadku tradycyjnego zamaczania. Zastosowanie tokoferolu powoduje nieznaczne obniżenie tlenoprzepuszczalności, jednak do poziomu akceptowalnego, co nie ma wpływu na zwilżalność powierzchni soczewki. Skorzystanie z soczewek zaopatrzonych w hydrofobową barierę dyfuzyjną ułatwia także terapię bakteryjnego zapalenia rogówki. Pozwala to na dostarczenie terapeutycznych dawek leków do zmienionych patologicznie tkanek przez ponad 2 dni.

### **1. Wstęp**

Pierwsze soczewki kontaktowe były wytwarzane ze szkła i miało to miejsce w 1897 roku. Z powodu wysokiej sztywności, twardości, a także kruchości materiału nie mogły być one wygodne, trwałe ani bezpieczne. Stosowanie tego typu soczewek zaliczyć można do eksperymentów medycznych, a nie do regularnej korekcji wzroku. Pierwsze soczewki, które dostępne były na szerszą skalę to soczewki twarde, wytwarzane z polimetakrylanu metylu (PMMA). Po dziś dzień są one stosowane z powodzeniem. Kolejnymi soczewkami były soczewki sztywne gazoprzepuszczalne (RGP), które w specjalnych przypadkach nadal posiadają zastosowanie. Pierwsze miękkie soczewki kontaktowe powstały z materiału PHEMA, który został opracowany w roku 1954 przez czeskiego profesora Wichterle. Ten wynalazek dał początek erze materiałów miękkich, które nazwane są hydrożelami. Na uwagę zasługują materiały stosowane do produkcji soczewek jednodniowych na bazie alkoholu poliwinylowego (PVA). Do roku 1998 wszystkie dostępne soczewki miękkie były wytwarzane z materiałów hydrożelowych. Właśnie w 1998 na rynek wprowadzono pierwsze soczewki silikonowo-hydrożelowe. Podstawową różnicą pomiędzy soczewkami hydrożelowymi, a silikonowo-hydrożelowymi jest kilkukrotnie większa przepuszczalność tlenu soczewek dwuskładnikowych. Wnioskować można więc, że soczewki z nowoczesnych materiałów na bazie



silikonu są dla oka ludzkiego dużo bardziej bezpieczne oraz zdrowsze. (Tokarzewski 2010; Pankowska i Wojciechowska 1994; Gasson i Morris 2010)

Hydrożele pojawiły się na rynku w 1960 roku. Wtedy to Wichterle i Lim po raz pierwszy zaproponowali wykorzystanie sieci hydrofilowych z poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu) (PHEMA). To właśnie od tego czasu nastąpiło wzmożone zainteresowanie hydrożelami oraz ich wykorzystaniem w aplikacjach biomedycznych i farmaceutycznych. (Gupta et. al. 2002; Filipe et. al. 2016)

Porównując do innych syntetycznych biomateriałów, to właśnie hydrożele, dzięki wysokiej zawartości wody, swojej plastyczności, a także elastyczności posiadają właściwości fizyczne, najbardziej zbliżone do żywej tkanki. Dodatkowo dzięki niskiemu napięciu międzyfazowemu mają one minimalną tendencję do adsorpcji protein z płynów ciała, co jest ich dodatkowym atutem. W literaturze mówiąc o tych polimerach zamiennie używa się terminów żel oraz hydrożel, nie uwzględniając różnic jakie występują w ich właściwościach fizycznych, brane w tym przypadku pod uwagę są jedynie ich chemiczne podobieństwa. (Peppas i Merrill 1984; Peppas 1997)

Hydrożele, dzięki zastosowaniu w nazewnictwie przedrostka „hydro” utożsamiane są z żelami wodnymi. Określeniem tym jednakże powinien być określany materiał syntetyczny pęczniejący w wodzie bądź płynach biologicznych, który jest usieciowany przestrzennie, a także złożony z hydrofilowych polimerów naturalnych; wykazujący zdolność do absorpcji dużej ilości wody przy zachowaniu swojej trójwymiarowej struktury. W hydrożelu woda stanowi medium transportowe dla dyfuzji substancji, natomiast stopień usieciowania matrycy wpływa na możliwość ich transportu przez materiał. (Ratner i Hoffmann 1976; Bell i Peppas 1995)

Niewiele materiałów spełnia wymogi, które pozwalają na stosowanie ich do produkcji soczewek kontaktowych. Do najważniejszych właściwości, jakie decydują o przydatności danego polimeru należą:

- dostosowane właściwości optyczne: współczynnik załamania światła i przezroczystość,
- właściwości mechaniczne, takie jak: odpowiednia wytrzymałość, twardość oraz elastyczność,
- zwilżalność powierzchni: hydrofilowy charakter powierzchni,
- gazoprzepuszczalność: parametr, od którego wielkości zależą możliwości wystąpienia powikłań, takich jak niedotlenienie rogówki,
- stabilność wymiarów i kształtu w zależności od czasu, pH oraz temperatury,
- brak toksyczności: materiał nie może wywoływać reakcji zapalnych,
- kompatybilność z tkankami oka,
- odporność na osadzanie się złogów,
- prostota w czyszczeniu oraz dezynfekcji materiału,
- niskie koszty wytwarzania na szeroką skalę, a także przystępna dla pacjentów cena. (Rojek i Michałowski 2007; Rabek 2013)

## **2. Materiał i metody**

Celem pracy było zbadanie sorpcji oraz desorpcji  $\alpha$ - tokoferolu (witaminy E) do soczewek kontaktowych jednodniowych (hydrożelowych). Witamina E znajduje zastosowanie jako bariera dyfuzyjna w systemach kontrolowanego uwalniania leków w soczewkach kontaktowych. Zbadanie jej desorpcji z matrycy polimerowej pozwoliło na określenie zasadności oraz potencjału jej użycia.

Badane soczewki jednodniowe zawierają materiał hydrożelowy Omafilcon A i wykonane są w technologii PC. Oznacza to, że są one wykonane z użyciem cząsteczek fosforylocholino, które są biokompatybilne z organizmem ludzkim oraz posiadają właściwości hydrofilowe. Materiał Omafilcon A zbudowany jest z poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu), który jest domieszkowany dwuakrylanem glikolu etylu. Powłoka PC jest zabarwiona dodatkiem koloru błękit reaktywny.

Celem badań było badanie sorpcji i desorpcji  $\alpha$ - tokoferolu do matryc polimerowych. W tym celu przygotowane zostały roztwory  $\alpha$ - tokoferolu. Witamina E należy do grupy związków wykazujących właściwości hydrofobowe (Szymańska i in. 2009; Hu et. al. 2011), co znacząco ogranicza jej rozpuszczalność w wodzie. W oparciu o dane literaturowe przygotowano więc roztwór witaminy E w etanolu o zadanym stężeniu w zakresie (0,01:0,075)%. Przygotowano po 3 ml

roztworów, które były transparentne, o lekko żółtym zabarwieniu. W zaproponowanej procedurze pomiarowej zaplanowano kondycjonowanie próbki przy różnych stężeniach substancji leczniczej (4 warianty stężeń zaprezentowane w Tab. 1).

**Tab. 1.** Zestawienie zastosowanych wariantów stężeń podczas badań sorpcji witaminy E

|   | czynnik terapeutyczny | stężenie [%] | czas sorpcji | matryca polimerowa |
|---|-----------------------|--------------|--------------|--------------------|
| 1 | $\alpha$ -tokoferol   | 0,010        | 7 dni        | hydrożelowa        |
| 2 |                       | 0,025        |              |                    |
| 3 |                       | 0,050        |              |                    |
| 4 |                       | 0,075        |              |                    |

Nowo otwartą soczewkę wyjęto z opakowania, po czym starannie opłukano wodą destylowaną i zarejestrowano jej widmo absorpcyjne. Następnie materiał umieszczono w naczyniu wypełnionym alkoholowym roztworem witaminy E i przetrzymywano przez zadany czas (7 dni) celem umożliwienia dyfuzji cząsteczek substancji w matryce polimerową.  $\alpha$ -tokoferol jest czuły na działanie światła słonecznego, stąd procesy sorpcyjne wykonywano osłaniając naczynia eksperymentalne. Następnie soczewki wyjmowano, poddawano opłukaniu celem odmycia powierzchniowo zaadsorbowanych cząsteczek i umieszczano w kuwecie pomiarowej w celu rejestracji widma.

Zarejestrowane zostały widma absorpcyjne dla roztworów oraz dla soczewek po ich przetrzymaniu w roztworach. Następnie zarejestrowano krzywe uwalniania  $\alpha$ -tokoferolu z matryc polimerowych. Badanie desorpcji tokoferolu przeprowadzane było przy pomocy spektrofotometru UV VIS. Soczewka umieszczana była na dnie kuwety kwarcowej i zalewana 2 ml wody destylowanej, następnie rejestrowano widma w odstępach 30 sekundowych, aż do momentu ustabilizowania uzyskiwania identycznego widma roztworu przez 5 kolejnych pomiarów.

### 3. Wyniki i dyskusja

#### a) sorpcja $\alpha$ -tokoferolu

W pierwszym etapie badań określona została możliwość zamknięcia w elastycznej matrycy polimerowej  $\alpha$ -tokoferolu w wyniku przeprowadzenia procesu sorpcji. Następnie badaniom poddana została jego stopniowa desorpcja z tej matrycy. Wprowadzana substancja w swojej strukturze chemicznej posiada ugrupowania chromoforowe, co umożliwiało analizę badanego procesu poprzez rejestrację widm w zakresie UV VIS.

W celu określenia stężenia  $\alpha$ -tokoferolu zabsorbowanego w czasie kolejnych eksperymentów wykreślono krzywą kalibracyjną w zakresie stężeń stosowanych w kolejnych procedurach pomiarowych. Wykreślona została także zależność absorbancji od stężenia, którą podzielono na dwa zakresy (Rys.1.). Zakresy te wynikają z różnic w stężeniu roztworów, które mogą powodować tworzenia układów o charakterze zaglomerowanych dimerów i trimerów, co zostało potwierdzone literaturowo. Powoduje to utrudnienie wnikania roztworu witaminy do wnętrza soczewki, przez co jest także szybciej z niej uwalniana. Zastosowanie takiego podziału umożliwiło znaczące podwyższenie uzyskanych współczynników korelacji ( $R^2_1=0,9816$  i  $R^2_2=0,9992$ ).

W oparciu o krzywą kalibracyjną dla  $\alpha$ -tokoferolu wyznaczony został analog molowego współczynnika absorpcji. Jego wyznaczanie możliwe jest przy wykorzystaniu zależności:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

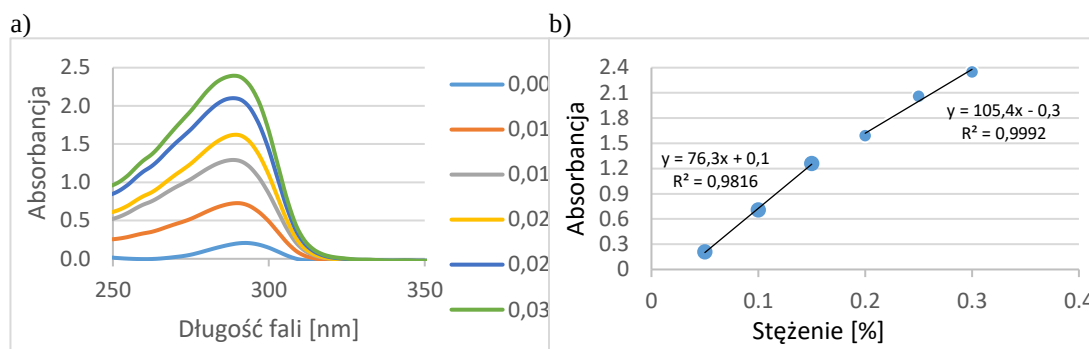
gdzie:

A – absorbancja [au],

$\varepsilon$  – analog molowego współczynnika absorpcji [%<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]

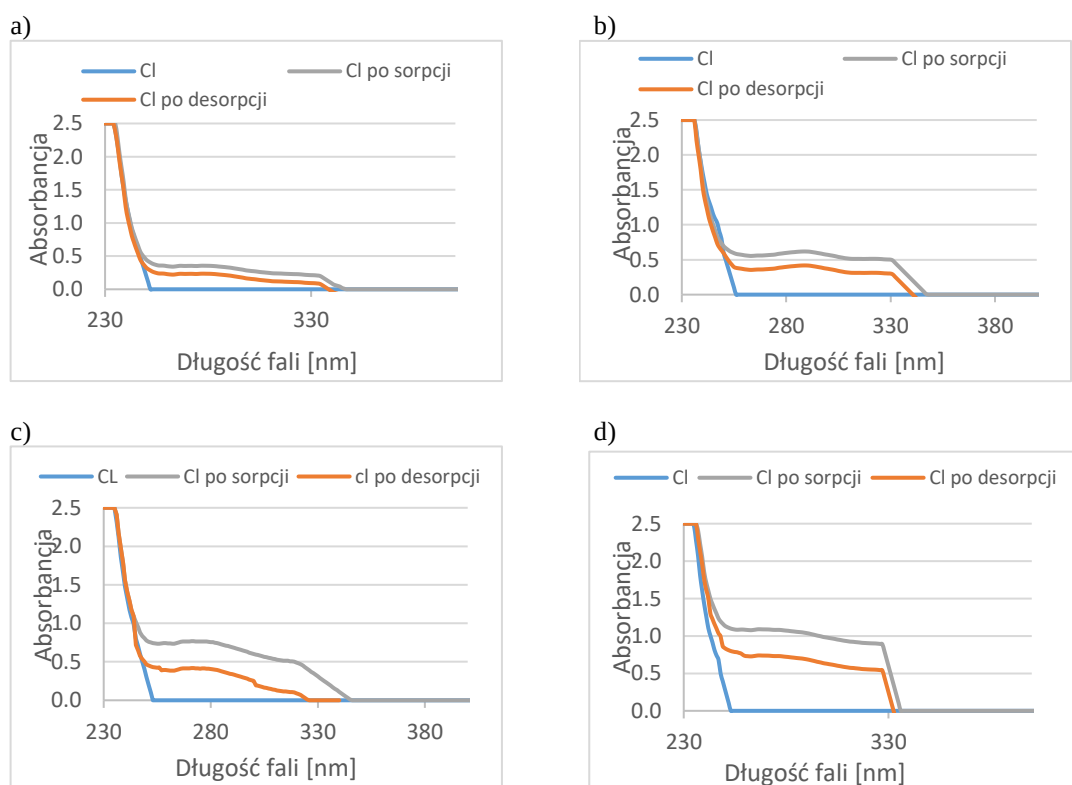
l – grubość warstwy absorbującej [cm],

c – stężenie [%]



**Rys. 1.** (a) Widma UV VIS dla roztworów witaminy E w etanolu w zakresie stężeń (0,005:0,030)%, (b) zależność absorbancji od stężenia ( $\lambda = 298$  nm)

Wyznaczona wartość współczynnika absorpcji odnosi się do warunków przeprowadzenia pomiaru, gdzie stężenia podawane były w jednostce % i wyniosła  $\epsilon_{\text{atoc}} = 76$  [% $\cdot$ cm $^{-1}$ ], co pozwoliło na uzyskanie wartości zbliżonych do wartości przedstawianych w literaturze ( $\epsilon_{\text{atoclit}} = 78$  [% $\cdot$ cm $^{-1}$ ]).



