

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów
Polimerowych i Węglowych

mgr inż. Krzysztof Jan Legawiec

**Nanostruktury celulozy jako
modyfikatory właściwości granic
międyfazowych w układach
dyspersyjnych zawierających drobne
cząstki ciała stałego**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Praca została wykonana pod opieką
dr hab. inż. Izabeli Polowczyk, prof. uczelni
oraz
dr. inż. Mateusza Kruszelnickiego

Wrocław, 2024

Spis treści

Streszczenie.....	7
Abstract.....	9
Wprowadzenie.....	11
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	13
1. Istota i znaczenie procesów agregacyjnych drobnych cząstek ciała stałego we współczesnym przemyśle.....	13
1.1 Flotacja w przetwórstwie minerałów.....	13
1.2 Problem obecności drobnych cząstek ciał w systemach procesowych.....	15
1.3 Rozwiązania technologiczne w zakresie separacji drobnych cząstek.....	16
1.4 Flok-flotacja jako próba rozwiązania problemu drobnych cząstek w systemach procesowych.....	18
2. Kierunki poszukiwania alternatyw dla konwencjonalnych odczynników agregacyjnych – miejsce nanostruktur.....	21
2.1 Ogólna charakterystyka nanomateriałów zastosowanych w badaniach procesu flotacji.....	22
2.2 Charakterystyka nanostruktur.....	23
2.2.1 Nanocząstki o rdzeniu polistyrenowym.....	23
2.2.2 Nanostruktury o rdzeniu z celulozy i innych biopolimerów.....	27
2.2.3 Nanocząstki o rdzeniu nieorganicznym.....	31
3. Strategie modyfikacji powierzchniowej włókien celulozy.....	33
3.1 Pochodzenie i cechy strukturalne celulozy.....	33
3.2 Nomenklatura nanomateriałów celulozowych.....	34
3.3 Metody modyfikacji powierzchni (nano)celulozy.....	36
3.4 Utleniająco-redukcyjna obróbka chemiczna (nano)celulozy w kierunku otrzymania materiałów o charakterze amfifilowym.....	39
3.4.1 Obróbka utleniająca z nadjodanem sodu.....	39
3.4.2 Aminowanie redukcyjne celulozy 2,3-dialdehydowej.....	44
4. Podstawy fenomenologiczne procesów agregacyjnych i termodynamiki układów dyspersyjnych.....	47
4.1 Zwilżanie powierzchni.....	47
4.2 Energia powierzchniowa ciała stałego.....	48
4.3 Oddziaływania między cząstkami w układach koloidalnych.....	49
II. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	53
III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	55
5. Materiały i metody.....	55
5.1 Surowiec celulozowy.....	55
5.1.1 Przygotowanie zawiesiny wstępnej włókien do syntezy.....	55
5.1.2 Określenie rozkładu wielkości włókien.....	55
5.1.3 Synteza celulozy 2,3-dialdehydowej.....	57
5.1.4 Sposób syntezy celulozy 2,3-dialdehydowej.....	61

5.1.5	Oznaczanie zawartości aldehydów metodą miareczkowania potencjometrycznego	62
5.1.6	Wydajność reakcji.....	64
5.1.7	Tworzenie modelu reakcji przy użyciu metodologii powierzchni odpowiedzi i jego diagnostyka	65
5.2	Redukcyjne aminowanie celulozy 2,3-dialdehydowej.....	65
5.2.1	Określanie stopnia podstawienia aminami alifatycznymi	65
5.3	Charakterystyka materiałów nanocelulozowych.....	66
5.3.1	Otrzymywanie nanostruktur.....	66
5.3.2	Określanie wielkości nanokryształów celulozy	67
5.3.3	Spektroskopia odbicia rozproszonego w zakresie środkowej podczerwieni.....	68
5.3.4	Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego.....	68
5.3.5	Rentgenowska dyfraktometria proszkowa materiałów celulozowych	68
5.3.6	Badanie potencjału elektrokinetycznego nanostruktur aminowanych	69
5.4	Surowce mineralne.....	69
5.4.1	Otrzymywanie drobnych cząstek mineralnych i frakcjonowanie	70
5.4.2	Pomiar rozkładu wielkości cząstek mineralnych	70
5.4.3	Wyznaczanie gęstości	71
5.4.4	Określanie powierzchni właściwej.....	72
5.4.5	Analiza składu minerałów.....	72
5.4.6	Rentgenowska dyfraktometria proszkowa cząstek mineralnych	73
5.4.7	Badanie potencjału elektrokinetycznego (dzeta) cząstek mineralnych.....	73
5.5	Badanie właściwości międzyfazowych.....	74
5.5.1	Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa	74
5.6	Badanie agregacji w układzie dwufazowym (ciecz-ciało stałe).....	75
5.6.1	Flokulacja.....	75
5.6.2	Badania techniką statycznego wielokrotnego rozpraszania światła.....	76
5.6.3	Charakterystyka agregatów.....	77
5.6.4	Obliczenia energii oddziaływań (XDLVO)	78
5.7	Badanie procesu flotacji	78
5.7.1	Napięcie powierzchniowe dyspersji nanostruktur celulozy	78
5.7.2	Pienienie dyspersji nanostruktur celulozy.....	78
5.7.3	Badanie odpowiedzi flotacyjnej.....	79
5.7.4	Hydrofobowość agregatów	81
6.	Wyniki badań i dyskusja.....	82
6.1	Otrzymywanie i charakterystyka aminowanych nanostruktur celulozy.....	82
6.1.1	Regioselektywne utlenianie celulozy	83
6.1.2	Redukcyjne aminowanie	94
6.1.3	Otrzymywanie i charakterystyka nanostruktur	96
6.1.4	Wpływ funkcjonalizacji aminami alifatycznymi na stan elektryczny powierzchni	98
6.1.5	Właściwości powierzchniowe aminowanych nanostruktur celulozy	100

6.2	Właściwości powierzchniowe cząstek mineralnych	103
6.2.1	Potencjał dzeta	103
6.2.2	Swobodna energia powierzchniowa minerałów	105
6.3	Procesy agregacyjne w układzie dwufazowym (ciecz-ciało stałe)	107
6.3.1	Definiowanie kinetyki sedymentacji	107
6.3.2	Kinetyka sedymentacji cząstek w obecności aminowanych nanostruktur celulozy	109
6.3.3	Efektywność usunięcia drobnych cząstek z zawiesin mineralnych	113
6.3.4	Wpływ obecności nanostruktur na wielkość powstających agregatów	117
6.3.5	Natura i mechanizm oddziaływań cząstek mineralnych z nanostrukturami celulozy.....	123
6.4	Badanie procesów agregacyjnych w układzie trójfazowym gaz-ciecz-ciało stałe.....	129
6.4.1	Wpływ aminowanych nanostruktur celulozy na właściwości granicy fazowej ciecz-gaz....	130
6.4.2	Badanie odpowiedzi flotacyjnej.....	132
6.4.3	Analiza kąta pokrycia pęcherzyka	137
6.4.4	Kąt zwilżania	139
7.	Podsumowanie i perspektywy	141
8.	Literatura	145
9.	Charakterystyka dorobku naukowego	160

Streszczenie

Istotną grupę przemysłowych procesów przetwórczych stanowią te, których celem jest separacja cząstek ciała stałego rozproszonych w cieczy. Jako przykład można wskazać tu koagulację, flokulację oraz flotację – kluczowe elementy systemów procesowych wzbogacania rud metali, czy też oczyszczania wody. Sterowanie takimi procesami odbywa się poprzez modyfikację właściwości fizykochemii granic fazowych przy wykorzystaniu różnorodnych substancji chemicznych.

Pomimo nieustannego rozwoju wiedzy na tematy mechanizmów i metod prowadzenia wspomnianych procesów, na przestrzeni lat ujawniły się nowe i bardziej złożone problemy związane bezpośrednio z ich wydajnością. Jednym z tych problemów jest powstawanie na różnych etapach procesów przetwórczych drobnych cząstek ciała stałego, których separacja jest znacznie utrudniona z powodu ich niewielkich rozmiarów. Jest to istotne wyzwanie badawcze, bowiem tylko cząstki o określonym zakresie rozmiarów mogą zostać poddane procesom separacji, w tym w szczególności flotacji. Jednym ze znanych rozwiązań tego problemu jest agregacja cząstek z wykorzystaniem procesu flokulacji, co konwencjonalnie realizowane jest przy użyciu flokulantów jonowych. Substancje te są najczęściej pochodzenia syntetycznego, przez co nie ulegają tak łatwo procesom biodegradacji oraz mogą być szkodliwe dla organizmów żywych. Dlatego w niniejszej pracy postanowiono stworzyć i przebadать nowe odczynniki zdolne do agregacji drobnych cząstek ciała stałego, lecz oparte o najpowszechniej występujący biopolimer – celulozę.

