

HANNA FAŁTYNOWICZ

ROZPRAWA DOKTORSKA PT.: „SEPARACJA BIOSURFAKTANTÓW NA WĘGLACH AKTYWNYCH”

STRESZCZENIE

Biosurfaktanty są obiecującą grupą związków powierzchniowo czynnych o licznych zaletach w porównaniu do surfaktantów syntetycznych. Ze względu na biodegradowalność są bardziej przyjazne dla środowiska, a ze względu na niższą toksyczność – również dla użytkownika produktu, w którego składzie występują. Jednak tylko nieliczne z nich są dostępne komercyjnie i produkowane masowo. Surfaktyna jest jednym z biosurfaktantów o największej aktywności powierzchniowej i interesujących właściwościach biologicznych. Jednak komercjalizacja jej produkcji jest ograniczona przez niską wydajność biosyntezy oraz wysokie koszty obróbki poprodukcyjnej. Aby przewyciężyć te ograniczenia optymalizowany jest sam proces produkcji, jak również poszukiwane są tańsze i bardziej efektywne metody jej separacji z podłoża hodowlanego.

W przedstawionej pracy zaproponowano nową metodę separacji łączącą adsorpcję na węglu aktywnym z desorpcją za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym z dodatkiem etanolu. Węgiel aktywny jest tanim adsorbentem powszechnie stosowanym do oczyszczania wody i powietrza z różnorodnych związków organicznych i nieorganicznych. Z kolei ekstrakcja ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym umożliwia znaczne ograniczenie zużycia rozpuszczalników organicznych w stosunku do tradycyjnej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, a ponadto, dzięki zastosowaniu niskich temperatur umożliwia odzysk związków wrażliwych na temperaturę.

Zbadano wpływ właściwości komercyjnych węgli aktywnych na efektywność adsorpcji surfaktyny z roztworu wodnego w warunkach statycznych. Węgłe aktywne zostały scharakteryzowane za pomocą analizy SEM-EDS, analizy technicznej i badań sorpcyjnych, na podstawie których określono parametry ich struktury porowatej. Wyznaczono również pH ich wodnej zawiesiny. Stwierdzono, że kluczowy dla wydajności adsorpcji surfaktyny jest jak największy udział mezoporów w całkowitej objętości porów sorbentu oraz aby pH wodnej zawiesiny materiału węglowego mieściło się w przedziale 6,5-8. Zaobserwowano, że na węglach aktywnych o pH powyżej 8 następuje hydroliza wiązania laktonowego w cząsteczce surfaktyny, co prowadzi do otwarcia pierścienia depsyptydowego i powstania liniowych analogów surfaktyny. Miejsce hydrolizy oraz struktura nowo powstałych analogów została potwierdzona za pomocą analiz UHPLC/MS/MS.

Na podstawie stwierdzonych zależności spreparowano węgle aktywne o większym udziale mezoporów (32-57% wobec 8-29% w węglach komercyjnych) i pH wodnej zawiesiny bliskim obojętnego. Aktywacja chemiczna kwasem ortofosforowym peletu ze zrębków drzew iglastych zaowocowała otrzymaniem węgli aktywnych, na których adsorpcja surfaktyny przebiegała efektywniej niż na testowanych wcześniej sorbentach komercyjnych. Maksymalna pojemność sorpcyjna względem surfaktyny wynosiła 124 mg/g, wobec 30 mg/g, które zostały zaadsorbowane w stanie równowagi na komercyjnym węglu aktywnym WAZ, a

także wobec 28 mg/g, które osiągnięto w czasie prowadzonych wcześniej badań nad adsorpcją surfaktyny na węglach aktywnych.