**Rys. 2.** Zestaw widm elektronowych rejestrowanych dla soczewek poddanych sorpcji w środowisku  $\alpha$ -tokoferolu (c= a) 0,01%; b) 0,025%; c) 0,05%; d) 0,075%)

Zarejestrowane zostały widma absorpcyjne dla czystego materiału soczewki, krzywe dla czystego  $\alpha$ -tokoferolu oraz dla soczewki po jej przetrzymaniu w roztworze. Jako pasmo

diagnostyczne przyjęto pasmo maksimum absorpcji dla  $\alpha$ -tokoferolu, które położone jest przy długości fali 292 nm.

Jak można zaobserwować (Rys) po sorpcji roztworu na widmie pojawiają się nowe, charakterystyczne dla witaminy pasma przy długości fali 292 nm (które są niewidoczne dla czystej matrycy), co świadczy o jej zaabsorbowaniu do wnętrza soczewki. Soczewka kontaktowa w trakcie przechowywania w roztworze nie zmieniła swojej struktury wizualnej, jednak po wyjęciu zmniejszyła się jej transparentność. Zaobserwowany został także ubytek masy soczewki, spowodowany prawdopodobnie roztwarzaniem hydrożelu w etanolu.

Na podstawie uzyskanych krzywych możliwe było obliczenie, jaka ilość  $\alpha$ -tokoferolu została zaabsorbowana do soczewki. W tym celu zastosowano prawo Lambert'a Beer'a i zależność:

$$c_{witE} = \frac{A_{ps}}{\varepsilon * l}$$

gdzie:

$c_{witE}$  – ilość zaabsorbowanej witaminy, [%]

$A_{ps}$  – wartość absorbancji dla materiału po sorpcji ( $\lambda = 292$  nm), [au]

$\varepsilon$  – analog molowego współczynnika absorpcji wyznaczony z eksperymentalnie uzyskanej krzywej kalibracyjnej, [%<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]

$l$  – grubość warstwy absorbującej, [cm].

W przypadku początkowego stężenia wynoszącego 0,01% ilość zaabsorbowanej witaminy prezentuje się następująco:

$$c_{witE} = \frac{0,31}{76*1} = 0,004 \text{ [%]}$$

Analogicznie dla  $c_0 = 0,025\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,006%,  $c_0 = 0,05\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,008%,  $c_0 = 0,075\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,014 %.

Podobnie jak w przypadku sorpcji, policzono także ilość zaabsorbowanego leku, jaka pozostała w soczewce po desorpcji.

Wyniki przedstawiają się następująco: dla  $c_0 = 0,01\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,002%,  $c_0 = 0,025\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,005%,  $c_0 = 0,05\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,005%,  $c_0 = 0,075\%$  ilość zaabsorbowanej witaminy wyniosła 0,008 %.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono ile witaminy zostało uwolnione z wnętrza soczewki w trakcie desorpcji: dla  $c_0 = 0,01\%$  ilość uwolnionej witaminy wyniosła 0,045%,  $c_0 = 0,025\%$  ilość uwolnionej witaminy wyniosła 0,005%,  $c_0 = 0,05\%$  ilość uwolnionej witaminy wyniosła 0,002%,  $c_0 = 0,075\%$  ilość uwolnionej witaminy wyniosła 0,006 %.

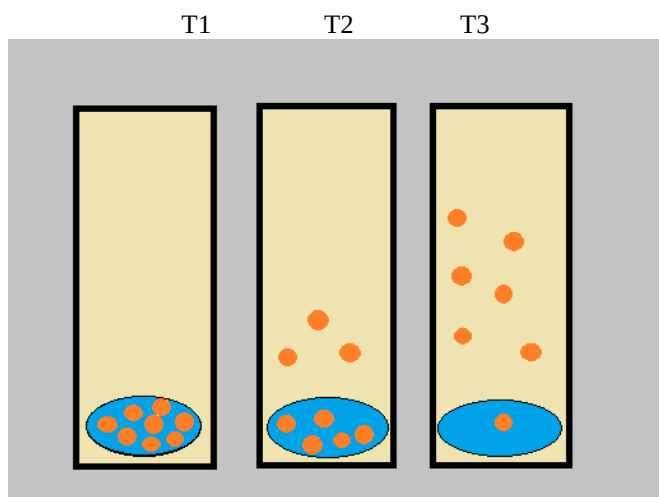
Otrzymana zależność wskazuje na to, że zwiększanie stężenia początkowego ma wpływ na zwiększenie ilości zabsorbowanego  $\alpha$ -Toc, aczkolwiek przy zastosowaniu większych stężeń (powyżej 0,03%) zwiększanie stężenia nie wpływa na zwiększenie ilości zaabsorbowanego do wnętrza matrycy  $\alpha$ -Toc. Prawdopodobną przyczyną tego jest zbyt duże stężenie zastosowanych roztworów. Przy wyższych stężeniach dochodzi do tworzenia układów o charakterze zaglomerowanych dimerów i trimerów, co potwierdzają dane literaturowe. (Komoda, Harada 1969)

Powoduje to utrudnienie we wnikanii objętościowych struktur w wolne przestrzenie międzycząsteczkowe matrycy polimerowej, co można zaobserwować na podstawie wyznaczonych ilości uwolnionej z soczewki witaminy (przy wyższych stężeniach zostaje ona uwalniana szybciej). Korzystne jest więc przeprowadzenie eksperymentu przy niższych wartościach stężenia.

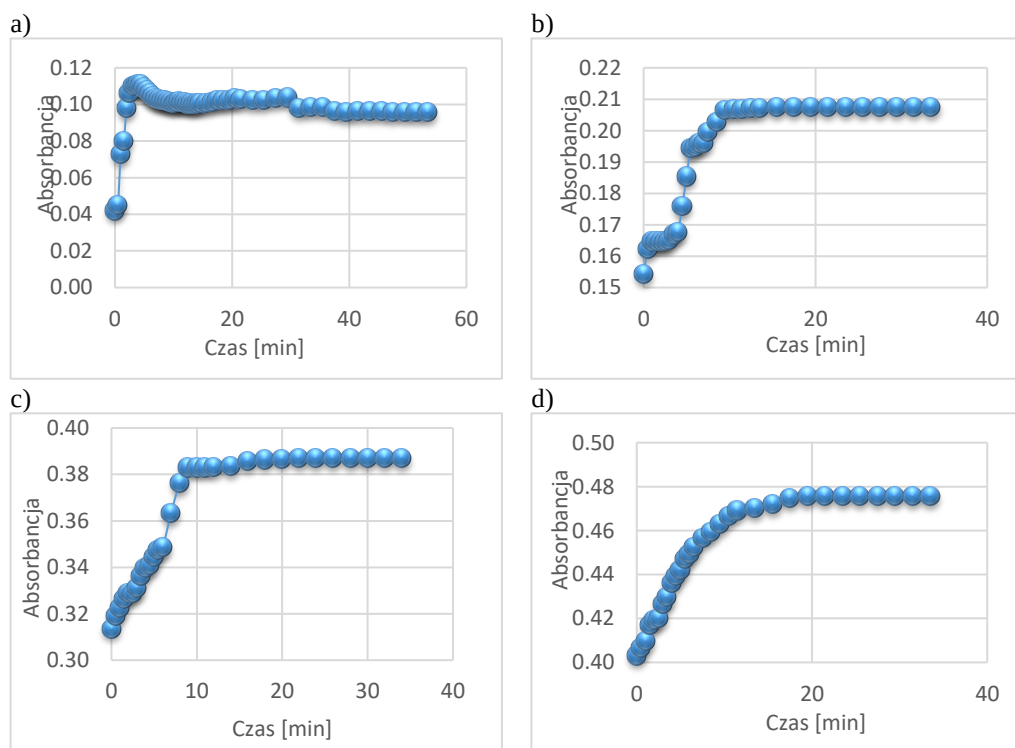
#### b) desorpcja $\alpha$ -tokoferolu

W kolejnym etapie badań przeprowadzona została desorpcja tokoferolu z uzyskanego materiału soczewkowego. Na schemacie (Rys.3.) przedstawiono mechanizm stopniowego uwalniania substancji leczniczej z matrycy w czasie T. Soczewka kontaktowa była umieszczana na dnie kuwety pomiarowej, następnie zalewana 2 ml wody destylowanej, dzięki czemu roztwór witaminy mógł być

z niej swobodnie uwalniany. Stężenie  $\alpha$ Toc określono analogicznie jak w punkcie poprzednim w oparciu o krzywą kalibracyjną.



**Rys. 3.** Schemat ideowy uwalniania leku z matrycy polimerowej



**Rys. 4.** Desorpcja witaminy E o stężeniach: a) 0,01%; b) 0,025%; c) 0,05% oraz d) 0,075%

Po wyjęciu z roztworu witaminy E soczewka została przemyta wodą destylowaną, a następnie umieszczona w kuwecie pomiarowej i zalana 2 ml wody destylowanej, po czym w kolejnych jednostkach czasu ( $\Delta t$ ) rejestrowane były widma absorpcyjne. Pomiary wykonywane były do czasu braku zmiany absorbancji w 5 kolejnych pomiarach. Dla soczewki przetrzymanej w roztworze witaminy o stężeniu 0,01% rejestracja trwała 53 minuty w odstępach czasu 30 s.,

natomiast dla soczewek przechowywanych w roztworach o stężeniach: 0,025%, 0,05% oraz 0,075% rejestracja trwała przez 34 minuty.

Desorpcja tokoferolu detektowana była poprzez zmianę intensywności pasma charakterystycznego dla tego związku położonego przy 292 nm. Jak można zaobserwować (Rys.4.) proces przebiega gwałtownie w początkowej fazie, co może być spowodowane szybkim oddyfundowaniem z powierzchni soczewki warstwy słabo zaabsorbowanej, po czym jego szybkość ulega stabilizacji i witamina przestaje być uwalniania.

Zaobserwowano zmianę mas poszczególnych soczewek kontaktowych (Tab.2.), co wynika z zastosowania etanolu do przygotowania roztworu.

**Tab. 2.** Zestawienie mas soczewek przed włożeniem do witaminy E, po wyjęciu z witaminy oraz po desorpcji

| stężenie $\alpha$ -Toc [%] | masa soczewki      |                 |                   |
|----------------------------|--------------------|-----------------|-------------------|
|                            | przed sorpcją [mg] | po sorpcji [mg] | po desorpcji [mg] |
| 0,010                      | 38,9               | 25,7            | 24,5              |
| 0,025                      | 39,9               | 26,7            | 20,2              |
| 0,050                      | 36,8               | 24,8            | 23,8              |
| 0,075                      | 40,6               | 27,2            | 24,0              |

Na podstawie uzyskanych danych poszczególne krzywe podzielono na dwa obszary. Pierwszy z nich odpowiada desorpcji zgodnej z prawem Ficka (dyfuzja swobodna), natomiast drugi z nich obrazuje obszar, w którym wydofundowanie substancji z matrycy jest utrudnione (dyfuzja utrudniona), gdzie widoczne są oddziaływania tokoferolu z łańcuchami polimerowymi. W celu porównania przebiegu procesu dla zbadanych wariantów stężeniowych policzone zostały szybkości zmiany absorbancji w czasie dla pierwszego etapu desorpcji (Tab.3.).