Praca składa się z dwóch części. W części pierwszej dokonano oceny istniejącego stanu wiedzy w sposób umożliwiający krytyczną ocenę rozwiązań przyjętych w części badawczej. Omówiono zagadnienia związane z prowadzeniem procesów agregacyjnych w warunkach przemysłowych, a także kierunki poszukiwań zrównoważonych alternatyw dla obecnie stosowanych odczynników chemicznych. Następnie przedstawiono opis metod modyfikacji chemicznej włókien celulozy. W kolejnych rozdziałach scharakteryzowano naturę procesów agregacyjnych, a także omówiono podstawowe zagadnienia związane z termodynamiką układów dyspersyjnych.

Część badawcza rozpoczyna się od omówienia celów rozprawy doktorskiej które koncentrują się wokół hipotez głoszących, że aminowane nanostruktury celulozy (ANC) zwiększają stopień usunięcia drobnych cząstek mineralnych z zawiesin oraz że mogą one korzystnie wpływać na stan granic fazowych w układzie gaz-ciało-stałe ciecz w ten sposób, że zwiększają one efektywność flotacji.

Pierwszy z rozdziałów badawczych dotyczy opracowania metody umożliwiającej otrzymywanie ANC o różnej hydrofobowości i stopniu podstawienia aminą alifatyczną (DS). Funkcjonalizację celulozy prowadzono w dwuetapowej reakcji. Etap pierwszy polegał na regioselektywnym utlenianiu do celulozy 2,3-dialdehydowej przy użyciu nadjodanu sodu. Aby kontrolować zawartość aldehydów stworzono matematyczny model reakcji w oparciu o centralny plan kompozycyjny. Zmiennymi procesowymi była temperatura, stosunek molowy nadjodanu sodu do celulozy oraz czas. W ten sposób odnaleziono parametry reakcji, które pozwalają uzyskiwać DAC o zawartości aldehydów wynoszącej 1,5; 3,0 i 4,5 mmol·g⁻¹. Drugi etap obejmował redukcję grup aldehydowych do odpowiednich amin o różnej długości łańcucha alifatycznego (etylo-, butylo- i heksyloaminy) w obecności 2-pikolino boranu. Tak

zmodyfikowane materiały dezintegrowano do rozmiarów nanometrycznych przy użyciu homogenizatora wysokociśnieniowego i scharakteryzowano technikami DLS, STEM/TEM, XRD, ^1H NMR, FTIR, ELS oraz przeprowadzono analizę elementarną dla dokładnej estymacji DS. Aby dowieść zdolności do modyfikacji granic międzyfazowych zbadano nie tylko kąt zwilżania wodą filmów utworzonych z ANC, ale także określono swobodną energię powierzchniową metodą van Ossa. Efektem tych badań było opracowanie metody umożliwiającej uzyskiwanie ANC o kontrolowanej hydrofobowości w zakresie kąta zwilżania wodą od około 50° do 100° , średnio co $6,6^\circ$ i o różnym potencjale elektrokinetycznym powierzchni, zależnym od DS.

W rozdziale drugim szczegółowo przebadano wpływ otrzymanych ANC na procesy agregacyjne w układzie dwufazowym ciecz-ciało stałe. Do badań tych użyto drobnych cząstek kwarcu oraz pirytu. Szczegółowo analizowano wpływ stężenia nanostruktur, DS, rodzaj podstawionej aminy oraz pH środowiska na efektywność zachodzącej flokulacji. Badania te przeprowadzono techniką SMLS, zaś morfologię otrzymanych flokuł obserwowano przy użyciu mikroskopu optycznego. Stopień usunięcia drobnych cząstek z roztworów oceniano na podstawie analizy wielkości transmitancji. Dyskusję dotyczącą mechanizmu procesu oparto o obliczenia na podstawie rozszerzonej teorii DLVO oraz pomiary potencjału elektrokinetycznego. W efekcie stwierdzono, że krytycznym czynnikiem determinującym efektywność adsorpcji ANC na powierzchni minerałów jest pH układu, co miało związek nie tylko z potencjałem powierzchni cząstek, ale także z zachowaniem grupy aminowej obecnej w strukturze ANC. W wyniku tych badań wykazano również, że wraz ze wzrostem DS wzmacniane są oddziaływania przyciągające pomiędzy cząstkami, co w optymalnie dobranym stężeniu wpływa na skuteczną flokulację zawiesin.

Ostatni etap prac dotyczył wpływu ANC na odpowiedź flotacyjną wytypowanych układów. W pierwszym etapie zbadano pianotwórczość roztworów ANC udowadniając, że nanomateriały te nie pełnią w układach funkcji speniaczy. Badania przeprowadzone w mikroflotowniku Hallimonda wykazały, że uzysk drobnych cząstek kwarcu można zwiększyć z około 15% do 60% stosując ANC o wysokim DS przy dawce 1 mg na gram minerału. W przypadku pirytu osiągnięto wzrost uzysku z 10 do 80% również po zastosowaniu nanostruktur o wysokim DS, lecz w wyższej dawce, wynoszącej 10 mg na gram minerału. Badania dotyczące efektywności tworzenia agregatu ciała stałego z pęcherzykiem powietrza przeprowadzono określając stopień pokrycia pęcherzyka. Najwyższe wartości tego parametru, wynoszące około 110° odnotowano w układach, w których obecne były nanostruktury celulozy 2,3-dibutyloaminowanej o najwyższym DS. Uzyskane wartości kąta pokrycia były proporcjonalne do uzysku flotacyjnego. Podobne tendencje obserwowano badając kąt zwilżania wodą pastylek odpowiednio kondycjonowanej nadawy flotacyjnej.

Otrzymane wyniki badań pozwalają na uzyskanie nowego obrazu wpływu ANC na granice fazowe oraz pozwalają uporządkować obecną, szczerą, wiedzę na temat mechanizmu procesów na nich zachodzących. Pozwalają zauważyć, że ANC mogą znaleźć swoje miejsce jako odczynniki agregacyjne w procesach takich jak flokulacja oraz flotacja, w układach zawierających siarczki metali, co nie było przedmiotem żadnych z opisanych dotychczas w literaturze badań.

Abstract

An important group of industrial processing operations consists of those aimed at the separation of solid particles dispersed in a liquid. Examples include coagulation, flocculation, and flotation – key elements of process systems for ore beneficiation and water purification. Control of such processes is achieved by modifying the physicochemical properties of phase boundaries using various chemical substances.

Despite the continuous advancement of knowledge regarding the mechanisms and methods of conducting these processes, new and more complex problems directly related to their efficiency have emerged over the years. One of these problems is the formation of fine solid particles at various stages of processing, whose separation is significantly hindered due to their small sizes. This presents a significant research challenge because only particles within a specific size range can undergo separation processes, particularly flotation. One known solution to this problem is the aggregation of particles using the flocculation process, which is conventionally carried out using ionic flocculants. These substances are most often synthetic in origin, making them resistant to biodegradation and potentially harmful to living organisms. Therefore, in this dissertation, it was decided to design and investigate new reagents capable of aggregating fine solid particles based on the most common biopolymer – cellulose.

The dissertation consists of two parts. In the first part, an evaluation of the existing state of knowledge was conducted in a manner that allows for a critical assessment of the solutions adopted in the research section. Topics related to conducting aggregation processes under industrial conditions were discussed, as well as directions for searching for sustainable alternatives to currently used chemical reagents. Subsequently, a description of methods for the chemical modification of cellulose fibres was presented. In the following chapters, the nature of aggregation processes was characterized, and basic issues related to the thermodynamics of dispersive systems were discussed.

The research part begins with a discussion of the doctoral dissertation objectives, which focus on hypotheses stating that aminated cellulose nanostructures (ANC) increase the removal rate of fine mineral particles from suspensions and that they can positively affect the state of phase boundaries in the gas-solid-liquid system by increasing flotation efficiency.