Określono również w jaki sposób warunki aktywacji kwasem ortofosforowym wpływają na właściwości węgla aktywnych, a w konsekwencji również na efektywność adsorpcji na nich surfaktyny. Określono wpływ temperatury aktywacji w zakresie 400-700°C oraz stosunku aktywatora do surowca (2:1 i 1,5:1). Przykładem zależności, które stwierdzono jest wzrost zawartości substancji mineralnej i fosforu w otrzymanych węglach aktywnych, wraz ze wzrostem temperatury aktywacji. Z kolei zawartość części lotnych i tlenu była najniższa w sorbentach aktywowanych w temperaturze 550°C, a w tych otrzymanych zarówno w niższej, jak i w wyższej temperaturze była znacząco wyższa. Nie zaobserwowano jednak wpływu parametrów struktury chemicznej węgla aktywnych na efektywność adsorpcji surfaktyny. Wydajność adsorpcji zależy jedynie od parametrów struktury porowatej - rośnie wraz ze wzrostem udziału mezoporów o szerokości 5-50 nm oraz wraz ze spadkiem łącznego udziału mikroporów i mezoporów o szerokości 2-3 nm w całkowitej objętości porów.

Ustalono optymalne parametry desorpcji surfaktyny zaadsorbowanej na węglach aktywnych za pomocą ditlenku węgla w stanie nadkrytycznym (sc-CO₂) w układzie przepływowym. Konieczny okazał się dodatek polarnego współrozpuszczalnika do sc-CO₂. Niepolarny charakter ditlenku węgla powodował, że odzysk polarnej cząsteczki surfaktyny był bliski zeru. Jako optymalne warunki desorpcji ustalono temperaturę wynoszącą 40°C, ciśnienie 100 bar oraz dodatek etanolu jako współrozpuszczalnika, w ilości 15%. Wydajność desorpcji w optymalnych warunkach była niska i po 40 minutach trwania procesu wynosiła jedynie 30%. Było to prawdopodobnie spowodowane dużymi ograniczeniami w transporcie masy wewnątrz porów mikroporowatego sorbentu użytego podczas badań. Ze względu na ilość węgla aktywnego wymaganą do przeprowadzenia optymalizacji procesu desorpcji zdecydowano się na zastosowanie komercyjnego sorbentu Novicarbon, zamiast mezoporowatego węgla aktywnego spreparowanego w warunkach laboratoryjnych.

Metodę ekstrakcji sc-CO₂ zastosowano z większym sukcesem do wydzielenia surfaktyny ze stałego podłoża hodowlanego, którym była śruta rzepakowa. Maksymalna wydajność ekstrakcji wynosiła 91%. Jako optymalne parametry procesu ustalono temperaturę 60°C, ciśnienie 100 bar, 15% dodatek etanolu do sc-CO₂ oraz natężenie przepływu płynu nadkrytycznego wynoszące 8 ml/min.

Stężenie surfaktyny na każdym etapie wszystkich procesów analizowano za pomocą HPLC/UV. Dzięki temu możliwe było określenie wzajemnego stosunku pięciu głównych analogów surfaktyny o długości łańcucha alkilowego C₁₂-C₁₅ w roztworach po adsorpcji, hydrolizie oraz ekstrakcji sc-CO₂. Jako efekt wszystkich tych procesów zmienia się wzajemny stosunek poszczególnych analogów w porównaniu do surfaktyny użytej do badań.

W efekcie prowadzonych badań udało się poznać zależności występujące w układzie węgiel aktywny-surfaktyna-woda, węgiel aktywny-surfaktyna-sc-CO₂ oraz śruta rzepakowa-surfaktyna-sc-CO₂. Dzięki temu możliwa była optymalizacja procesów separacji surfaktyny z podłoża hodowlanego z wykorzystaniem adsorpcji na węglu aktywnym oraz ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym.

Jak powiedział Feynman: „Gdy naukowiec nie zna odpowiedzi na nurtujące go pytanie, po prostu nie wie. Gdy ma przecucie jaki będzie wynik, czuje niepewność. Nawet gdy jest już prawie pewien, zawsze ma jakieś wątpliwości”¹. Wątpliwości pozostały w kwestii wielu zagadnień poruszanych w tej pracy, co pozostawia szerokie pole do kontynuacji badań w zakresie metody separacji surfaktyny z podłoży hodowlanych.

¹ Richard P. Feynman, Wartość nauki, w: A co ciebie obchodzi, co myślą inni? Dalsze przypadki ciekawego człowieka, Wydawnictwo Znak, Kraków, 2008, s. 192.