**Tab. 3.** Parametry numeryczne wyznaczone dla liniowej zależności zmiany absorbancji w czasie podczas desorpcji  $\alpha$ -tokoferolu w wodzie.

| czynnik terapeutyczny | $c_0 \alpha\text{Toc}$ [%] |        |        |       |
|-----------------------|----------------------------|--------|--------|-------|
|                       |                            | a      | B      | $R^2$ |
| $\alpha$ -tokoferol   | 0,01                       | 0,0278 | 0,0394 | 0,97  |
|                       | 0,025                      | 0,0041 | 0,1568 | 0,73  |
|                       | 0,05                       | 0,0057 | 0,3159 | 0,98  |
|                       | 0,075                      | 0,0075 | 0,4037 | 0,99  |

Wyniki potwierdzają liniowy charakter przebiegu tej zależności (wysokie współczynniki dopasowania  $R^2$ ) z maksymalną szybkością desorpcji uzyskaną dla materiału przygotowanego przy stężeniu początkowym 0,01 %. Dla pozostałych stężeń następuje skokowa zmiana szybkości, co związane jest z sygnalizowaną wcześniej możliwością powstawania struktur aglomerowych.

#### 4. Wnioski

Uzyskane wyniki pozwalają na prowadzenie analizy możliwości zastosowania  $\alpha$ -tokoferolu jako bariery dyfuzyjnej w systemach kontrolowanego uwalniania leków.

Zastosowano szerokie zakresy stężeńowe podczas sorpcji  $\alpha$ -tokoferolu, co pozwoliło na zaobserwowanie sorpcji oligomerów. Prowadzi to do wniosków, że istotny jest wybór reżimu stężeńowego podczas prowadzonych badań. Korzystne jest przygotowanie roztworów o stosunkowo niskich stężeniach substancji aktywnej.

Wykazano, że matryce hydrożelowe wykazują potencjał do zastosowania jako nośniki leków okulistycznych. Kolejne serie badawcze należy przeprowadzić z uwzględnieniem wpływu parametrów takich jak stężenie substancji aktywnej oraz rodzaju matrycy hydrożelowej. Pozwolą one na szczegółowe określenie przydatności matryc polimerowych jako materiałów do kontrolowanego uwalniania leków.

## 5. Literatura

- Bell CL, Peppas NA, (1995) Biomedical membranes from hydrogels and interpolymer complexes: *Advanced Journal of Polymer Science* 122: 125-175
- Filipe HP, Henriques J, Reis P, et. al. (2016) Contact lenses as drug controlled release systems: narrative review: *Revista Brasileira de Oftamologia* 75: 241-247
- Gupta P, et. al. (2002) Hydrogels from controlled release to pH-responsive drug delivery. *DDT: Drug Discovery Today* 10: 569-578
- Gasson A, Morris JA, (2010) Soczewki kontaktowe. Praktyczny przewodnik właściwego dopasowania: Elsevier Urban & Partner, Wrocław
- Hu X, Hao L, Wang H, et. al. (2011) Hydrogel Contact Lens for Extended Delivery of Ophthalmic Drugs: *International Journal of Polymer Science*
- Komoda M, Harada (1969) I. A dimetric oxidation product of  $\gamma$ -tocopherol in soybean oil: *Journal of the American Oil Chemists Society* 46: 18-22
- Pankowska B, Wojciechowska I, (1994) Soczewki kontaktowe: Wydawnictwo VOLUMED, Wrocław
- Peppas NA, (1997) Hydrogels and drug delivery: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2: 531-537
- Peppas NA, Merrill EW, (1984) Hydrogels for controlled drug delivery: *Biomaterials* 5: 27-36
- Rabek JF, (2013) Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie: Wydawnictwo Naukowe PWN
- Ratner BD, Hoffman AS, (1976) Synthetic hydrogels for biomedical applications: *Hydrogels for Medical and Chemical Society*: 1-36
- Rojek A, Michałowski P, (2007) Soczewki kontaktowe: Optimed
- Szymańska R. i in. (2009) Witamina E - metabolizm i funkcje: Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika, Kraków
- Tokarzewski T, (2010) Charakterystyka nowoczesnych soczewek kontaktowych i materiałów do ich produkcji: Academy for Eyecare Excellence

## **17. Dostępność transportowa Rynku Głównego w Jaworznie w ocenie mieszkańców**

Transport availability of the Main Market in Jaworzno in residents assessment

Stypulkowska Ewelina

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Stanisław M. Rybicki

Stypulkowska Ewelina: stypulkowska.e@gmail.com

Słowa kluczowe: przestrzeń publiczna, plac miejski, atrakcyjność przestrzeni publicznej

### **Streszczenie**

W ramach referatu przeanalizowano jakość Rynku Głównego w Jaworznie. Aby ocenić jakość przestrzeni miejskiej, dokonano analizy pod względem dostępnej infrastruktury transportowej (pieszej, rowerowej, komunikacji zbiorowej, komunikacji indywidualnej) oraz przeprowadzono wśród mieszkańców badanie ankietowe w formie elektronicznej. Wynikiem przeprowadzonych badań jest inwentaryzacja oraz ocena dostępności komunikacyjnej najważniejszej przestrzeni publicznej miasta z perspektywy mieszkańców. Dodatkowym aspektem, który został ujęty w referacie jest sposób postrzegania placów miejskich przez ich użytkowników oraz odpowiedź na pytanie, czy w mieście potrzebny jest rynek?

### **1. Wstęp**

Miasto to historycznie ukształtowany typ osiedla, wyznaczony istnieniem konkretnej społeczności częściowej (lokalnej), skoncentrowanej na pewnym obszarze o odrębnej organizacji, uznanej i określonej prawnie oraz wytwarzającej w ramach swej działalności zespół trwałych urządzeń materialnych o specyficznej fizjonomii, którą uznać można za odrębny typ krajobrazu (Dziewoński 1956). Cechą szczególną obszaru zabudowanego o miejskim charakterze jest występowanie przestrzeni publicznych – miejsc sprzyjających społecznemu użytkowaniu (Gyrkovich 2007).

Tradycyjnym centrum miasta historycznego był i często nadal jest rynek, stanowiący przestrzeń publiczną i miejsce spotkań mieszkańców, gdzie splatały się drogi handlowe, strategiczne, szlaki wędrówek ludzi i dóbr. W przeszłości rynek skupiał najważniejsze funkcje ośrodka miejskiego. Był miejscem, w którym toczyło się zarówno życie publiczne oraz polityczne, jak i handel. Centrum ze względu na swą atrakcyjność kształtowało od zawsze świadomość społeczną wyzwalając poczucie tożsamości miejsca (Kobylarczyk 2012).

Współczesny wizerunek rynku często różni się od tego, który został ukształtowany w przeszłości. W dużych miastach (100 tys. i więcej mieszkańców), rynek nadal jest reprezentacyjną przestrzenią, która przyciąga użytkowników bogactwem usług i wyjątkową architekturą. W miastach małych (poniżej 20 tys. mieszkańców) oraz średnich (20-100 tys. mieszkańców) charakter rynku często został zatracony na rzecz dominującej funkcji transportowej. Szansą na odrodzenie miejskiej przestrzeni centralnej może być wielopłaszczyznowy proces rewitalizacji miejskiej, którego celem jest dążenie do osiągnięcia trwałych efektów społecznych, ekonomicznych, często także przestrzennych, prowadzących do aktywizacji zdegradowanego obszaru. Jednym z elementów rewitalizacji miejskiej jest poprawa dostępności komunikacyjnej obszaru i poziomu zintegrowania środków transportu (Zuziak 2008). W niniejszej pracy dokonano charakterystyki rynku średniego miasta, Rynku Głównego w Jaworznie, oraz analizy dostępności transportowej w ocenie mieszkańców.

### **2. Obszar badań**

Jaworzno jest miastem na prawach powiatu. Położone jest we wschodniej części województwa śląskiego. Miasto zajmuje powierzchnię 153 km<sup>2</sup> i liczy 92 847 mieszkańców, w tym



51,5% stanowią kobiety (Urząd Statystyczny w Katowicach 2016). Jaworzno ma prawa miejskie od 1901 roku. Pierwsze zapiski o wiejskiej osadzie Jaworzno pochodzą z przełomu XII i XIII wieku. Współczesne miasto jest efektem reform administracyjnych przeprowadzonych po 1945 r., kiedy w pierwotny obręb miasta włączano systematycznie pomniejsze gminy i miasteczka (Leś-Rudnicka 2017).

Historia jaworznickiego rynku sięga 1825 roku, chociaż na początku istnienia osady (przełom XIII i XIV wieku) wyznaczono centralny plac, który skupiał życie społeczne i gospodarcze. Cechą szczególną rynku jest jego nieregularny, trójkątny kształt. Po 1845 roku, plac stał się sercem miasta, na którym odbywały się jarmarki, targi, wiece, pochody. Pod koniec XX wieku rynek stopniowo tracił swoją rangę, ze względu na słabnącą atrakcyjność i duże natężenie ruchu pojazdów. Na rynku znajdował się przystanek PKS oraz przebiegała przez niego droga krajowa nr 79 (Rys. 1a).

W 2007 roku prezydent miasta powołał Zespół ds. Przebudowy Rynku i jego okolic. Powstał projekt „Rynek Od.Nowa - rewitalizacja śródmiejskiej przestrzeni publicznej w Jaworznie”, który uwzględniał przebudowę i modernizację otaczających ulic, Centrum i Śródmieścia. Największą wprowadzoną zmianą jest zamknięcie płyty rynku dla ruchu ogólnego, a także zmiana nawierzchni, budowa fontann i skweru (Rys. 1b). Głównym celem projektu było przywrócenie utraconych funkcji społecznych, kulturalnych i gospodarczych zdegradowanemu obszarowi dawnego Rynku Miejskiego. Projekt realizowano w latach 2011-2013 (Jaworzno, Rynek Od.Nowa 2017).

a)



b)



**Rys. 1.** Rynek Główny w Jaworznie a) przed rewitalizacją (fot.: A. Zielonka), b) po rewitalizacji (fot.: [www.jaw.pl](http://www.jaw.pl))

### 3. Badania ankietowe

Wśród mieszkańców przeprowadzono badania w formie ankiety internetowej. Ankieta zawierała 13 pytań, w których zapytano ankietowanych o: metryczkę, częstotliwość przebywania w danej przestrzeni publicznej, cel podróży na rynek i w jego okolice, rodzaj najczęściej wybieranego środka transportu, czas dojazdu w minutach, ocenę dostępności do infrastruktury dla: ruchu pieszego, transportu samochodowego, transportu zbiorowego, rowerów, ocenę atrakcyjności przestrzeni, potrzebę miejskiej przestrzeni publicznej (ryнку) w mieście, opinię nt. wyłączenia rynku z ruchu samochodowego. Badania ankietowe przeprowadzone były w dniach od 20 lutego do 15 marca 2017 roku. W ankiecie wzięło udział 120 respondentów.

### 4. Charakterystyka respondentów

Przeważającą część respondentów stanowiły kobiety - 70% (84 osoby). Ponad połowa (51%) ankietowanych to osoby w przedziale wiekowym od 19 do 25 roku życia. Drugą liczną grupą były osoby w wieku od 26 do 40 lat - 28% ankiet (34 osoby). Ma to związek z formą ankiety, która była rozpowszechniana na internetowych portalach społecznościowych. 16% odpowiedzi to głosy mieszkańców w średnim wieku (41 - 65 lat). Najmłodsi respondenci, do 18 roku życia, stanowili 3%

badanych. Najmniej liczną grupą, do której udało się dotrzeć były osoby w wieku od 66 lat wzwyż - stanowią 2% ankietowanych. Dane zestawiono w Tab. 1.

**Tab. 1.** Charakterystyka respondentów (źródło: opracowanie własne)

| Grupa respondentów |                 | Jaworzno |
|--------------------|-----------------|----------|
| Płeć               | Kobiety         | 70%      |
|                    | Mężczyźni       | 30%      |
| Wiek               | do 18 lat       | 3%       |
|                    | 19 - 25 lat     | 51%      |
|                    | 26 - 40 lat     | 28%      |
|                    | 41 - 65 lat     | 16%      |
|                    | 66 i więcej lat | 2%       |

## 5. Cel i częstotliwość podróży

Ponad połowa ankietowanych (68%) wybierała się na rynek lub jego sąsiedztwo w celach rozrywkowych. Rynek Główny w Jaworznie pełni aktualnie funkcję reprezentacyjną. W otaczających płytę rynku budynkach zlokalizowane są różne usługi, jednak przeważnie przestrzeń służy do organizacji masowych wydarzeń kulturalnych oraz do celów rekreacyjnych. Wartym uwagi jest duży odsetek ankietowanych - 75%, którzy podróżowali do Rynku Głównego w celach zakupowych. Spowodowane jest to bliskim sąsiedztwem ulicy Henryka Sienkiewicza, która ma swój początek na rynku i rozciąga się aż do ulicy Grunwaldzkiej. Jest to główna ulica handlowa w ścisłym centrum miasta o długości ok. 1000 m, wyłączona z ruchu samochodowego (deptak), przedstawiona na Rys. 1. Podróże w celu nauki, pracy oraz domu odgrywały podrzędną rolę (udział w całości wyniósł 3-10%).



**Rys. 1.** Ulica Henryka Sienkiewicza w Jaworznie (fot.: A. Zielonka)

W kwestii częstotliwości podróży na rynek i w jego okolice, 44% ankietowanych wykonywała je kilka razy w miesiącu. 26% respondentów pojawiała się na tym placu rzadziej niż raz w miesiącu. Kilka razy w tygodniu Rynek Główny odwiedzało 24% osób, które udzieliły odpowiedzi. Codzienne podróże do centrum miasta wykonywało 6% ankietowanych.