The first research chapter concerns the development of a method enabling the production of ANC with varying hydrophobicity and degrees of substitution with n-alkyl amines (DS). Cellulose functionalization was carried out in a two-step reaction. The first step involved the regioselective oxidation of cellulose to 2,3-dialdehyde cellulose using sodium periodate. To control the aldehyde content, a mathematical reaction model was created based on a central composite design. The process variables were temperature, the molar ratio of sodium periodate to cellulose, and time. This approach identified reaction parameters that allow obtaining DAC with aldehyde contents of 1.5; 3.0; and 4.5 mmol·g⁻¹. The second step involved the reduction of aldehyde groups to corresponding amines of varying aliphatic chain lengths (ethyl-, butyl-, and hexylamines) in the presence of 2-picoline borane. The modified materials were disintegrated to nanometric sizes using a high-pressure homogenizer and characterized using DLS, STEM/TEM, XRD, ¹H NMR, FTIR, ELS techniques, and elemental analysis for accurate DS estimation. To demonstrate the ability to modify phase boundaries, not only the water contact angle of films formed from ANC was examined, but also the surface free energy was determined using the van Oss method. The result of these studies was the development of

a method enabling the production of ANC with controlled hydrophobicity, ranging from approximately 50° to 100° in water contact angle, in increments of about 6.6°, and with varying surface electrokinetic potential, depending on DS.

In the second chapter, the impact of the obtained ANC on aggregation processes in a two-phase liquid-solid system was thoroughly investigated. Quartz and pyrite fine particles were used in these studies. The influence of nanostructure concentration, DS, type of substituted amine, and pH of the system on flocculation efficiency was analyzed in detail. These studies were conducted using the SMLS technique, and the morphology of the resulting flocs was observed using an optical microscope. The degree of fine particle removal from solutions was assessed based on transmittance size analysis. The discussion regarding the process mechanism was based on calculations using the extended DLVO theory and electrokinetic potential measurements. As a result, it was determined that the critical factor determining the efficiency of ANC adsorption on mineral surfaces is the system pH, which is related not only to the surface potential of the particles but also to the behaviour of the amine group present in the ANC structure. These studies also showed that as DS increases, attractive interactions between particles are strengthened, which, at an optimally selected concentration, leads to effective suspension flocculation.

The final stage of the dissertation concerned the influence of ANC on the flotation response of selected systems. In the first phase, the foam-forming properties of ANC solutions were examined, proving that these nanomaterials do not act as frothers in the systems. Studies conducted in a Hallimond flotation cell showed that the yield of fine quartz particles could be increased from about 15% to 60% using ANC with high DS at a dosage of 1 mg per gram of mineral. In the case of pyrite, the yield increased from 10% to 80% also after applying nanostructures with high DS, but at a higher dosage of 10 mg per gram of mineral. Studies on the efficiency of forming a solid aggregate with an air bubble were carried out by determining the degree of bubble coverage. The highest values of this parameter, approximately 110°, were recorded in systems containing 2,3-dibutylaminated cellulose nanostructures with the highest DS. The obtained contact angle values were proportional to the flotation yield. Similar trends were observed when examining the water contact angle of flocculant-conditioned pellets.

The obtained research results allow for the development of a new understanding of the impact of ANC on phase boundaries and help organize the current, albeit fragmented, knowledge about the mechanisms of the processes occurring on them. They indicate that ANC can find their place as aggregation reagents.

Wprowadzenie

Procesy agregacyjne odgrywają kluczową rolę w wielu procesach przemysłowych, umożliwiając separację cząstek stałych od cieczy. Przykładami takich procesów są koagulacja, flokulacja oraz flotacja. Są one nieodłącznym elementem spotykanym w systemach procesowych wzbogacania rud metali, czy oczyszczania wody. Dzięki nim możliwe jest efektywne i racjonalne ekonomicznie oddzielenie pożądaných składników od zanieczyszczeń.

W ostatnich dekadach, na skutek postępu naukowo-technologicznego, rozwoju gospodarczego i społecznego oraz eskalacji wymogów legislacyjnych dotyczących wpływu przemysłu na środowisko, nastąpiły znaczące zmiany ukierunkowane na dywersyfikację źródeł substancji chemicznych niezbędnych do realizacji operacji jednostkowych i procesów. W zakresie gospodarki surowcowej, rosnące zapotrzebowanie na metale prowadzi do konieczności eksploatacji coraz uboższych złóż o wysokim stopniu rozproszenia mineralizacji, co wymusza drobniejsze mielenie rud w celu uwolnienia pożądaných minerałów. W efekcie powstają zawiesiny wodne o wysokiej stabilności, zawierające drobne cząstki ciała stałego. Z drugiej strony separacja przez flotację staje się utrudniona, bowiem proces ten zachodzi jedynie dla cząstek o określonych rozmiarach, a drobne cząstki ciała stałego charakteryzują się niskim prawdopodobieństwem kolizji z pęcherzykiem gazu, a co za tym idzie niskim prawdopodobieństwem utworzenia agregatu flotacyjnego.

Problem ten znany jest od dziesięcioleci i nie został dotychczas rozwiązany. Zgodnie z istniejącym stanem wiedzy, aby zintensyfikować flotację drobnych cząstek ciała stałego należy albo zwiększyć pozorną średnicę hydrodynamiczną (poprzez zastosowanie syntetycznych flokulantów jonowych, które skutecznie agregują drobne cząstki), albo zmniejszyć rozmiar pęcherzyków gazu. Jednocześnie do realizacji procesów agregacyjnych niezbędne jest zastosowanie innych substancji chemicznych, których zadaniem jest modyfikacja właściwości granic fazowych (na przykład surfaktantów).

Stosowanie na szeroką skalę polimerów i związków powierzchniowo czynnych nie jest obojętne dla środowiska. Ze względu na trudną biodegradowalność i potencjalną szkodliwość dla organizmów żywych wciąż istnieje wyraźna potrzeba poszukiwania zrównoważonych alternatyw. W ostatnich latach coraz większą uwagę poświęca się biomateriałom, w szczególności celulozie – najpowszechniej występującemu biopolimerowi na Ziemi. Przetwórstwo biomasy celulozowej stanowi obiecujący kierunek badań w kierunku wytworzenia i projektowania nowych, przyjaznych dla środowiska odczynników chemicznych. Liczne dostępne badania wskazują, że biodegradowalne nanostruktury celulozy, dzięki swoim

unikalnym właściwościom, a także odpowiedniej funkcjonalizacji powierzchni mogą być efektywnie wykorzystane do flokulacji cząstek. Kilka doniesień mówi zaś o możliwości ich zastosowania jako kolektory flotacyjne.

Z połączenia powyższych zagadnień wyłania się tematyka niniejszej rozprawy doktorskiej, która oparta jest na następujących hipotezach badawczych:

H1: Aminowane nanostruktury celulozy zwiększają stopień usunięcia drobnych cząstek mineralnych z zawiesin

oraz

H2: Aminowane nanostruktury celulozy mogą skutecznie modyfikować stan granic fazowych w układzie faz gaz – ciało stałe – ciecz, zwiększając efektywność flotacji drobnych cząstek ciała stałego.

Zasadniczym celem niniejszej rozprawy jest opracowanie sposobu wytwarzania i zbadanie wpływu aminowanych nanostruktur celulozy o kontrolowanej hydrofobowości i stopniu podstawienia aminami alifatycznymi na procesy flokulacji i flotacji drobnych cząstek minerału tlenkowego (kwarcu) oraz siarczkowego (pirytu).

Zaprezentowane i przedyskutowane wyniki prac eksperymentalnych, poparte rozważaniami teoretycznymi dostarczają nowych informacji na temat możliwości modyfikacji właściwości granic fazowych przez zrównoważone, aminowane nanostruktury celulozy. W ten sposób oryginalnie rozwiązano problem badawczy otwierając perspektywy dla dalszych prac rozwojowych w obrębie poruszanych zagadnień, a także poszukiwania nowych układów i procesów, do których jako modyfikatory powierzchni można użyć nanostruktur o rdzeniu biopolimerowym.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Istota i znaczenie procesów agregacyjnych drobnych cząstek ciała stałego we współczesnym przemyśle

1.1 Flotacja w przetwórstwie minerałów

Flotacja znajduje zastosowanie w oczyszczaniu ścieków, usuwaniu farby drukarskiej, czy recyklingu tworzyw sztucznych. Najczęściej jednak występuje ona w mineralurgicznych systemach procesowych w których wzbogaca się minerały i ich rudy (Prakash i in., 2018). Ma ona zatem ogromne znaczenie gospodarcze.

Ten proces separacji cząstek ciała stałego przebiega w trójfazowym układzie gaz-ciecz-ciało stałe i polega na wytworzeniu zawiesiny cząstek do której następnie podaje się zdyspergowane pęcherzyki gazu. Jeśli powierzchnia cząstki charakteryzuje się dostateczną hydrofobowością, to wówczas w wyniku jej kolizji z pęcherzykiem dochodzi do powstania agregatu flotacyjnego. Tak utworzony agregat, na skutek działania wyporu hydrostatycznego, unoszony jest ku powierzchni zbiornika, w którym realizowany jest proces. Zwykle skład roztworu flotacyjnego jest modyfikowany substancjami chemicznymi, przez co wyflotowane agregaty tworzą warstwę piany. Piana zaś usuwana jest za pomocą zgarniaczy mechanicznych lub przepływa przez rynny przelewowe korony zbiornika po czym, po jej odwodnieniu, uzyskiwany jest produkt, zwany koncentratem flotacyjnym. Cząstki, cechujące się dobrą zwilżalnością powierzchni, które nie uległy flotacji nazywane są z reguły odpadem flotacyjnym lub pozostałością flotacyjną (Fuerstenau i in., 2007).