W przedziale wiekowym 19 do 25 lat, 4/5 ankietowanych podróżowało na Rynek Główny w celach rozrywkowych. Udział podróży w celach zakupowych był mniejszy o 1% w porównaniu z wielkością nieuwzględniającą wieku. Zauważono wzrost udziału odpowiedzi „kilka razy w tygodniu” oraz „kilka razy w miesiącu” w przypadku częstotliwości odwiedzania rynku.

Analizując drugą liczną grupę respondentów (26-40 lat), zanotowano spadek udziału podróży w celach rozrywkowych (38%) oraz wzrost udziału podróży w celach zakupowych (79%). Ponadto, w tej grupie wiekowej zaobserwowano większy udział codziennych podróży na rynek. Cel i częstotliwość podróży na rynek lub w jego okolice zestawiono w Tab. 2.

**Tab. 2.** Charakterystyka celów i częstotliwości podróży na Rynek Główny w Jaworznie (źródło: opracowanie własne).

| Kategoria     |                             | Rynek Główny w Jaworznie |           |           |
|---------------|-----------------------------|--------------------------|-----------|-----------|
|               |                             | ogółem                   | 19-25 lat | 26-40 lat |
| Cel           | rozrywka                    | 68%                      | 80%       | 38%       |
|               | zakupy                      | 75%                      | 74%       | 79%       |
|               | szkoła                      | 5%                       | 7%        | 0%        |
|               | praca                       | 10%                      | 11%       | 1%        |
|               | dom                         | 3%                       | 1%        | 0%        |
| Częstotliwość | codziennie                  | 6%                       | 5%        | 9%        |
|               | kilka razy w tygodniu       | 24%                      | 28%       | 24%       |
|               | kilka razy w miesiącu       | 44%                      | 46%       | 38%       |
|               | rzadziej niż raz w miesiącu | 26%                      | 21%       | 29%       |

## 6. Środek transportu

Wśród mieszkańców Jaworzna najczęściej wybieranym środkiem transportu był samochód osobowy. Prawie połowa respondentów (48%) zdecydowała się na podróż transportem indywidualnym w okolice rynku. Wartym uwagi jest znaczny udział podróży pieszych - 24%. Prywatnym przewoźnikiem na rynek dojeżdżało 2% ankietowanych. Podróż rowerem to 1% ogółu - wynik nie jest miarodajny, ponieważ w ankietach uzyskano tylko jedną odpowiedź, w której wybrano jednośląd. Udział poszczególnych środków transportu w podróżach na Rynek Główny lub w jego okolice zestawiono w Tab. 3.

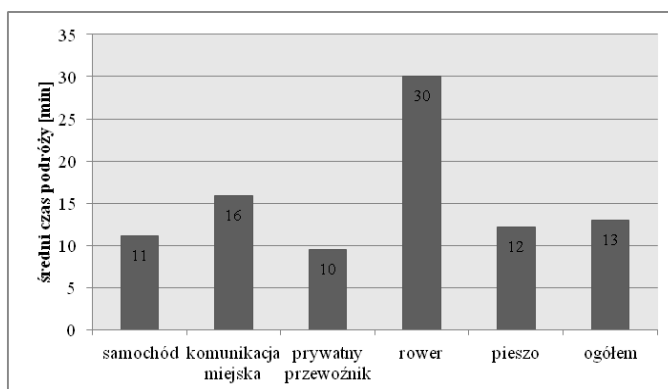
**Tab. 3.** Podział podróży na Rynek Główny w Jaworznie z uwzględnieniem środków transportu (źródło: opracowanie własne)

| Rodzaj środka transportu  | Rynek Główny w Jaworznie |                |           |              |           |
|---------------------------|--------------------------|----------------|-----------|--------------|-----------|
|                           | ogółem                   | cel - rozrywka |           | cel - zakupy |           |
|                           |                          | 19-25 lat      | 26-40 lat | 19-25 lat    | 26-40 lat |
| Samochód                  | 48%                      | 39%            | 42%       | 44%          | 48%       |
| Komunikacja miejska       | 33%                      | 43%            | 16%       | 43%          | 26%       |
| Prywatny przewoźnik (bus) | 2%                       | -              | -         | -            | -         |
| Rower                     | 1%                       | -              | -         | -            | -         |
| Pieszo                    | 24%                      | 18%            | 32%       | 13%          | 26%       |

Ankietowani w wieku od 19 do 25 lat, częściej decydowali się na podróż samochodem w celu zakupów niż rozrywki. Udział podróży komunikacją miejską w obu celach był równy i wynosił 43%. Na spacer do Rynku Głównego w celach rozrywkowych wybierało się o 5% więcej młodych ankietowanych niż w celach zakupowych. Osoby w średnim wieku, decydując się na zakupy w okolicach rynku, częściej wybierały samochód oraz komunikację miejską niż w przypadku podróży w celu rozrywkowym. Na spacer do Rynku Głównego w celach rozrywkowych wybierało się o 6% więcej ankietowanych w wieku 26–40 lat niż w celach zakupowych. Podróże piesze cieszyły się większą popularnością wśród osób w średnim wieku niż wśród młodszych oraz odwrotnie w przypadku komunikacji miejskiej.

## 7. Czas podróży

Ankietowanym podróż na rynek zajmowała średnio 13 minut. Podróż najczęściej wybieranym środkiem transportu (samochodem) zajmowała 11 minut. Przejazd na główny plac miasta komunikacją miejską trwał średnio 16 minut. Czas dojazdu na rynek rowerem (30 min) nie jest miarodajny - uzyskano jedną odpowiedź. Respondenci dochodzili na rynek pieszo w 12 minut. Średnie czasy podróży na Rynek Główny z wyszczególnieniem środków transportu przedstawiono na Rys. 2.



**Rys. 2.** Średni czas podróży na Rynek Główny w Jaworznie z podziałem na rodzaj środka transportu (źródło: opracowanie własne)

## 8. Infrastruktura piesza

W ankiecie pytano respondentów o pieszą dostępność głównego placu miasta. Elementami poddanymi ocenie były: nawierzchnia rynku i okolicznych chodników, warunki dojścia (blokowanie przez samochody, reklamy itp.), lokalizacja i widoczność przejść dla pieszych, atrakcyjność ciągów pieszych (lokalne usługowe, kolorystyka, porządek itp.). Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla ruchu pieszego na Rynku Głównym zestawiono w Tab. 4.

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla ruchu pieszego to 3,9. 43% ankietowanych oceniło nawierzchnię rynku jako dobrą. Nawierzchnię chodników w okolicy rynku bardzo dobrze oceniło 32% respondentów, a dobrze 37%. Warunki dojścia na rynek, według 36% osób, były dobre. Odwiedzający Rynek Główny uznali lokalizację oraz widoczność przez samochody przejść dla pieszych w bliskim sąsiedztwie placu jako dobrą (38% głosów). Atrakcyjność ciągów pieszych, z uwzględnieniem obecności lokali usługowych, kolorystyki czy porządku, w opinii 63% ankietowanych była co najmniej dobra. Około 2/3 ankietowanych oceniła każdy element dobrze i bardzo dobrze.

Ankietowani, którzy najczęściej podróżują pieszo na rynek, dobrze ocenili dostępność do infrastruktury pieszej (średnia ocena 4,0) oraz komunikacji zbiorowej (średnia ocena 4,2). Dostępność do infrastruktury samochodowej oraz rowerowej zostały ocenione jako przeciętne (3,0).

**Tab. 4.** Ocena dostępności do infrastruktury dla ruchu pieszego na Rynku Głównym (źródło: opracowanie własne).

| Ocena<br>Kryterium                                                          | 1<br>bardzo<br>źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Nawierzchnia rynku                                                          | 2%                 | 9%       | 17%              | 43%         | 30%                   |
| Nawierzchnia chodników w okolicy rynku                                      | 2%                 | 11%      | 19%              | 37%         | 32%                   |
| Warunki dojścia (blokowanie przez samochody, reklamy, itp.)                 | 5%                 | 7%       | 21%              | 36%         | 32%                   |
| Przejścia dla pieszych (lokalizacja, widoczność przez samochody, itp.)      | 1%                 | 8%       | 19%              | 38%         | 34%                   |
| Atrakcyjność ciągów pieszych (lokale usługowe, kolorystyka, porządek, itp.) | 5%                 | 8%       | 24%              | 36%         | 27%                   |

W przypadku tej pierwszej, ankietowani zwrócili uwagę na niewystarczającą liczbę miejsc parkingowych oraz czas poszukiwania wolnego miejsca postojowego (ocena 2,6). Zgodnie z założeniami programu rewitalizacji śródmieścia Jaworzna, ruch kołowy w okolicach głównego placu został uspokojony, a parkowanie przeniesione poza jego obręb, stąd niskie noty. W przypadku infrastruktury rowerowej, słabo oceniano drogi rowerowe (2,8) oraz liczbę stojaków rowerowych (2,9). Należy przyznać rację respondentom, na płytę rynku nie prowadzi żadna wyznaczona ścieżka rowerowa. Na płycie rynku znajduje się 12 stojaków rowerowych.

### 9. Infrastruktura transportu samochodowego

W ankiecie pytano respondentów o dostępność głównego placu miasta transportem samochodowym. Elementami poddany ocenie były: liczba miejsc postojowych, czas poszukiwania miejsca postojowego, warunki dojazdu, czas dojazdu, organizacja ruchu. Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla transportu samochodowego na Rynku Głównym zestawiono w Tab. 5.

**Tab. 5.** Ocena dostępności do infrastruktury dla transportu samochodowego na Rynku Głównym (źródło: opracowanie własne)

| Ocena<br>Kryterium                    | 1<br>bardzo źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|---------------------------------------|-----------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Liczba miejsc postojowych             | 15%             | 37%      | 28%              | 14%         | 7%                    |
| Czas poszukiwania miejsca postojowego | 14%             | 37%      | 31%              | 11%         | 8%                    |
| Warunki dojazdu                       | 7%              | 17%      | 33%              | 34%         | 10%                   |
| Czas dojazdu                          | 8%              | 10%      | 36%              | 33%         | 14%                   |
| Organizacja ruchu                     | 9%              | 11%      | 38%              | 30%         | 13%                   |

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla transportu samochodowego to 3,0. 65% ankietowanych oceniło dostępną liczbę miejsc postojowych jako niewystarczającą, czego skutkiem był długi czas poszukiwania wolnego miejsca parkingowego, odzwierciedlony w dużym udziale (82%) ocen: bardzo źle, źle i przeciętnie. Ponad 2/3 opinii o warunkach i czasie dojazdu

wahało się pomiędzy przeciętną, a dobrą. Organizacja ruchu w okolicy Rynku Głównego w ocenie ankietowanych była przeciętna oraz dobra, odpowiednio 38% i 30% odpowiedzi. Przeprowadzona rewitalizacja śródmiejskiej przestrzeni publicznej ograniczyła ruch kołowy nie tylko na samym rynku, ale także na ulicach w jego sąsiedztwie.

Ankietowani, którzy najczęściej podróżują samochodem w okolice rynku, dobrze ocenili dostępność do infrastruktury pieszej (średnia ocena 3,8) oraz komunikacji zbiorowej (średnia ocena 3,8). Najniżej ocenianymi aspektami były odpowiednio: atrakcyjność ciągów pieszych (3,5) oraz częstotliwość kursowania komunikacji zbiorowej (3,5). Niska ocena częstotliwości kursowania autobusów odnosi się bezpośrednio do przystanku Rynek, na których w godzinach szczytu porannego (8:00-9:00) w dniu roboczym, odbywa się 13 kursów. W porównaniu do głównego centrum przesiadkowego w śródmieściu (przystanek Centrum), znajdującego się w odległości 200 m na wschód od Rynku, na którym w szczycie porannym odbywa się 50 kursów, należy uznać zasadność niskiej noty. Dostępność do infrastruktury samochodowej oraz rowerowej zostały ocenione jako przeciętne - odpowiednio 3,0 i 2,9.

### 10. Infrastruktura transportu zbiorowego

W ankiecie pytano respondentów o dostępność głównego placu miasta transportem zbiorowym. Elementami poddanymi ocenie były: odległość do przystanku, częstotliwość kursowania, warunki podróży (zatłoczenie w pojeździe, standard taboru itp.), czas dojazdu, niezawodność (zgodność z rozkładem jazdy, punktualność). Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla transportu zbiorowego na Rynku Głównym zestawiono w Tab. 6.

**Tab. 6.** Ocena dostępności do infrastruktury dla transportu zbiorowego na Rynku Głównym (źródło: opracowanie własne).

| Ocena<br>Kryterium                                              | 1<br>bardzo<br>źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Odległość do przystanku                                         | 1%                 | 3%       | 13%              | 28%         | 55%                   |
| Częstotliwość kursowania                                        | 4%                 | 5%       | 27%              | 35%         | 29%                   |
| Warunki podróży (zatłoczenie w pojeździe, standard taboru itp.) | 3%                 | 11%      | 24%              | 34%         | 28%                   |
| Czas dojazdu                                                    | 0%                 | 5%       | 27%              | 41%         | 28%                   |
| Niezawodność (zgodność z rozkładem jazdy, punktualność itp.)    | 2%                 | 7%       | 16%              | 45%         | 31%                   |

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla transportu zbiorowego to 3,9. Ponad połowa (55%) ankietowanych oceniła odległość do przystanku jako dobrą. Przystanek komunikacji miejskiej jest zlokalizowany bezpośrednio przy płycie rynku. W kwestii częstotliwości kursowania autobusów przez przystanek Rynek, opinie ankietowanych były podzielone od przeciętnej do bardzo dobrej. Podróże pojazdami Przedsiębiorstwa Miejskiej Komunikacji w Jaworznie odbywają się w co najmniej dobrych warunkach. Czas dojazdu 41% respondentów oceniło jako dobry. Mając na uwadze zgodność z rozkładem jazdy i punktualność, 76% ankietowanych oceniła niezawodność systemu komunikacji miejskiej w Jaworznie jako co najmniej dobrą.

Ankietowani, którzy najczęściej podróżowali komunikacją miejską w okolice rynku, dobrze ocenili dostępność do infrastruktury pieszej (średnia ocena 3,8) oraz komunikacji zbiorowej (średnia ocena 4,0). Najniżej ocenionymi aspektami były odpowiednio: warunki dojścia (3,5) oraz warunki podróży (3,7) i częstotliwość kursowania komunikacji miejskiej (3,8). Dostępność do infrastruktury samochodowej oraz rowerowej zostały ocenione jako przeciętne - 3,1. W przypadku tej pierwszej, ankietowani zwrócili uwagę na niewystarczającą liczbę miejsc parkingowych (2,9) oraz czas

poszukiwania wolnego miejsca postojowego (2,7). W odniesieniu do infrastruktury rowerowej, słabo oceniono drogi rowerowe oraz liczbę stojaków rowerowych (2,9).

### 11. Infrastruktura rowerowa

W ankiecie pytano respondentów o dostępność głównego placu miasta transportem rowerowym. Elementami poddanymi ocenie były: liczba stojaków rowerowych, drogi rowerowe, warunki dojazdu, czas dojazdu. Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla rowerów na Rynku Głównym zestawiono w Tab. 7.

**Tab. 7.** Ocena dostępności do infrastruktury dla rowerów na Rynku Głównym (źródło: opracowanie własne).

| Kryterium \ Ocena          | 1<br>bardzo źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|----------------------------|-----------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Liczba stojaków rowerowych | 20%             | 16%      | 36%              | 13%         | 15%                   |
| Drogi rowerowe             | 23%             | 16%      | 32%              | 17%         | 13%                   |
| Warunki dojazdu            | 14%             | 16%      | 36%              | 17%         | 18%                   |
| Czas dojazdu               | 12%             | 10%      | 35%              | 23%         | 20%                   |

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla transportu rowerowego to 3,0. Ponad 70% ankietowanych oceniła liczbę stojaków rowerowych oraz drogi rowerowe najwyżej jako przeciętne. Zdaniem 36% respondentów warunki dojazdu do rynku rowerem były przeciętne. Czas dojazdu 78% respondentów oceniło jako co najmniej przeciętne.

### 12. Atrakcyjność przestrzeni

W ankiecie respondenci oceniali atrakcyjność głównego placu miasta. Elementami

**Tab. 8.** Ocena atrakcyjności Rynku Głównego w Jaworznie (źródło: opracowanie własne).

| Kryterium \ Ocena           | Pozytywnie | Neutralnie | Negatywnie |
|-----------------------------|------------|------------|------------|
| Elewacje budynków           | 63%        | 30%        | 7%         |
| Zieleń urządzona            | 55%        | 26%        | 19%        |
| Elementy wodne              | 59%        | 27%        | 14%        |
| Miejsce do siedzenia        | 61%        | 25%        | 14%        |
| Oświetlenie                 | 70%        | 21%        | 9%         |
| Pokonywanie różnic poziomów | 48%        | 36%        | 17%        |
| Funkcje usługowe            | 48%        | 40%        | 12%        |
| Funkcje mieszkaniowe        | 24%        | 65%        | 11%        |
| Komfort przebywania         | 59%        | 35%        | 6%         |
| Ogólna estetyka             | 65%        | 28%        | 7%         |

poddanymi ocenie były: elewacje budynków, zieleni urządzona, elementy wodne, miejsca do siedzenia, oświetlenie, pokonywanie różnic poziomów, funkcje usługowe i mieszkaniowe, komfort przebywania, ogólna estetyka. Ankietowani mieli do wyboru trzy odpowiedzi: pozytywnie, neutralnie i negatywnie. Wyniki oceny atrakcyjności Rynku Głównego zestawiono w Tab. 8.

Rynek Główny w Jaworznie został oceniony w całości pozytywnie. Ponad połowa ankietowanych jednogłośnie pozytywnie postrzegała wszystkie poddane ocenie elementy przestrzeni miejskiej. Jedyny wyjątek stanowiły funkcje mieszkaniowe, co do których respondenci mieli neutralne podejście. Najlepiej ocenionym elementem rynku były oświetlenie (70% głosów), ogólna estetyka (65% głosów) oraz elewacje budynków (63% głosów).

Ankietowani w wieku od 19 do 25 lat, pozytywnie ocenili elementy, o które pytano w sondażu. Jedynym neutralnym szczegółem były funkcje mieszkaniowe. Zauważono większy udział pozytywnych odpowiedzi wśród młodych ankietowanych w porównaniu do udziału ogółu. Ankietowani w wieku od 26 do 40 lat, pozytywnie ocenili 7 z 10 wskaźników. Trzy elementy oceniono neutralnie: pokonywanie różnic poziomów (44%), funkcje usługowe (44%) i funkcje mieszkaniowe (64%). Zauważono, iż udział negatywnych opinii wśród ankietowanych w średnim wieku, nt. elewacji budynków, zieleni urządzonej, miejsca do siedzenia, oświetlenia, pokonywania różnic poziomów, komfortu przebywania i ogólnej estetyki, był dwukrotnie większy w stosunku do udziału tych odpowiedzi ogółem.

### **13. Wnioski**

W artykule dokonano charakterystyki rynku średniego miasta, Rynku Głównego w Jaworznie, oraz analizy dostępności transportowej w ocenie mieszkańców. Cechami tej przestrzeni są: reprezentacyjny charakter, pełniona funkcja najważniejszej przestrzeni publicznej w mieście, wysoka dostępność transportowa, realizacja procesu rewitalizacji, przemysłowy charakter miasta. Respondenci dobrze ocenili ogólną dostępność transportową Rynku Głównego w Jaworznie. Dobrze oceniono dostępność pieszą i komunikacją zbiorową, natomiast przeciętnie dostępność samochodem oraz rowerem. Należy zaznaczyć, iż plac jest przestrzenią przeznaczoną tylko dla pieszych. Przeprowadzony proces rewitalizacji śródmieścia zlikwidował ruch samochodowy na płycie rynku oraz ograniczył go na pobliskich ulicach. W ankiecie zapytano mieszkańców czy wyłączenie rynku z ruchu samochodowego jest dobrym pomysłem. 82% respondentów uważa go rozsądnym. Jaworzno jest bardzo dobrym przykładem, iż poprawa dostępności komunikacyjnej Rynku Głównego i poziomu zintegrowania wszystkich środków transportu jest podstawą sukcesu rewitalizacji miejskiej.

Dodatkowym aspektem, który został ujęty w pracy jest sposób postrzegania placów miejskich przez ich użytkowników. Rynek Główny w Jaworznie uznano za estetyczną przestrzeń publiczną, co ma związek z przebudową w ramach projektu rewitalizacji, którą ukończono w 2013 roku. Przykład Jaworzna pokazuje, że przekształcenie rynku miejskiego na przestrzeń dostępną tylko dla pieszych ma pozytywny wpływ na jego postrzeganie przez mieszkańców.

Pobocznym celem niniejszej pracy była odpowiedź na pytanie: czy rynek w mieście jest potrzebny? Pytanie zadano również w ankiecie. Uzyskano odpowiedź twierdzącą - 93% ankietowanych. Człowiek jest istotą społeczną. Prawdopodobnie może rozwijać się tylko w społeczeństwie, realizując swoje potrzeby. Żyjąc w społeczeństwie kształtuje swoją wiedzę o świecie, życiu, kulturze, tradycjach, zachowaniach. Do rozwoju, realizowania się, kontaktu z innymi potrzebuje charakterystycznego miejsca spotkań, pozwalającego się z nim utożsamiać - przestrzeni społecznej, publicznej. Ogólnodostępny rynek lub plac miejski przyciągał i nadal przyciąga mieszkańców.

### **14. Literatura**

Dziewoński K (1956) Geografia osadnictwa i zaludnienia. Dorobek, podstawy teoretyczne i problemy badawcze. Przegląd Geograficzny 28, 4, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, s. 721-764



- Gyurkovich J (2007) Miejskość miasta, Czasopismo Techniczne z. 2. Architektura z. 2-A, s. 105-118
- Jaworzno Rynek Od.Nowa,  
[http://www.jaworzno.pl/pl/biznes/projekty\\_i\\_programy/89/rynek\\_odnowa.html](http://www.jaworzno.pl/pl/biznes/projekty_i_programy/89/rynek_odnowa.html) - dostęp 13.03.2017 r.
- Leś-Runicka M Historia Miasta, [http://www.jaworzno.pl/pl/nasze\\_miasto/historia\\_miasta](http://www.jaworzno.pl/pl/nasze_miasto/historia_miasta) - dostęp 12.03.2017 r.
- Kobylarczyk J (2012), Współczesna funkcja rynku - historycznej przestrzeni publicznej w wybranych miastach, Czasopismo Techniczne z. 29. Architektura z. 7-A, s. 68
- Urząd Statystyczny w Katowicach, Statystyczne Vademecum Samorządowca 2016. Miasto Jaworzno, <http://katowice.stat.gov.pl> - dostęp 12.03.2017 r.
- Zuziak Z (2008) O tożsamości urbanistyki, Wydawnictwo PK, s.108

## **18. Dostępność transportowa Rynku Miejskiego w Nowym Sączu w ocenie mieszkańców**

Transport availability of the City Market in Nowy Sącz in residents assessment

Stypulkowska Ewelina

Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki

Opiekun naukowy: dr hab. inż. Stanisław M. Rybicki

Stypulkowska Ewelina: stypulkowska.e@gmail.com

Słowa kluczowe: przestrzeń publiczna, plac miejski, atrakcyjność przestrzeni publicznej

### **Streszczenie**

W ramach referatu przeanalizowano jakość Rynku Miejskiego w Nowym Sączu. Aby ocenić jakość przestrzeni miejskiej, dokonano analizy pod względem dostępnej infrastruktury transportowej (pieszej, rowerowej, komunikacji zbiorowej, komunikacji indywidualnej) oraz przeprowadzono wśród mieszkańców badanie ankietowe w formie elektronicznej. Wynikiem przeprowadzonych badań jest inwentaryzacja oraz ocena dostępności komunikacyjnej najważniejszej przestrzeni publicznej miasta z perspektywy mieszkańców. Dodatkowym aspektem, który został ujęty w referacie jest sposób postrzegania placów miejskich przez ich użytkowników oraz odpowiedź na pytanie, czy w mieście potrzebny jest rynek?

### **1. Wstęp**

Miasto definiowane jest na wiele sposobów, za pomocą różnorodnych kryteriów: prawno-administracyjnych, fizjonomicznych, ekonomicznych, infrastrukturalnych, socjalnych, kulturalnych, wielkościowych. Cechą szczególną obszaru zabudowanego o miejskim charakterze jest występowanie przestrzeni publicznych – miejsc sprzyjających społecznemu użytkowaniu (Gyurkovich 2007).

Tradycyjnym centrum miasta historycznego był i często nadal jest rynek, stanowiący przestrzeń publiczną i miejsce spotkań mieszkańców, gdzie splotały się drogi handlowe, strategiczne, szlaki wędrówek ludzi i dóbr. W przeszłości rynek skupiał najważniejsze funkcje ośrodka miejskiego. Był miejscem, w którym toczyło się zarówno życie publiczne oraz polityczne, jak i handel. Rynek miejski można charakteryzować jako „serce miasta” miejsce ważne dla mieszkańców, nasycone wartościami, atrakcyjne, mające charakter przestrzeni ludycznej, które od zawsze kształtowało świadomość społeczną wyzwalając poczucie tożsamości miejsca (Jaroszevska-Brudnicka, Brudnicki 2008, Kobylarczyk 2012).

Współczesny wizerunek rynku często różni się od tego, który został ukształtowany w przeszłości. W dużych miastach (100 tys. i więcej mieszkańców), rynek nadal jest reprezentacyjną przestrzenią, która przyciąga użytkowników bogactwem usług i wyjątkową architekturą. W miastach małych (poniżej 20 tys. mieszkańców) oraz średnich (20-100 tys. mieszkańców) charakter rynku często został zatracony na rzecz dominującej funkcji transportowej. Szansą na odrodzenie miejskiej przestrzeni centralnej może być wielopłaszczyznowy proces rewitalizacji miejskiej, którego celem jest dążenie do osiągnięcia trwałych efektów społecznych, ekonomicznych, często także przestrzennych, prowadzących do aktywizacji zdegradowanego obszaru. Jednym z elementów rewitalizacji miejskiej jest poprawa dostępności komunikacyjnej obszaru i poziomu zintegrowania środków transportu (Zuziak 2008). W niniejszej pracy dokonano charakterystyki rynku średniego miasta, Rynku Miejskiego w Nowym Sączu, oraz analizy dostępności transportowej w ocenie mieszkańców.