Proces utworzenia agregatu flotacyjnego przebiega wieloetapowo. Rozważając mechanizm przyjęło się, rozpatrywać trzy następujące po sobie etapy. Pierwszy z nich to zderzenie pęcherzyka gazu z cząstką ciała stałego, drugi to samo przyłączenie cząstki do pęcherzyka, natomiast trzeci to odzepienie cząstki ciała stałego od pęcherzyka gazu (Nguyen i Schulze, 2003).

Aby doszło do skutecznego utworzenia agregatu ciała stałego z pęcherzykiem gazu konieczne jest zbliżenie się tych dwóch bytów na odległość, przy której zadziałają pomiędzy nimi siły przyciągające. W takiej sytuacji, cienki film cieczy utworzony między tymi obiektami zaczyna wyciekać i staje się coraz cieńszy. Zjawisko to postępuje aż do momentu, w którym film ten osiąga krytyczną grubość, przy której następuje jego zerwanie i utworzenie powierzchni kontaktu pęcherzyk-cząstka. Tak utworzony agregat jest metastabilny – gdy warunki we flotowniku są wystarczająco turbulentne, może dojść do odłączenia pęcherzyka od cząstki (Ralston i Dukhin, 1999).

Zatem najistotniejszymi zagadnieniami związanymi z procesem flotacji są zjawiska mające miejsce na granicach fazowych. Stąd kluczowym aspektem jest taka modyfikacja środowiska prowadzenia procesu, która odpowiednio wpłynie na zmianę ich właściwości. W znakomitej większości przypadków modyfikacja ta odbywa się poprzez stosowanie szeregu substancji chemicznych, zwanych odczynnikami flotacyjnymi. Najczęściej realizuje się to poprzez dodanie związków powierzchniowo czynnych do pulpy flotacyjnej. Substancje te tradycyjnie dzieli się na trzy różne grupy, w zależności od ich roli w układzie flotacyjnym. Najczęściej stosowanymi odczynnikami są kolektory. Kolektory są zazwyczaj dodawane w celu modyfikacji zwilżalności powierzchni ciała stałego, dla zwiększenia jego hydrofobowości. Istotną cechą kolektorów jest to, że powinny one adsorbować się selektywnie na pożądanym cząstkach. Grupą odczynników współdziałających z kolektorami są modyfikatory. Celem ich stosowania w układach flotacyjnych jest poprawa selektywności adsorpcji kolektorów. Są to zwykle sole nieorganiczne, które istotnie wpływają na chemizm powierzchni oraz roztworów flotacyjnych. W tej grupie wyróżnia się aktywatory, których głównym zadaniem jest zwiększenie adsorpcji kolektorów. Grupą odczynników o działaniu antagonistycznym do aktywatorów są depresory, które stosuje się w celu zablokowania adsorpcji kolektora. Z kolei główną funkcją spieniaczy jest modyfikacja właściwości międzyfazowych gaz-ciecz, a zatem w pewnym uproszczeniu powierzchni pęcherzyków gazu. Odczynniki te mają również za zadanie ułatwienie dyspergowania pęcherzyków gazu oraz pozwalają na wytwarzanie piany o pożądanej trwałości. Zwykle do tego celu stosuje się surfaktanty niejonowe (Drzymała, 2009).

Pomimo szerokiego spektrum możliwych zastosowań, flotacja ma swoje ograniczenia. Jednym z nich jest wielkość cząstek. Dobrze flotują bowiem tylko cząstki o odpowiednim rozmiarze. Optymalny rozmiar zależy ściśle od minerału, jednakże w literaturze podaje się, że wynosi on od 15 do 150 μm (Ran i in., 2019; Sokolovic i Miskovic, 2018). Przyjęło się jednak uważać, że dla większości cząstek optymalna średnica wynosi około 100 μm . Cząstki o rozmiarze mniejszym niż 20-40 μm flotują o wiele słabiej lub wcale – poddają się wyniesieniu mechanicznemu w aparatach flotacyjnych, zaś ich przetwórstwo wymaga stosowania specjalnych rozwiązań technologicznych (Miettinen i in., 2010).

1.2 Problem obecności drobnych cząstek ciała w systemach procesowych

Separacja drobnych cząstek mineralnych stanowi wyzwanie sektora mineralurgii od wielu lat. Drobne cząstki bowiem mogą tworzyć stabilne bądź trudno sedymentujące zawiesiny w środowisku wodnym, a także nie ulegają flotacji w standardowych warunkach (Karakashev i in., 2022; Lidström, 1968). Drobne cząstki ciała stałego mogą powstawać w trakcie wydobywania oraz przetwarzania rud metali zarówno na skutek celowych operacji, jak i w sposób przypadkowy (na przykład w trakcie operacji transportowo-logistycznych czy w trakcie eksploatacji złóż). Przyczyną konieczności drobnego mielenia ziarna nadawy flotacyjnej jest również pogarszająca się jakość złóż. W rudach mało zasobnych w pożądaną substancję ma to na celu ich uwolnienie od skały płonnej. Przetwarzanie takich cząstek może być wykonane z właściwym efektem głównie poprzez proces flotacji (Ng i in., 2015).

Nie wprowadzono unormowanej definicji drobnych cząstek w kontekście flotacji, jednak w większości prac za takie uznaje się te o średnicy mniejszej od 20 μm (nazywane ultradrobnyimi), chociaż niektórzy autorzy twierdzą, że są to cząstki o średnicy mniejszej niż 40 μm (Ahmadi i in., 2014; Reis i in., 2019). Cząstki te charakteryzują się małą masą oraz dużą powierzchnią właściwą. Ze względu na małą masę, ich pęd jest niewielki (sprawia to, że nie kolizja jest nieefektywna), ulegają wyniesieniu mechanicznemu do warstwy piany (zatem mogą przenikać do koncentratu). Głównym problemem w procesie flotacji jest to, iż prawdopodobieństwo ich kolizji z pęcherzykiem gazu jest niewielkie. Dodatkowo, gdy masa cząstki jest mała, to pokonanie bariery energetycznej cząstka – pęcherzyk jest utrudnione. Cząstki takie wymagają również dodatku większej ilości substancji chemicznych modyfikujących właściwości powierzchniowe. Na skutek zwiększania lepkości zawiesin zwiększają one również w niekorzystnym stopniu stabilność piany (Sivamohan, 1990).

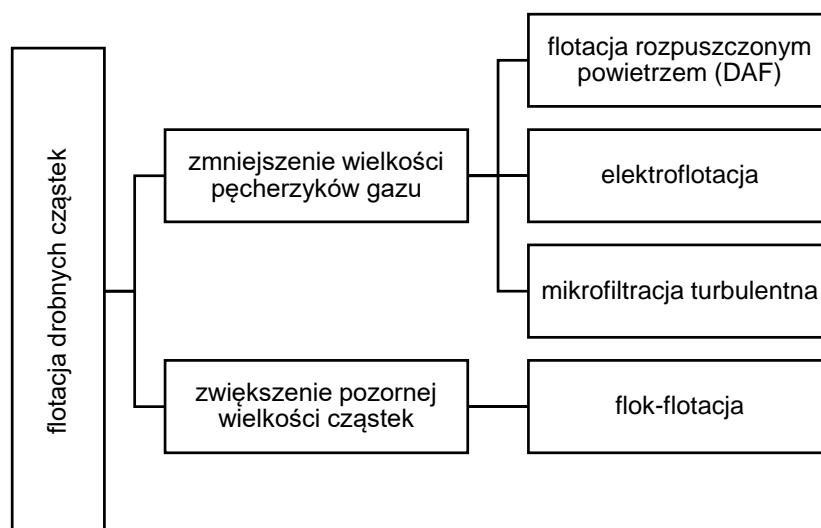
Inną istotną kwestią dotyczącą fizykochemii powierzchni drobnych cząstek ciała stałego jest ich mała stabilność chemiczna. Gdy rozmiar cząstki jest niewielki, wówczas duża część masy ziarna flotacyjnego ulega utlenieniu, co wpływa na zmianę charakterystyki procesu (Lu i in., 2019). W wyniku utleniania powierzchnia cząstek mineralnych może stawać się amorficzna, dochodzić może do powstawania dyslokacji krystalicznych i krawędzi krystalicznych, co prowadzi do szybszego rozpuszczania (Lidström, 1968). Takie przemiany powodują również, że adsorpcja odczynników flotacyjnych staje się niespecyficzną. Duża powierzchnia właściwa przyczynia się do szybszego rozpuszczania ciała stałego oraz do tworzenia pokryć mułowych, a zatem adhezji drobnych cząstek skały płonnej do cząstek poświadanych (Yu i in., 2017). W ten sposób dochodzi do hydrofilizacji powierzchni. Drobne cząstki poświadanych składników nadawy flotacyjnej mogą być zatem tracone w strumieniu

odpadów poflotacyjnych (Wang i in., 2015). Ostatnim, istotnym aspektem jest duża energia powierzchniowa.

Z tych właśnie względów separacja taka stanowi zagadnienie wielu współczesnych prac rozwojowych, których celem jest nie tylko poprawa selektywności procesu, ale także jego charakterystyki energetycznej i surowcowej mająca na celu redukcję zużycia tych środków przetwórczych.

1.3 Rozwiązania technologiczne w zakresie separacji drobnych cząstek

Jak już wspomniano, podstawową przyczyną nieefektywnej separacji drobnych cząstek jest przede wszystkim mały współczynnik ich kolizji z pęcherzykami gazu o konwencjonalnych rozmiarach (Trahar i Warren, 1976). Zasadniczo istnieją dwie metody zwiększenia efektywności kolizji drobnych cząstek ciała stałego z pęcherzykami gazu (rysunek 1.1). Jedna z nich polega na zmniejszeniu wielkości pęcherzyków gazu, druga zaś bazuje na zwiększeniu pozornej wielkości cząstek (Miettinen i in., 2010).



Rysunek 1.1. Metody flotacji drobnych cząstek.

Zmniejszenie pęcherzyków gazu może skutecznie zwiększać prawdopodobieństwo utworzenia agregatu flotacyjnego, a także szybkość procesu. Stosowanie technologii tego typu wymaga włączenia specjalnych rozwiązań konstrukcyjnych w zakresie układów do dyspergowania gazu. Do najprostszych sposobów należy zastosowanie mikropęcherzyków gazu generowanych za pomocą spieków lub poprzez użycie urządzeń dyspergujących typu rotor stator (Zhou i in., 1994). Za małe pęcherzyki gazu można uznać te o rozmiarze około 50 μm . Ważne jednak jest, aby pęcherzyki miały optymalny rozmiar. Bowiem, gdy są one zbyt małe (na przykład mniejsze od 20 μm) wprawdzie większa ilość cząstek przyczepia się do ich powierzchni, ale z racji małej objętości ich wyporność jest mniejsza. Będzie powodowało to

zbyt wolny transport w kierunku powierzchni flotownika. Z drugiej strony, gdy pęcherzyki są zbyt duże zbyt szybko będą one zmierzały ku powierzchni i nie dojdzie do skutecznej kolizji z cząstkami (Farrokhpay i in., 2020).

Innym rozwiązaniem jest flotacja ciśnieniowa, w której wykorzystuje się strumień wody napowietrzony pod zwiększonym ciśnieniem. W momencie wprowadzenia takiego strumienia do flotownika, w którym panuje mniejsze ciśnienie, rozpuszczone w wodzie powietrze wydziela się w postaci drobnych pęcherzyków (Xu i in., 2008). Na podobnej zasadzie działają maszyny flotacyjne wykorzystujące siły ścinające do wytwarzania nanopęcherzyków gazu (na przykład przy użyciu dyszy Venturiego). Nanostruktury te modyfikują fizykochemię powierzchni minerałów i ułatwiają utworzenie agregatu z większymi pęcherzykami gazu, co przyczynia się do polepszenia odpowiedzi flotacyjnej (Etchepare i in., 2017). Dokładne omówienie rozwiązań technologicznych tego typu wykracza poza zakres tej pracy. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w artykule przeglądowym autorstwa Hassanzadeha i współpracowników (Hassanzadeh i in., 2022).

Inaczej pęcherzyki generuje się w procesie elektroflotacji. W procesie takim podczas elektrolizy wody generuje się pęcherzyki wodoru i tlenu. Podawana w literaturze wielkość tak generowanych pęcherzyków waha się w zakresie 13-80 μm (Ren i in., 2019; Patnaik i in., 2020). W przypadku jednak, kiedy w roztworze obecne są zanieczyszczenia, to na powierzchni elektrod zachodzą inne niepożądane reakcje. Przykładowo, jeśli w roztworze obecne są aniony chlorkowe, to na anodzie wydzielał się będzie gazowy chlor (Mohtashami i Shang, 2019).

Najbardziej zaawansowanym aparaturowo rozwiązaniem w tej grupie jest mikroflotacja turbulentna. Zawiesina poddawana flotacji wprowadzana jest do rurkowego elektrolizera, w którym generowane są mikropęcherzyki. Kolejno zawiesina wprowadzana jest do długiego i wąskiego kanału, w którym realizuje się mieszanie statyczne. Natężenie przepływu strumienia przez mieszalnik kontrolowane jest w taki sposób, aby zapewnić przepływ turbulentny. W miejscu tym powstają agregaty flotacyjne, które następnie oddzielane są w separatorze piany przypominającym pierwotną formę celki Hallimonda (Rulyov, 2001, 2008).

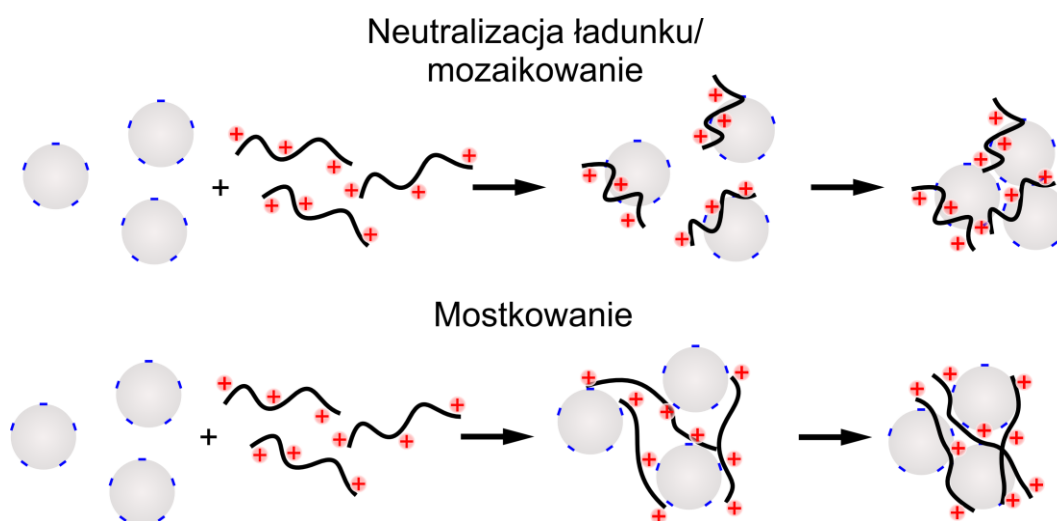
Innym sposobem prowadzenia tego typu procesów jest zwiększenie pozornej średnicy hydrodynamicznej drobnych cząstek poprzez flokulację, a następnie ich wyflotowanie (Taşdemir i Taşdemir, 2023). Jak już wiadomo, efektywność procesu flotacji zależy w głównej mierze nie tylko od hydrofobowości powierzchni cząstek, ale także ich wielkości. Istotnym problemem w tym wypadku jest selektywność procesu o której decydował będzie właściwy dobór flokulantu, który musi jak najmniej oddziaływać z niepożądanymi cząstkami. Z drugiej strony większym wyzwaniem jest zachowanie naturalnej hydrofobowości bądź jej nadanie

przez stosowane odczynniki agregacyjne. Zwykle do flokulacji stosuje się związki polimerowe, które prowadzą do hydrofilizacji powierzchni (Bagster i McIlvenny, 1985; Zhang i Qin, 2015).

1.4 Flok-flotacja jako próba rozwiązania problemu drobnych cząstek w systemach procesowych

Pierwszym z etapów procesu flok-flotacji (lub flotacji flokuł) jest flokulacja, czyli agregacja cząstek mineralnych przy użyciu polimeru. Zagregowane cząstki nazywane są flokułami. Celem tego procesu jest znaczne zwiększenie średnicy hydrodynamicznej oraz masy tak, aby powstające skupiska cząstek mogły efektywnie sedymentować pod wpływem siły grawitacji (Drzymała, 2009). Proces flokulacji jako taki znalazł szczególne zastosowanie w systemach oczyszczania wody oraz wszędzie tam, gdzie konieczne jest oddzielenie cząstek ciała stałego od cieczy (Lee i in., 2014).