### **2. Obszar badań**

Nowy Sącz jest miastem na prawach powiatu, położonym w południowo-wschodniej części województwa małopolskiego. Miasto zajmuje powierzchnię 58 km<sup>2</sup> i liczy 83 903 mieszkańców,

w tym 52,2% stanowią kobiety (Urząd Statystyczny w Krakowie 2016). Nowy Sącz został założony w 1292 r. W XVII w. Nowy Sącz tracił na znaczeniu gospodarczym i politycznym. Wyraźne ożywienie gospodarcze nastąpiło w okresie autonomii galicyjskiej. Szczególnie duże znaczenie dla miasta miała budowa kolei Tarnowsko-Leluchowskiej oraz połączenie kolejowe Nowy Sącz - Chabówka. Do II wojny światowej miasto stale rozwijało się przestrzennie i demograficznie. Wybuch II wojny światowej zapoczątkował najtragiczniejszy okres w dziejach miasta. W 1958 r. rozpoczęto aktywizację gospodarczą miasta i regionu w oparciu o lokalne walory przyrodniczo-krajobrazowe. W 1975 r. miastu nadano status miasta wojewódzkiego, którym pozostawało do końca 1998 r. Od 1999 r. miasto jest siedzibą powiatu (Kiryk 1993).

Okazały nowosądecki rynek jest centralnym placem miasta o wymiarach 150x120 m. Jego lokalizacja została wyznaczona w akcie lokacyjnym miasta. Od tamtej pory do dnia dzisiejszego wraz z prostopadłe odchodzącymi od niego ulicami oraz zabudowaniami tworzy zabytkowy, średniowieczny układ szachownicowy miasta. Przez ponad 100 lat rynek wykorzystywany był jako miejskie targowisko. Po wojnie, w 1945 r. część rynku służyła jako dworzec PKS (Styczyńska 1994). Aktualnie rynek ma charakter reprezentacyjnej przestrzeni publicznej z dopuszczonym okrężnym ruchem ogólnym (Rys. 1). W północno-zachodniej części płyty rynku znajduje się płatny parking.



**Rys. 1.** Rynek Miejski w Nowym Sączu (fot.: [www.nowysacz.pl](http://www.nowysacz.pl))

### **3. Badania ankietowe**

Wśród mieszkańców przeprowadzono badania w formie ankiety internetowej. Ankieta zawierała 13 pytań, w których zapytano ankietowanych o: metryczkę, częstotliwość przebywania w danej przestrzeni publicznej, cel podróży na rynek i w jego okolice, rodzaj najczęściej wybieranego środka transportu, czas dojazdu w minutach, ocenę dostępności do infrastruktury dla: ruchu pieszego, transportu samochodowego, transportu zbiorowego, rowerów, ocenę atrakcyjności przestrzeni, potrzebę miejskiej przestrzeni publicznej (rynku) w mieście, opinię nt. wyłączenia rynku z ruchu samochodowego. Badania ankietowe przeprowadzone były w dniach od 20 lutego do 15 marca 2017 roku. W ankiecie wzięło udział 120 respondentów.

### **4. Charakterystyka respondentów**

Przeważającą część respondentów stanowiły kobiety - 58% (70 osób). Ponad 40% ankietowanych to osoby w przedziale wiekowym od 19 do 25 roku życia. Drugą liczną grupą były osoby w wieku od 26 do 40 lat - 35% ankiet (42 osoby). 13% odpowiedzi to głosy mieszkańców w średnim wieku (41 - 65 lat). Najmłodsi respondenci, do 18 roku życia, stanowiły 9% badanych. W ankiecie nie uzyskano odpowiedzi od osób w wieku od 66 lat wzwyż. Dane zestawiono w Tab. 1.

**Tab. 2.** Charakterystyka respondentów (źródło: badania własne)

| Grupa respondentów |                 | Nowy Sącz |
|--------------------|-----------------|-----------|
| Płeć               | Kobiety         | 58%       |
|                    | Mężczyźni       | 42%       |
| Wiek               | do 18 lat       | 9%        |
|                    | 19 - 25 lat     | 43%       |
|                    | 26 - 40 lat     | 35%       |
|                    | 41 - 65 lat     | 13%       |
|                    | 66 i więcej lat | 0%        |

### 5. Cel i częstotliwość podróży

Zdecydowana większość ankietowanych (72%) wybierała się na rynek lub jego sąsiedztwo w celach rozrywkowych. Rynek Miejski w Nowym Sączu pełni aktualnie funkcję reprezentacyjną w mieście. W otaczających płytę rynku budynkach zlokalizowane są różne usługi, a jednocześnie przestrzeń jest główną atrakcją turystyczną, do której dążą przyjezdni. Warty uwagi jest duży odsetek ankietowanych - 52%, którzy podróżowali do Rynku Miejskiego w celach zakupowych. Spowodowane jest to obecnością lokali sklepowych w budynkach okalających plac, a także w zabudowie wzdłuż ulicy Jagiellońskiej, która jest najbardziej reprezentacyjną ulicą w mieście (wyłączoną z ruchu samochodowego w północnej części). 15% podróży w celach zarobkowych związane jest ściśle z lokalami usługowymi, w których ta część ankietowanych pracuje. W bliskim sąsiedztwie rynku znajdują się szkoły, stąd zanotowano 12% udział podróży w celach szkolnictwa. Podróże z/do domu odgrywały podrzędną rolę (udział w całości wyniósł 2%).

W kwestii częstotliwości podróży na rynek i w jego okolice, 48% ankietowanych wykonywała je kilka razy w miesiącu. 14% respondentów pojawiała się na tym placu rzadziej niż raz w miesiącu. Kilka razy w tygodniu Rynek Miejski odwiedzało 28% osób, które udzieliły odpowiedzi. Codzienne podróże do centrum miasta wykonywało 11% ankietowanych.

**Tab. 2.** Charakterystyka celów i częstotliwości podróży na Rynek Miejski w Nowym Sączu (źródło: badania własne).

| Kategoria     |                             | Rynek Miejski w Nowym Sączu |           |           |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
|               |                             | ogółem                      | 19-25 lat | 26-40 lat |
| Cel           | rozrywka                    | 72%                         | 67%       | 83%       |
|               | zakupy                      | 52%                         | 51%       | 52%       |
|               | szkoła                      | 12%                         | 22%       | 0%        |
|               | praca                       | 15%                         | 16%       | 12%       |
|               | dom                         | 2%                          | 0%        | 5%        |
| Częstotliwość | codziennie                  | 11%                         | 10%       | 2%        |
|               | kilka razy w tygodniu       | 28%                         | 27%       | 36%       |
|               | kilka razy w miesiącu       | 48%                         | 41%       | 52%       |
|               | rzadziej niż raz w miesiącu | 14%                         | 22%       | 10%       |

W przedziale wiekowym 19 do 25 lat, 2/3 ankietowanych podróżowała na Rynek Miejski w celach rozrywkowych. Udział podróży w celach zakupowych był mniejszy o 1% w porównaniu z wielkością nieuwzględniającą wieku. Zauważono wzrost udziału odpowiedzi „rzadziej niż raz w miesiącu” na rzecz spadku udziału odpowiedzi „kilka razy w miesiącu” w przypadku częstotliwości odwiedzania rynku. Analizując drugą liczną grupę respondentów (26-40 lat), zanotowano wzrost udziału podróży w celach rozrywkowych (83%) oraz zerowy udział podróży w celu szkolnictwa - blisko rynku nie znajdują się żadne szkoły wyższe. Ponadto, w tej grupie wiekowej zaobserwowano większy udział podróży kilka razy w tygodniu na rynek. Cel i częstotliwość podróży na rynek lub w jego okolice zestawiono w Tab. 2.

## 6. Środek transportu

Wśród mieszkańców Nowego Sącza najczęściej wybieranym środkiem transportu był samochód osobowy. Prawie połowa respondentów (41%) decydowała się na podróż transportem indywidualnym w okolice rynku. Warty uwagi jest znaczny udział podróży pieszych - 28%. Prywatnym przewoźnikiem na rynek dojeżdżało 7% ankietowanych. Podróż rowerem to 2% ogółu - wynik nie jest miarodajny, ponieważ w ankietach uzyskano tylko dwie odpowiedzi, w których wybrano jednośląd. Udział poszczególnych środków transportu w podróżach na Rynek Miejski lub w jego okolice zestawiono w Tab. 3.

**Tab. 3.** Podział podróży na Rynek Miejski w Nowym Sączu z uwzględnieniem środków transportu (źródło: badania własne).

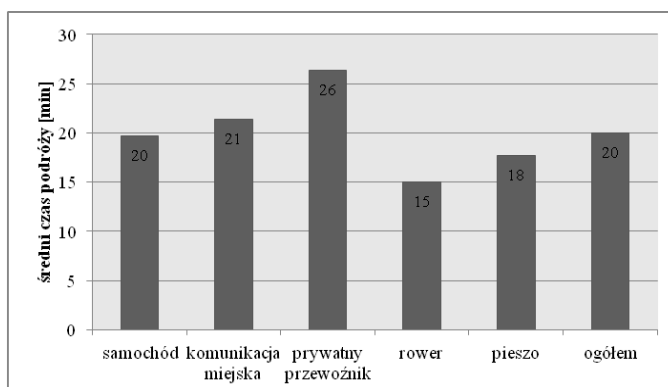
| Rodzaj środka transportu  | Rynek Miejski w Nowym Sączu |                |           |              |           |
|---------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|--------------|-----------|
|                           | ogółem                      | cel - rozrywka |           | cel - zakupy |           |
|                           |                             | 19-25 lat      | 26-40 lat | 19-25 lat    | 26-40 lat |
| Samochód                  | 41%                         | 32%            | 60%       | 27%          | 68%       |
| Komunikacja miejska       | 23%                         | 18%            | 26%       | 19%          | 23%       |
| Prywatny przewoźnik (bus) | 7%                          | -              | -         | -            | -         |
| Rower                     | 2%                          | -              | -         | -            | -         |
| Pieszo                    | 28%                         | 38%            | 14%       | 38%          | 9%        |

Ankietowani w wieku od 19 do 25 lat, częściej decydowali się na podróż samochodem w celu rozrywki niż zakupów. Udział podróży komunikacją miejską w obu celach był podobny i wyniósł 18-19%. Na spacer na Rynek Miejski w celach rozrywkowych czy zakupowych wybierało się 38% młodych ankietowanych. Osoby w średnim wieku, decydując się na zakupy w okolicach rynku, częściej wybierały samochód niż w przypadku podróży o celu rozrywkowym. Na spacer na Rynek Miejski w celach rozrywkowych wybierało się o 5% więcej ankietowanych w wieku 26-40 lat niż w celach zakupowych. Zauważono, iż udział podróży samochodem wśród osób w wieku 26-40 lat, a 19-25 lat był dwukrotnie większy. W przypadku podróży pieszych, większą popularnością cieszyły się wśród młodszych osób niż wśród osób w średnim wieku oraz odwrotnie w przypadku komunikacji miejskiej.

## 7. Czas podróży

Ankietowanym podróż na rynek zajmowała średnio 20 minut. Podróż najczęściej wybieranym środkiem transportu (samochodem) zajmowała 20 minut. Przejazd na główny plac miasta komunikacją miejską trwał średnio 21 minut. Czas dojazdu na rynek rowerem (15 min) nie jest miarodajny - uzyskano dwie odpowiedzi. Respondenci dochodzili na rynek pieszo w 18 minut. Ponad 20 minutowe podróże z wykorzystaniem pojazdów silnikowych są wynikiem pełnionej przez miasto funkcji siedziby powiatu nowosądeckiego, który składa się z 16 gmin oraz dostępnych

połączeń komunikacją miejską/prywatnym przewoźnikiem w relacji powiat nowosądecki – miasto Nowy Sącz. Średnie czasy podróży na Rynek Miejski z wyszczególnieniem środków transportu przedstawiono na Rys. 2.



**Rys. 2.** Średni czas podróży na Rynek Miejski w Nowym Sączu z podziałem na rodzaj środka transportu (źródło: badania własne)

## 8. Infrastruktura pieszka

W ankiecie pytano respondentów o pieszą dostępność głównego placu miasta. Elementami poddanymi ocenie były: nawierzchnia rynku i okolicznych chodników, warunki dojścia (blokowanie przez samochody, reklamy itp.), lokalizację i widoczność przejść dla pieszych, atrakcyjność ciągów pieszych (lokale usługowe, kolorystyka, porządek itp.). Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla ruchu pieszego na Rynku Miejskim zestawiono w Tab. 4.

**Tab. 4.** Ocena dostępności do infrastruktury dla ruchu pieszego na Rynku Miejskim (źródło: badania własne).

| Ocena<br>Kryterium                                                          | 1<br>bardzo<br>źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Nawierzchnia rynku                                                          | 2%                 | 3%       | 26%              | 58%         | 12%                   |
| Nawierzchnia chodników w okolicy rynku                                      | 1%                 | 6%       | 30%              | 58%         | 6%                    |
| Warunki dojścia (blokowanie przez samochody, reklamy, itp.)                 | 3%                 | 10%      | 57%              | 22%         | 9%                    |
| Przejścia dla pieszych (lokalizacja, widoczność przez samochody, itp.)      | 2%                 | 10%      | 52%              | 31%         | 6%                    |
| Atrakcyjność ciągów pieszych (lokale usługowe, kolorystyka, porządek, itp.) | 3%                 | 6%       | 55%              | 33%         | 3%                    |

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla ruchu pieszego to 3,4. 58% ankietowanych oceniło nawierzchnię rynku jako dobrą. Nawierzchnię chodników w okolicy rynku dobrze oceniło 58% respondentów, a przeciętnie 30%. Warunki dojścia na rynek, według 57% osób, były przeciętne. Odwiedzający Rynek Miejski uznali lokalizację oraz widoczność przez samochody przejść dla pieszych w bliskim sąsiedztwie przestrzeni za przeciętne (52% głosów). Atrakcyjność ciągów pieszych, z uwzględnieniem obecności lokali usługowych, kolorystyki czy porządku, w opinii 91%

ankietowanych była co najmniej przeciętna. Około 2/3 ankietowanych oceniła każdy element przeciętnie i dobrze.