Mechanizm flokulacji opiera się na zmianie fizykochemii powierzchni cząstek ciał stałych na skutek adsorpcji wielkocząsteczkowych związków polimerowych pochodzenia syntetycznego bądź naturalnego (rysunek 1.2). Substancje te pozwalają cząstkom na zbliżenie się do siebie na tyle, aby powstał agregat głównie w wyniku neutralizacji ładunku, mozaikowania oraz przez mostkowanie (Gregory, 2013).



Rysunek 1.2. Schematyczne przedstawienie mechanizmów flokulacji. Opracowanie własne na podstawie (Koshani i in., 2020).

Sama adsorpcja zaś zachodzi na skutek oddziaływań wodorowych pomiędzy grupami obecnymi w łańcuchu polimerów (najczęściej amidowe i hydroksylowe), a powierzchnią cząstki (Hogg, 2013). Mechanizm polegający na neutralizacji ładunku można opisać na przykładzie ujemnie naładowanych cząstek, które kontaktuje się z wysoce dodatnio naładowanym flokulantem. Flokulant adsorbując się na powierzchni cząstek zmienia stan elektryczny ich powierzchni wnikać do warstwy podwójnej. W warstwie tej dochodzi do

zagęszczania ładunku, przez co jej promień staje się mniejszy, a to umożliwia cząstkom ciała stałego wzajemne zbliżenie (Wang i in., 2005; Tripathy i De, 2006). Podobny mechanizm można zaobserwować w procesie koagulacji w którym do układu dodaje się sole nieorganiczne, pełniące w tym wypadku taką samą funkcję jak flokulanty. Co do zasady pokonanie bariery energetycznej, która przeciwdziała agregacji cząstek związane jest ze wzrostem siły jonowej (Duan i Gregory, 2003). W przypadku, gdy ilość dodanego flokulantu nie umożliwia pokrycia powierzchni cząstek w całości, zaadsorbowany polimer tworzy *łaty* – obszary naładowane dodatnio. Na obszarach, na których substancja nie jest zaadsorbowana ładunek powierzchni pozostaje ujemny. Sprawia to, że sąsiednie cząstki wzajemnie się przyciągają (zbliżają się przez wzajemne oddziaływanie obszarów o przeciwnych ładunkach). Flokulacja taka nazywa się mozaikową (ang. *patch flocculation*) (Nowicki i Nowicka, 2001). Flokulacja przez mostkowanie zachodzi głównie w układach, do których dodaje się polimery o dużej masie cząsteczkowej. Mechanizm flokulacji przez mostkowanie jest preferowany w przypadku polimerów o charakterze niejonowym lub polimerów o niskiej gęstości ładunku i wysokiej masie cząsteczkowej (Koshani i in., 2020). Istotą tego mechanizmu jest adsorpcja segmentów łańcucha polimerowego na więcej niż jednej cząstce. Korzystne jest zapewnienie takich warunków środowiskowych (pH, siła jonowa) w których łańcuch jest w najbardziej rozciągniętej konformacji (Yang i in., 2012; Suopajarvi, 2015). Mówi się, iż aby dany flokulant mógł działać przez mostkowanie musi być on w stanie rozwinąć się do dwukrotności rozmiaru podwójnej warstwy elektrycznej agregowanej cząstki mineralnej (Vajihinejad i in., 2019). Destabilizacja zawiesiny cząstek ma miejsce w przypadku, gdy połowa powierzchni cząstek pokryta jest flokulantem. Dodatkowo należy zaznaczyć, że stężenie flokulantu wywołujące destabilizację dyspersji jest wyraźnie niższe od stężenia, w którym doszłoby do stabilizacji układu (Behl i Moudgil, 1993).

Kolejnym etapem flok-flotacji, po flokulacji, jest oczywiście flotacja. W literaturze można znaleźć wiele przykładów udanego zastosowania tej techniki w skali laboratoryjnej (Hassanzadeh i in., 2021). Na przykład przy użyciu poli(tlenku etylenu) oraz poliakryloamidu przeprowadzono efektywną flotację flokuł talku, węgla, kalcytu, kaolinitu oraz tlenku glinu (Soto i Barbery, 1988). W innej pracy opisano flokulację i flotację kwarcu oraz galeny w obecności celulozy ksantogenianowej (Wightman i in., 2000). Flok-flotację drobnych cząstek hematytu i kwarcu przeprowadzono przy użyciu anionowego Poli(N-izopropylakryloamidu) (PNIPAM) (Forbes i Franks, 2013). Jednoczesne działanie tego polimeru jako kolektor i flokulant opisali w swojej pracy Ng i współpracownicy (Ng i in., 2015). Badanym minerałem był naturalny hematyt. Przedstawione wyniki wskazują, że polimer

ten zwiększa uzysk flotacyjny drobnych cząstek znacznie efektywniej niż oleinian sodu. Jednakże, w tym przypadku opisano brak selektywności wobec obecnego w układzie kwarcu. Selektywność dla tej samej mieszaniny minerałów uzyskano jednak stosując poliakrylan sodu (Cheng i in., 2022). Użycie polimeru podobnego strukturalnie do PNIPAM, a modyfikowanego grupami ksantogenianowymi pozwoliło na selektywną i efektywną flotację rud miedzi (Ng i in., 2018). W tym wypadku zsyntezowany polimer pełnił zarówno funkcję flokulantu, jak i depresora. Dla tego typu materiałów ich funkcja zależna jest najczęściej od temperatury prowadzenia procesu (Ng i in., 2018).

Jak widać, w dotychczasowych badaniach stosowano związki wielkocząsteczkowe pochodzenia syntetycznego. Wobec istotnych zmian w kierunku zrównoważonej gospodarki opartej na surowcach odnawialnych istotnym zagadnieniem może okazać się wytworzenie nowych, bardziej przyjaznych dla środowiska flokulantów. I choć stosuje się już szeroko różne pochodne biopolimerów do agregowania cząstek, na przykład karboksymetylocelulozę (Kumar i in., 2018) czy skrobię (Ge i in., 2015), to tak uzyskanych flokuł nie sposób rozdzielać selektywnie na drodze flotacji ze względu na zanik hydrofobowości powierzchni. Rozwiązaniem mogą być nowe, wielofunkcyjne materiały, których szkielet zbudowany jest właśnie z biopolimeru, a dołączone grupy funkcyjne pozwalają na zbliżanie się do siebie cząstek mineralnych, przy jednoczesnej modyfikacji hydrofobowości co umożliwiłoby ich flotację (Legawiec i Polowczyk, 2020).

2. Kierunki poszukiwania alternatyw dla konwencjonalnych odczynników agregacyjnych – miejsce nanostruktur

W związku z rosnącą świadomością wpływu przemysłu na środowisko oraz uwarunkowań prawnych kierunki poszukiwań nowych substancji chemicznych, użytecznych dla sektora mineralurgii i innych sfer przemysłu, ulegają w ostatnich latach istotnym zmianom. Odczynniki flotacyjne przyszłości powinny być łatwo biodegradowalne, ale także ich produkcja nie powinna oddziaływać negatywnie na środowisko naturalne. W rozdziale tym przedstawiono wyniki dotychczasowych prac skupiających się na zagadnieniu zastosowania nanostruktur w procesie flotacji. Od pierwszej koncepcji związanej z próbą użycia nanocząstek polistyrenowych, aż do nowszych idei dotyczących użycia nanostruktur biopolimerów. Szczególne miejsce poświęcono materiałom na bazie celulozy. Materiał ten wyróżnia bowiem nie tylko szeroka dostępność, ale także stosunkowa łatwość modyfikacji właściwości powierzchniowych. Rozdział ten prezentuje również ograniczenia jakie związane są z użyciem takich właśnie nanostruktur do kontrolowania oddziaływań agregacyjnych oraz adsorpcji na granicach międzyfazowych.

Flotacja jest procesem separacji o istotnym znaczeniu dla wielu gałęzi przemysłu. Najczęściej jednak jest ona wykorzystywana w sektorze przeróbki minerałów (Fuerstenau i in., 2007). Najważniejszym zagadnieniem, jest utworzenie agregatu złożonego z pęcherzyka gazu i cząstek ciała stałego. Z jednej strony, aby utworzyć taki agregat, cząstka musi charakteryzować się specyficznym rozmiarem. Z drugiej zaś, zwilżalność powierzchni cząstki mineralnej musi być odpowiednia, aby ostatecznie proces był selektywny. Dzięki selektywności możliwe jest oddzielenie pożądaných składników rudy od skały płonnej. Modyfikacja zwilżalności cząstek osiągnięta jest poprzez zastosowanie różnych odczynników flotacyjnych – odczynników chemicznych, które modyfikują właściwości fizykochemiczne powierzchni minerałów, czyniąc te powierzchnie odpowiednio hydrofobowymi. W dzisiejszych czasach, największym problemem, a zarazem wyzwaniem, jest obniżenie wysokiego udziału substancji będących pochodnymi węglowodorów otrzymanywanych z ropy naftowej jako substratów do syntezy odczynników flotacyjnych. Substancje takie nie dość, że wykorzystują kurczące się zasoby ropy naftowej, to dodatkowo są trudno biodegradowalne.