Ankietowani, którzy najczęściej podróżowali pieszo na rynek, dobrze ocenili dostępność do infrastruktury pieszej (średnia ocena 3,6). Najniżej ocenianymi aspektem była atrakcyjność ciągów pieszych (3,3). Dostępność do infrastruktury transportu zbiorowego i samochodowego zostały ocenione jako przeciętne - 3,3 i 2,8. Ankietowani zwrócili uwagę odpowiednio na: warunki podróży (2,7) oraz czas poszukiwania wolnego miejsca postojowego (ocena 2,1). W przypadku infrastruktury rowerowej (średnia ocena 2,1), słabo oceniono drogi rowerowe (1,9) oraz liczbę stojaków rowerowych (2,0). Należy przyznać rację respondentom, na płytę rynku nie prowadzi żadna wyznaczona ścieżka rowerowa dostosowana do wygodnej jazdy, a na płycie rynku znajduje się jeden stojak rowerowy.

## 9. Infrastruktura transportu samochodowego

W ankiecie pytano respondentów o dostępność głównego placu miasta transportem samochodowym. Elementami poddanymi ocenie były: liczba miejsc postojowych, czas poszukiwania miejsca postojowego, warunki dojazdu, czas dojazdu, organizacja ruchu. Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla transportu samochodowego na Rynku Miejskim zestawiono w Tab. 5.

**Tab. 5.** Ocena dostępności do infrastruktury dla transportu samochodowego na Rynku Miejskim (źródło: badania własne).

| Ocena<br>Kryterium                    | 1<br>bardzo<br>źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|---------------------------------------|--------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Liczba miejsc postojowych             | 13%                | 53%      | 20%              | 10%         | 3%                    |
| Czas poszukiwania miejsca postojowego | 18%                | 57%      | 17%              | 5%          | 4%                    |
| Warunki dojazdu                       | 4%                 | 18%      | 59%              | 16%         | 3%                    |
| Czas dojazdu                          | 3%                 | 16%      | 58%              | 18%         | 5%                    |
| Organizacja ruchu                     | 6%                 | 8%       | 63%              | 21%         | 3%                    |

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla transportu samochodowego to 2,7. 53% ankietowanych oceniło dostępną liczbę miejsc postojowych jako niewystarczającą, czego skutkiem był długi czas poszukiwania wolnego miejsca parkingowego, odzwierciedlony w dużym udziale (92%) ocen: bardzo źle, źle i przeciętnie. Prawie 2/3 opinii o warunkach i czasie dojazdu skupiło się w przeciętnej ocenie. Organizacja ruchu w okolicy Rynku Miejskiego w ocenie ankietowanych była przeciętna oraz dobra, odpowiednio 63% i 21% odpowiedzi.

Ankietowani, którzy najczęściej podróżowali samochodem w okolice rynku, przeciętnie ocenili dostępność do infrastruktury pieszej (średnia ocena 3,4) oraz komunikacji zbiorowej (średnia ocena 3,5). Najniżej ocenionymi aspektami były odpowiednio: warunki dojazdu (3,1) oraz warunki podróży w komunikacji zbiorowej (3,0). Dostępność do infrastruktury samochodowej oraz rowerowej zostały ocenione jako złe - odpowiednio 2,6 i 2,1. W przypadku tej pierwszej ankietowani zwrócili uwagę na niewystarczającą liczbę miejsc parkingowych oraz czas poszukiwania wolnego miejsca postojowego (2,1). W odniesieniu do infrastruktury rowerowej słabo oceniono drogi rowerowe (1,6) oraz liczbę stojaków rowerowych (2,0).

## 10. Infrastruktura transportu zbiorowego

W ankiecie pytano respondentów o dostępność głównego placu miasta transportem zbiorowym. Elementami poddanymi ocenie były: odległość do przystanku, częstotliwość kursowania, warunki podróży (zatłoczenie w pojeździe, standard taboru itp.), czas dojazdu, niezawodność

(zgodność z rozkładem jazdy, punktualność). Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla transportu zbiorowego na Rynku Miejskim zestawiono w Tab. 6.

**Tab. 6.** Ocena dostępności do infrastruktury dla transportu zbiorowego na Rynku Miejskim (źródło: badania własne).

| Kryterium \ Ocena                                               | 1<br>bardzo<br>źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Odległość do przystanku                                         | 2%                 | 5%       | 16%              | 62%         | 16%                   |
| Częstotliwość kursowania                                        | 3%                 | 11%      | 23%              | 49%         | 14%                   |
| Warunki podróży (zatłoczenie w pojeździe, standard taboru itp.) | 5%                 | 20%      | 54%              | 17%         | 4%                    |
| Czas dojazdu                                                    | 4%                 | 9%       | 52%              | 28%         | 7%                    |
| Niezawodność (zgodność z rozkładem jazdy, punktualność itp.)    | 3%                 | 7%       | 28%              | 51%         | 12%                   |

Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla transportu zbiorowego to 3,5. Ponad połowa (62%) ankietowanych oceniło odległość do przystanku jako dobrą. Przystanek komunikacji miejskiej jest zlokalizowany bezpośrednio przy płycie rynku. W kwestii częstotliwości kursowania autobusów przez przystanek Rynek, w opinii prawie połowy ankietowanych była ona dobra. Podróże pojazdami Miejskiego Przedsiębiorstwa Komunikacyjnego w Nowym Sączu odbywały się w co najmniej przeciętnych warunkach. W ocenie uwzględniano m.in. zatłoczenie w pojeździe oraz standard taboru. Czas dojazdu 52% respondentów oceniło jako przeciętny. Mając na uwadze zgodność z rozkładem jazdy i punktualność, 63% ankietowanych oceniło niezawodność systemu komunikacji miejskiej w Nowym Sączu jako co najmniej dobry.

Ankietowani, którzy najczęściej podróżowali komunikacją miejską w okolice rynku, przeciętnie ocenili dostępność do infrastruktury pieszej (średnia ocena 3,4), komunikacji zbiorowej (średnia ocena 3,5) oraz transportu samochodowego (średnia ocena 2,8). Najniżej ocenianymi aspektami były odpowiednio: przejścia dla pieszych (3,2), warunki podróży (3,1) oraz liczba miejsc parkingowych (2,5) i czas poszukiwania miejsca postojowego (2,4). Dostępność do infrastruktury rowerowej została oceniona jako zła - 2,3. Słabo oceniono drogi rowerowe (1,8).

### 11. Infrastruktura rowerowa

W ankiecie pytano respondentów o dostępność głównego placu miasta transportem rowerowym. Elementami poddanymi ocenie były: liczba stojaków rowerowych, drogi rowerowe, warunki dojazdu, czas dojazdu. Każde kryterium należało ocenić w skali 1-5, gdzie 1 oznacza bardzo źle, a 5 bardzo dobrze. Wyniki oceny dostępności do infrastruktury dla rowerów na Rynku Miejskim zestawiono w Tab. 7.

**Tab. 7.** Ocena dostępności do infrastruktury dla rowerów na Rynku Miejskim (źródło: badania własne).

| Kryterium \ Ocena          | 1<br>bardzo<br>źle | 2<br>źle | 3<br>przeciętnie | 4<br>dobrze | 5<br>bardzo<br>dobrze |
|----------------------------|--------------------|----------|------------------|-------------|-----------------------|
| Liczba stojaków rowerowych | 24%                | 52%      | 18%              | 5%          | 2%                    |
| Drogi rowerowe             | 53%                | 27%      | 17%              | 3%          | 2%                    |
| Warunki dojazdu            | 23%                | 48%      | 18%              | 8%          | 3%                    |
| Czas dojazdu               | 12%                | 23%      | 47%              | 14%         | 5%                    |



Średnia ocena dostępności do infrastruktury dla transportu rowerowego to 2,2. Ponad 75% ankietowanych oceniła liczbę stojaków rowerowych oraz drogi rowerowe najwyżej jako złe. Zdaniem 48% respondentów warunki dojazdu do rynku rowerem były złe. Czas dojazdu 82% respondentów oceniła jako co najwyżej przeciętny.

## 12. Atrakcyjność przestrzeni

W ankiecie respondenci oceniali atrakcyjność głównego placu miasta. Elementami poddanymi ocenie były: elewacje budynków, zieleni urządzona, elementy wodne, miejsca do siedzenia, oświetlenie, pokonywanie różnic poziomów, funkcje usługowe i mieszkaniowe, komfort przebywania, ogólna estetyka. Ankietowani mieli do wyboru trzy odpowiedzi: pozytywnie, neutralnie i negatywnie. Wyniki oceny atrakcyjności Rynku Miejskiego zestawiono w Tab. 8.

**Tab. 8.** Ocena atrakcyjności Rynku Miejskiego w Nowym Sączu (źródło: badania własne).

| Kryterium \ Ocena           | Pozytywnie | Neutralnie | Negatywnie |
|-----------------------------|------------|------------|------------|
| Elewacje budynków           | 23%        | 70%        | 8%         |
| Zieleni urządzona           | 30%        | 63%        | 7%         |
| Elementy wodne              | 66%        | 26%        | 8%         |
| Miejsce do siedzenia        | 69%        | 25%        | 6%         |
| Oświetlenie                 | 82%        | 17%        | 2%         |
| Pokonywanie różnic poziomów | 24%        | 68%        | 8%         |
| Funkcje usługowe            | 24%        | 67%        | 9%         |
| Funkcje mieszkaniowe        | 13%        | 70%        | 17%        |
| Komfort przebywania         | 63%        | 31%        | 7%         |
| Ogólna estetyka             | 68%        | 29%        | 3%         |

Opinie na temat Rynku Miejskiego w Nowym Sączu jako całości były podzielone pomiędzy pozytywnymi (46,1%), a neutralnymi (46,5%). Ankietowani jednogłośnie opiniowali poszczególne elementy poddane ocenie - od 63% do 82% respondentów. Pozytywnie ocenionymi elementami rynku były: oświetlenie (82% głosów), miejsce do siedzenia (69% głosów), ogólna estetyka (68% głosów), elementy wodne (66% głosów) oraz komfort przebywania (63% głosów). Najwięcej neutralnych opinii dotyczyło elewacji budynków oraz funkcji mieszkaniowych (70% głosów).

Ankietowani w wieku od 19 do 25 lat, neutralnie ocenili Rynek Miejski w Nowym Sączu (47%). Opinie na temat poszczególnych elementów rozłożyły się podobnie jak w ocenie ogólnej, bez wyróżniania wieku respondentów. Zauważono większy udział neutralnych odpowiedzi wśród młodych ankietowanych w porównaniu do udziału ogółu. Udział pozytywnych odpowiedzi na temat funkcji usługowych był o 11% większy w stosunku do opinii ogółu ankietowanych. Zauważono wzrost udziału o 15% neutralnych ocen dotyczących oświetlenia placu.

## 13. Wnioski

W artykule dokonano charakterystyki rynku średniego miasta, Rynku Miejskiego w Nowym Sączu, oraz analizy dostępności transportowej w ocenie mieszkańców. Cechami tej przestrzeni są: reprezentacyjny charakter, pełniona funkcja najważniejszej przestrzeni publicznej w mieście, wysoka dostępność transportowa, długa historia miasta oraz jego przemysłowy charakter. Respondenci przeciętnie ocenili ogólną dostępność transportową Rynku Miejskiego w Nowym Sączu. Dobrze oceniono dostępność komunikacją zbiorową, przeciętnie dostępność samochodem oraz pieszą, natomiast dostępność rowerem złe. Granicę placu przeznaczonego tylko dla pieszych wyznacza

jezdni z dopuszczonym ruchem ogólnym. W ankiecie zapytano mieszkańców czy wyłączenie rynku z ruchu samochodowego jest dobrym pomysłem. 73% respondentów uważa go za nieracjonalny. Nowy Sącz jest miastem z długim rodowodem o historycznie ukształtowanym układzie drogowym. Stare Miasto, w którego centrum znajduje się rynek, to typowy średniowieczny plan szachownicowy o regularnym układzie wąskich ulic. Należy dodać iż drogi prowadzące na rynek charakteryzują się dużym natężeniem ruchu, odbywającym się w kierunku wertykalnym. Dodatkowym aspektem, który został ujęty w pracy jest sposób postrzegania placów miejskich przez ich użytkowników. Opinie ankietowanych na temat estetyki Rynku Miejskiego w Nowym Sączu były podzielone pomiędzy pozytywnymi i neutralnymi.

Człowiek jest istotą społeczną. Prawidłowo może rozwijać się tylko w społeczeństwie, realizując swoje potrzeby. Żyjąc w społeczeństwie kształtuje swoją wiedzę o świecie, życiu, kulturze, tradycjach, zachowaniach. Do rozwoju, realizowania się, kontaktu z innymi potrzebuje charakterystycznego miejsca spotkań, pozwalającego się z nim utożsamiać - przestrzeni społecznej, publicznej. Pytanie o potrzebę rynku w mieście zadano również w ankiecie. Uzyskano odpowiedź twierdzącą - 98% ankietowanych. Ogólnodostępny rynek lub plac miejski przyciągał i nadal przyciąga mieszkańców.