Uważa się, że w zakresie substancji chemicznych, stosowanych jako odczynniki flotacyjne, osiągnięto już *plateau*, jeśli chodzi o innowacje (Nagaraj i Farinato, 2016). Stwierdzenie takie wynika prawdopodobnie z faktu, że stosowane od kilkadziesiąt lat schematy prowadzenia procesów ukierunkowane wyłącznie na ich selektywność zapewniają zadowalającą efektywność separacji oraz dobry efekt z punktu widzenia ekonomiki. Szeroko

stosuje się zarówno chemikalia pochodzenia syntetycznego, jak i oleje naturalne, które charakteryzują się akceptowalną wydajnością oraz niskimi kosztami użycia.

2.1 Ogólna charakterystyka nanomateriałów zastosowanych w badaniach procesu flotacji

Zastosowanie nanomateriałów jako kolektorów flotacyjnych jest stosunkowo nowym podejściem. Pierwsze doniesienia pojawiły się w roku 2011 (Yang i in., 2011) i dały początek badaniom nad zupełnie nową klasą odczynników flotacyjnych. W obrębie tej klasy wyróżnić można różne rodzaje *rdzeni*, do których w wyniku reakcji chemicznych przyłączane są różnorakie grupy funkcyjne (Legawiec i Polowczyk, 2020). Celem powierzchniowej modyfikacji rdzeni grupami funkcyjnymi jest nadanie nanostrukturom pożądaných właściwości. Właściwości te muszą być oczywiście podobne do konwencjonalnie stosowanych molekularnych kolektorów flotacyjnych w których strukturze obecne są grupy funkcyjne oddziałujące z cząstkami mineralnymi o specyficznych powierzchniowych właściwościach fizykochemicznych. Najcelniejszym przykładem będą tu stosowane w procesach separacji minerałów siarczkowych ksantogeniany (Ackerman i in., 1987) lub mieszaniny różnych kolektorów flotacyjnych o powinowactwie powierzchniowym – na przykład ksantogeniany z fosforanami (Dhar i in., 2019).

Kluczową właściwością kolektora flotacyjnego jest jego zdolność do selektywnej adsorpcji na powierzchni pożądaných cząstek mineralnych. Adsorpcja kolektora pozwala pożądanym cząstkom stać się bardziej hydrofobowymi, co ma na celu zwiększenie prawdopodobieństwa ich przyłączenia do pęcherzyka gazu.

Biorąc pod uwagę powyższe informacje oraz wiedzę związaną z zachowaniem dyspersji koloidalnych nanostruktur, Abarca i współpracownicy (Abarca i in., 2018) zaproponowali trzy cechy doskonałego *nanokolektora* flotacyjnego, związane z jego fizykochemią powierzchni, które brzmią następująco:

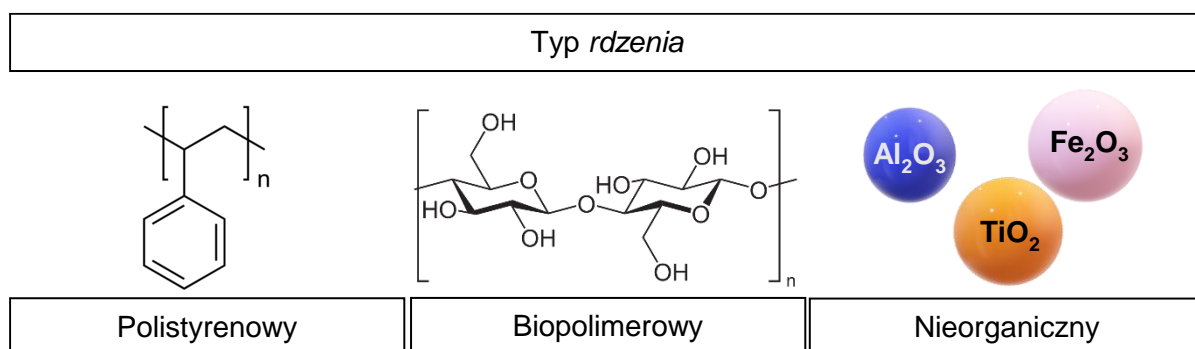
1. Charakter powierzchni nanocząstek musi być wystarczająco hydrofobowy, aby mogło nastąpić przyłączenie do pęcherzyków powietrza.
2. Nanocząstki nie powinny agregować podczas procesu flotacji – ulegać koagulacji.
3. Selektywność powinna być satysfakcjonująca – adsorpcja nanocząstek musi zachodzić na powierzchni cząstek pożądaných minerałów.

Analizując jednak te cechy i zdając sobie sprawę, że istota funkcjonalizacji powierzchni nanomateriałów polega głównie na wprowadzaniu grup o charakterze jonowym (kationowym bądź anionowym) oraz biorąc pod uwagę naturę rdzeni, spełnienie powyższych wymagań jest

dość problematyczne. Bowiern sam ładunek powierzchni nanocząstek oraz na przykład hydrofilowy charakter rdzenia może wywoływać agregację, co w konsekwencji może prowadzić do wypadania fazy rozproszonej z roztworu koloidalnego.

2.2 Charakterystyka nanostruktur

W literaturze przedstawiono zastosowanie funkcjonalnych nanostruktur, do wytworzenia których użyto rdzeni wytworzonych z nanocząstek polistyrenowych, nanowłókien bądź nanokryształów biopolimerowych. Odrębną grupę stanowią nanocząstki nieorganiczne (rysunek 2.1).



Rysunek 2.1. Klasyfikacja nanomateriałów zastosowanych do procesu flotacji uwzględniająca typ rdzenia. Opracowanie na podstawie (Legawiec i Polowczyk, 2020).

Dwie z przedstawionych klas, to jest nanomateriały o rdzeniu polistyrenowym oraz biopolimerowym, wyróżniają się szczególną zdolnością do stosunkowo łatwej modyfikacji fizykochemii powierzchni. Nanocząstki nieorganiczne zazwyczaj nie są chemicznie funkcjonalizowane ze względu na ich budowę molekularną. Chociaż funkcjonalizacja nanostruktur nieorganicznych jest procesem dobrze zbadanym i opisanym (Sperling i Parak, 2010), nie została zastosowana w kontekście rozwoju kolektorów flotacyjnych. Dostępne prace koncentrują się na użyciu nanocząstek tego typu do kontroli stabilności piany oraz ograniczania kolalecencji pęcherzyków powietrza. W kolejnych podrozdziałach zostaną szczegółowo omówione wszystkie wymienione tu grupy. Przedstawiona zostanie również pełniona przez te *nano-byty* rola w poszczególnych etapach procesu flotacji.

2.2.1 Nanocząstki o rdzeniu polistyrenowym

Pierwsze doniesienia o potencjalnym zastosowaniu nanocząstek polistyrenu jako kolektorów flotacyjnych opublikował Yang wraz ze współpracownikami (Yang i in., 2011). Zaproponowano zastosowanie hydrofobowych nanocząstek, których rozmiar jest znacznie większy od konwencjonalnych kolektorów molekularnych – to jest 46-120 nm w porównaniu do około 1 nm, które miałyby adsorbować się na powierzchni hydrofilowych kulek szklanych.