#### **14. Literatura**

- Gyrkovich J (2007) Miejskość miasta, Czasopismo Techniczne z. 2. Architektura z. 2-A, s. 105-118
- Jaroszewska-Brudnicka R, Brudnicki R (2008) W poszukiwaniu „serca miasta”. Czasopismo Techniczne z. 8. Architektura z. 3-A, s. 29-38
- Kiryk F (red.) Dzieje miasta Nowego Sącza, t. 1-2, Kraków 1993
- Kobyłarczyk J (2012), Współczesna funkcja rynku - historycznej przestrzeni publicznej w wybranych miastach, Czasopismo Techniczne z. 29. Architektura z. 7-A, s. 68
- Urząd Statystyczny w Krakowie, Statystyczne Vademecum Samorządowca 2016. Miasto Nowy Sącz, <http://krakow.stat.gov.pl> - dostęp 13.03.2017 r.
- Styczyńska I (red.) Nowy Sącz, Przewodnik po zabytkach, Koło Przewodników Oddziału PTTK „BESKID” w Nowym Sączu, Nowy Sącz 1994 r.
- Zuziak Z (2008) O tożsamości urbanistyki, Wydawnictwo PK, s.108

**Recenzenci rozdziałów w monografiach z kolekcji ISBN 978-83-65677-93-8:**

dr hab. Damian Absalon, dr Jan Andrzejewski, prof. dr hab. Krzysztof Anusz, dr hab. inż. Piotr Arlet, dr hab. Katarzyna Bagan-Kurluta, dr hab. Maciej Barczewski, dr inż. Jacek Bartman, dr hab. inż. Marian Bartoszek, dr inż. Justyna Batkowska, dr inż. Piotr Bąska, dr hab. Teresa Bednarczyk, dr Jerzy Bednarski, dr Katarzyna Bergier, dr inż. Agnieszka Bielaszka, prof. dr hab. inż. January Bień, dr Barbara Bilewicz-Kuźnia, dr inż. Mariola Błaszczyk, dr Tomasz Błądek, prof. dr hab. Jacek Bleszyński, dr hab. Adam Bobryk, dr Michał Borodo, dr inż. Marta Borowska, dr inż. Tomasz Brynk, prof. dr hab. Jarosław Całka, dr Beata Całyniuk, dr hab. Witold Chabuz, dr hab. Piotr Chęłpiński, dr Dorota Chrobak-Chmiel, dr Agnieszka Chruścikowska, dr hab. Andrzej Ciążela, prof. dr hab. Jan Cielichowski, dr hab. inż. Adam Cwudziński, prof. dr hab. inż. Anna Cysewska-Sobusiak, dr Paweł Czarnecki, dr hab. Ewa Katarzyna Czech, dr inż. Małgorzata Czichy, dr inż. Klara Czyńska, dr Krzysztof Damaziak, dr hab. Paweł Daniel, dr hab. Anna Doliwa-Klepcka, dr Wioleta Drobik-Czwaro, prof. dr hab. Leszek Drozd, dr Renata Dudziak, prof. dr hab. inż. Włodzimierz Dudziński, dr inż. Krzysztof Durka, dr hab. Marzena Dyjakowska, dr Gabriela Dyrda, dr Magdalena Dziedzic, dr hab. Małgorzata Dzierżęcka-Gappa, dr inż. Małgorzata Dziecioł, prof. dr hab. inż. Marek Dziubiński, dr Marcin Dziwisz, prof. dr hab. Leonard Etel, dr hab. Beata Feledyn-Szewczyk, dr Wiesław Fidecki, dr hab. Marek Figura, dr hab. Paweł Filipiak, dr Piotr Filipiak, dr Jarosław Frączak, dr hab. Magdalena Gajęcka, dr inż. Mariusz Gamracki, prof. dr hab. Ryszard Gerlach, dr Artur Giełdoń, dr Wojciech Glac, prof. dr hab. Tomasz Głowiński, prof. dr hab. Agnieszka Gmitrowicz, dr hab. Sławomir Gonkowski, prof. dr hab. Józef Górniewicz, ks. prof. dr hab. Krzysztof Gózdź, dr Marcin Graż, dr hab. Joanna Hawlena, dr Iga Hołyńska-Iwan, dr Magdalena Jaciow, dr Magdalena Jankowska-Wajda, dr inż. Tomasz Jankowski, dr inż. Paweł Jelec, dr hab. Andrzej Junkuszew, dr Agata Kabała-Dzik, dr Alena Kacmarova, dr Marta Kaczmarek-Ryś, dr hab. Hanna Karakuła-Juchnowicz, dr inż. Robert Kasner, prof. dr hab. inż. Nina Kazhar, dr inż. Krzysztof Kazuń, dr inż. Agata Kiciak, dr Dominika Kidaj, prof. dr hab. Marek Klimek, dr Joanna Klonowska, dr hab. Zbigniew Kobus, dr hab. Beata Kolny, dr Przemysław Kołodziej, dr inż. Bogusław Kołodziejski, dr hab. Jerzy Kopiński, dr Agnieszka Korchut, dr Grzegorz Korcyl, dr Monika Kornacka, dr hab. inż. Marta Kosior-Kazberuk, dr inż. Łukasz Kotwica, dr hab. Małgorzata H. Kowalczyk, dr Kamil Kowalski, prof. dr hab. Wojciech Kowalski, dr hab. Katarzyna Kozłowicz, dr hab. Piotr Krakowiak, dr Marlena Krawczyk-Suszek, dr hab. Marta Krenz-Niedbała, ks. dr hab. Piotr Kroczek, dr inż. Karol Król, dr Celina Kruszniewska-Rajs, dr inż. Krzysztof Krzysztofowicz, dr Waldemar Kuczma, dr inż. Edyta Kudlek, dr Joanna Kula-Gradzik, dr hab. inż. Andrzej Kulig, dr inż. Tomasz Kulpa, dr Marcin Kunecki, dr hab. inż. Robert Kunkel, dr hab. Małgorzata Kwiecień, dr Marzanna Lament, prof. dr hab. Katarzyna Laskowska, dr inż. Magdalena Lech, dr inż. Justyna Libera, prof. dr hab. Tadeusz Linkner, prof. dr hab. Anna Lityńska, dr hab. Wiesław Lizak, dr inż. Aneta Lorek, dr hab. inż. Magdalena Janus, dr Tariq Mahmood, dr inż. Ewa Malczyk, dr hab. inż. Justyna Martyniuk-Pęczek, dr Sławomir Maślanka, dr hab. Jacek Matulewski, dr Artur Mazurek, dr Anna Michalska-Bańkowska, dr inż. Paweł Michalski, prof. dr hab. Jan Miciński, dr hab. ks. Bogusław Migut, dr hab. Krzysztof Mikołajczuk, dr Barbara Milewicz-Bednarska, prof. dr hab. inż. Piotr Miller, dr hab. Maria Mocarz-Kleindienst, dr Sylwia Mojsym-Korybska, dr Marta Mozgawa-Saj, dr inż. Adam Mroziński, dr hab. Dorota Narożna, dr hab. Oktawian Nawrot, prof. dr hab. Stanisław Sławomir Nicieja, dr Joanna Nieć, prof. dr hab. Mateusz Nieć, dr Jacek Niedźwiecki, dr hab. Jerzy Nita, dr Katarzyna Nowak, dr hab. Zbigniew Nowak, prof. dr hab. inż. Lucyna Nyka, dr hab. Ireneusz Ochmian, dr inż. Paweł Ogrodnik, dr hab. Dorota Olszewska-Słonina, dr hab. Krzysztof Oplustil, prof. dr hab. inż. Leszek Opyrchal, prof. dr hab. Lucjan Pajak, prof. dr hab. inż. Zbigniew Paszkowski, dr inż. Agnieszka Pawłowska, dr inż. Marek Piątek, dr inż. Paweł Pietrusiewicz, dr Karol Pilorz, dr hab. Monika Pitucha, dr hab. Magdalena Polak-Berecka, dr hab. Renata Polaniak, dr inż. Kornelia Polek-Dvraj, dr Piotr Pomorski, dr inż. Arkadiusz Popławski, dr Agnieszka Potyrańska, dr hab. Krzysztof Pudelko, dr Rafał Raczyński, dr hab. Zenon Rajfur, prof. dr hab. Konrad Rejdak, dr hab. Piotr Romańczyk, dr inż. Andrzej Roszkowski, dr hab. Lucyna Rotter, dr Monika Różańska-Boczuła, dr inż. Jarosław Rubacha, dr inż. Maciej Rumiński, dr inż. Bogdan Ruszczak, dr hab. Justyna Rybak, dr hab. Stanisław Rybicki, dr Liliana Rytel, dr inż. Martyna Rzelewska, dr inż. Beata Sadowska, prof. dr hab. Zygmunt Sadowski, dr Artur Sajnog, dr Rafał Sawicki, dr hab. inż. Gabriela Siawrys, dr hab. inż. Jarosław Sidun, dr Grzegorz Siebielec, dr hab. inż. Waldemar Skomudek, dr hab. Agnieszka Skowrońska, prof. dr hab. Wojciech Skóra, prof. dr hab. Elżbieta Skrzypek, dr inż. Grzegorz Sławiński, dr hab. Beata Smolik, dr Marta Sobańska, prof. dr hab. Wojciech Sońta, dr hab. inż. Michał Stosiak, dr hab. Maria Straś-Romanowska, dr hab. Alicja Sulek, dr hab. Lech Szczegół, dr inż. Mirosława Szewczyk, dr Sebastian Szklener, dr Agnieszka Szuklerek, dr Łukasz Szleszkowski, dr hab. Magdalena Szulc-Brzozowska, dr hab. Józef Szymański, dr Lidia Szymczak-Mazur, prof. dr hab. inż. Adam Maria Szymiski, dr inż. Małgorzata Śmist, dr hab. Janusz Świniarski, dr hab. Bożena Targońska-Stępnia, prof. dr hab. inż. Elżbieta Trocka-Leszczynska, prof. dr hab. Paweł Turzyński, dr inż. Lechosław Tuz, dr hab. Witold Tyborowski, dr inż. Ewa Ura-Bińczyk, dr inż. Krystyna Urbańska, dr inż. Urszula Warzyńska, dr hab. Adam Waśko, dr inż. Dariusz Wawrentowicz, dr hab. Adrian Wiater, dr hab. Jacek Wilczyński, dr Lidia Anna Wiśniewska, dr hab. Piotr Wiśniewski, dr inż. Agnieszka Witecka, dr Wojciech Witkowski, dr inż. Alicja Wodnicka, dr Krzysztof Kamil Wojtanowski, dr hab. Filip Wolański, dr Łukasz Wolko, dr hab. Karolina Wójcik, prof. dr hab. Maria Wróbel, dr inż. Joanna Wyczarska-Kokot, dr Adrian Zając, dr hab. Przemysław Zalewski, dr hab. Jerzy Zalewski, dr hab. Bożena Zawadzka, prof. dr hab. Anna Zdziennicka, prof. Piotr Ziółkowski, prof. dr hab. Dariusz Złotkowski, dr inż. Maciej Zwierzchowski

**W kolekcji „Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce” (ISBN 978-83-65677-93-8) ukazały się:**

1. Nauki przyrodnicze - Część I – Żywnienie i żywność  
(online: ISBN 978-83-65917-96-6; druk: ISBN 978-83-65917-97-3)
2. Nauki przyrodnicze - Część II (online: ISBN 978-83-65917-99-7; druk: ISBN 978-83-65917-98-0)
3. Nauki przyrodnicze - Część III (online: ISBN 978-83-66139-00-8; druk: ISBN 978-83-66139-01-5)
4. Nauki przyrodnicze - Część IV (online: ISBN 978-83-66139-03-9; druk: ISBN 978-83-66139-02-2)
5. Nauki przyrodnicze - Część V (online: ISBN 978-83-66139-04-6; druk: ISBN 978-83-66139-05-3)
6. Nauki przyrodnicze - Część VI – Ochrona Środowiska  
(online: ISBN 978-83-66139-07-7; druk: ISBN 978-83-66139-06-0)
7. Nauki medyczne i nauki o zdrowiu - Część I (online: ISBN 978-83-65917-92-8; druk: ISBN 978-83-65917-93-5)
8. Nauki medyczne i nauki o zdrowiu - Część II (online: ISBN 978-83-65917-95-9; druk: ISBN 978-83-65917-94-2)
9. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część I – Budownictwo i architektura  
(online: ISBN 978-83-66139-08-4; druk: ISBN 978-83-66139-09-1)
10. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część II (online: ISBN 978-83-66139-11-4; druk: ISBN 978-83-66139-10-7)
11. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część III (online: ISBN 978-83-66139-12-1; druk: ISBN 978-83-66139-13-8)
12. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część IV (online: ISBN 978-83-66139-15-2; druk: ISBN 978-83-66139-14-5)
13. Nauki techniczne i inżynieryjne - Część V (online: ISBN 978-83-66139-16-9; druk: ISBN 978-83-66139-17-6)
14. Nauki humanistyczne i społeczne - Część I (online: ISBN 978-83-65917-83-6; druk: ISBN 978-83-65917-82-9)
15. Nauki humanistyczne i społeczne - Część II – Ekonomia, działalność gospodarcza i bankowość  
(online: ISBN 978-83-65917-84-3; druk: ISBN 978-83-65917-85-0)
16. Nauki humanistyczne i społeczne - Część III (online: ISBN 978-83-65917-86-7; druk: ISBN 978-83-65917-87-4)
17. Nauki humanistyczne i społeczne - Część IV – Pedagogika, edukacja, rodzina  
(online: ISBN 978-83-65917-89-8; druk: ISBN 978-83-65917-88-1)
18. Nauki humanistyczne i społeczne - Część V – Prawo i administracja  
(online: ISBN 978-83-65917-90-4; druk: ISBN 978-83-65917-91-1)