W tym celu wytworzono dwa typy nanomateriałów o charakterze kationowym poprzez przyłączenie: amidyny metodą bezemulgatorową (Bolt i in., 2005) oraz czwartorzędowej grupy amoniowej metodą polimeryzacji przy ograniczonym dostępie monomeru (Sajjadi, 2007). Kąt zwilżania wodą otrzymanych nanostruktur, zmierzony metodą siedzącej kropli, wynosił odpowiednio 91 oraz 85°. Autorzy stwierdzili, że dla hydrofilowych kulek szklanych flotacja jest wystarczająco efektywna, gdy pokrycie nanocząstkami wynosi mniej niż 10%, a im mniejszy jest ich rozmiar i większa hydrofobowość tym wyższy uzysk flotacyjny. Dla zweryfikowania tego wniosku przeprowadzono jeszcze kolejne badania o podobnej tematyce (Yang i in., 2012; Yang i Pelton, 2011). Zdolność do modyfikacji zwilżalności powierzchni potwierdzano przez pomiary postępującego oraz cofającego kąta zwilżania dla powierzchni płytek i kulek szklanych o różnym stopniu pokrycia filmem z nanomateriałów. Kluczowym wynikiem tych prac było określenie minimalnej wartości kąta zwilżania, niezbędnej dla utworzenia kontaktu trójfazowego. Najwyższe wartości uzysku flotacyjnego osiągnięto, gdy kąt zwilżania wodą mieścił się w zakresie 51-85° (dla powierzchni praktycznie w całości pokrytej nanokolektorem). Efektywność separacji wzrastała wraz ze zmniejszającym się rozmiarem nanocząstek. Zależność tę wytłumaczono głównie faktem, że mniejsze cząstki są w stanie szybciej dyfundować w kierunku granicy międzyfazowej. Odwołując się do mechanizmów działania konwencjonalnie stosowanych kolektorów flotacyjnych można stwierdzić, że rozmiar ogranicza szybkość dyfuzji, a tym samym determinuje kinetykę adsorpcji na powierzchni kulek szklanych. Im mniejszy jest rozmiar cząsteczki/nanocząstki tym szybsza jest dyfuzja i adsorpcja.

Wnioski z powyższych badań stanowiły istotny *kamień milowy*, jeśli chodzi o ideę zastosowania nanocząstek jako kolektorów flotacyjnych. Badania te skupiały się jednak na badaniu zjawiska tworzenia agregatów trójfazowych, gdzie jedyną miarą wydajności był uzysk flotacyjny – używano modelowego ciała stałego. Zastosowanie kulek szklanych pozwoliło poznać mechanizm działania nanocząstek jednak nie pozwalało wysnuć przypuszczeń na temat selektywności działania wytworzonych nanokolektorów.

W kolejnych pracach postanowiono zastosować nanomateriały o rdzeniu polistyrenowym do flotacji pentlandytu – $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$ – istotnej gospodarczo rudy niklu. Yang i współpracownicy (2013) użyli wytworzonych wcześniej nanocząstek zawierających grupy amidynowe, wnylimidazolowe i czwartorzędowe grupy amoniowe. Flotację przeprowadzono w maszynie flotacyjnej typu Denver. Autorzy wybrali ugrupowanie imidazolowe ze względu na jego powinowactwo do kompleksowania kationów Ni^{2+} , co zostało opisane w innych pracach (Lippert i in., 1985). Kation imidazoliowy charakteryzuje się także zdolnością do chelatacji

siarczoków miedzi, na przykład chalkopiryty, chalkozynu, kowelinu, bornitu oraz żelaza: piryty (Ackerman i in., 1999). Wyniki eksperymentów flotacyjnych wskazały, że nanocząstki polistyrenowe sfunkcjonalizowane grupami imidazoliowymi mogą być równie skuteczne jak amyloksantogenian potasu (PAX), który jest powszechnie stosowanym kolektorem w przemysłowych procesach separacyjnych siarczokowych rud niklu. Pomimo tak obiecujących wyników, zużycie kolektora było aż sześć razy wyższe niż w przypadku układu z PAX ($13 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ w porównaniu do $2,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dla PAX). Autorzy zasugerowali, że zastosowanie nanokolektorów tego typu może mieć rzeczywiste zastosowanie w złożonych układach, w których konwencjonalne substancje chemiczne nie dają satysfakcjonujących efektów separacji.

Nanocząstki polistyrenowe zastosowano z sukcesem również w układzie separacyjnym zawierającym drobne cząstki węgla o wysokiej zawartości popiołu. W tym przypadku możliwe było skuteczne oddzielenie węgla od popiołów. W tym układzie efektywna dawka nanocząstek wynosiła $2,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Zaobserwowano jednak słabą stabilność koloidalną oraz niską zdolność do selektywnej adsorpcji na powierzchni cząstek (An i in., 2020).

An i inni (2019) zaproponowali metodę syntezy i zastosowania nanocząstek polistyrenowych funkcjonalizowanych tetrahydrofurfurylem do flotacji węgla o niskiej jakości. W porównaniu z powszechnie stosowanymi kolektorami olejowymi, kolektor oparty na funkcjonalizowanym polistyrenie zwiększył hydrofobowość powierzchni węgla. Stwierdzono również, że chropowatość powierzchni zwiększyła się w skali nanometrycznej (potwierdzono to poprzez analizę mikrofotografii SEM). W tym przypadku mechanizm selektywnej adsorpcji kolektora na minerałach wyjaśniono na podstawie specyficznych interakcji grup tetrahydrofurylowych z grupami funkcyjnymi zawierającymi atom tlenu (szczególnie z grupą hydroksylową), zlokalizowanymi na powierzchni cząstek węgla o niskiej jakości.

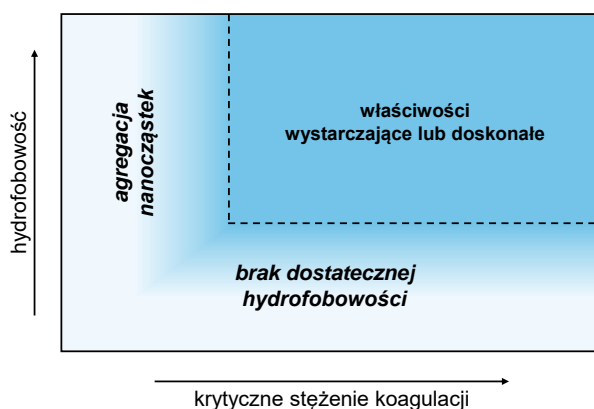
Jeśli chodzi o stabilność układów koloidalnych, jednymi z najważniejszych czynników są siła jonowa oraz pH. Parametry są stosunkowo łatwe do kontrolowania w układach modelowych, ale znacznie trudniej w układach rzeczywistych. Na przykład w przypadku zawiesin cząstek rud metali o zróżnicowanym składzie chemicznym. W procesie flotacji, w warunkach narzucanych obecnością surowca (nadawy flotacyjnej), nanocząstki demonstrują naturalną tendencję do agregacji (Valle-Delgado i in., 2003). Rozwiązanie tego problemu można rozważać dwutorowo.

Pierwszy z rozwiązań może polegać na odpowiedniej funkcjonalizacji grup powierzchniowych, tak aby nanocząstki nie agregowały w następstwie zmian w podwójnej warstwie elektrycznej. Przy rozważaniu tego typu modyfikacji ważne jest, aby pamiętać, że

potencjalne przyłączone grupy funkcyjne nie mogą ograniczać interakcji nanokolektora z powierzchnią separowanego minerału, a jednocześnie należy mieć na uwadze potencjalne ograniczenie potencjału do hydrofobizacji cząstek przez nanostruktury (Abarca i in., 2015).

Drugą możliwością jest kontrola wspomnianych wcześniej parametrów układu, takich jak siła jonowa oraz pH. Należy jednak zauważyć, że duża siła jonowa oraz wysokie pH prowadzą również do agregacji nanocząstek. Warto też wziąć pod uwagę, że każda zmiana jednego z parametrów układu flotacyjnego wpływa na całą jego fizykochemię.

Ze względu na czasochłonność procesu projektowania oraz wytwarzania nowych i efektywnych kolektorów na bazie polistyrenu zaproponowano zastosowanie strategii wysokowydajnych badań przesiewowych (Abarca i in., 2015, 2018). Celem takiego podejścia jest eliminacja rozważań nad przyłączeniem do rdzeni grup funkcyjnych nie wpływających korzystnie na odpowiedź flotacyjną. Opracowana technologia polegała na kombinatorycznej syntezie nanocząstek polistyrenu modyfikowanych grupami azydowymi metodą chemii *klik*. Przebadano wytworzoną bibliotekę składającą się z aż siedemdziesięciu ośmiu nanostruktur o różnym charakterze powierzchniowym. Ocena tak dużej liczby użyteczności potencjalnych reagentów flotacyjnych możliwa była dzięki korelowaniu wyników badań kąta zwilżania wodą z krytycznym stężeniem koagulacji, które określano w obecności węgla sodu. Ideę tego podejścia zaprezentowano na rysunku 2.2.



Rysunek 2.2. Kryteria stawiane nanokolektorom flotacyjnym opartym o funkcjonalizowane nanocząstki polistyrenowe.

Autorzy stwierdzili, że opieranie się na tych dwóch parametrach w początkowej fazie projektowania nowych kolektorów flotacyjnych jest podejściem wystarczającym dla oszacowania ich potencjalnej użyteczności. Nanocząstki charakteryzujące się kątem zwilżania wodą powyżej 40° uznawano za wartościowe w kontekście dalszych prac rozwojowych. Przypuszcza się jednak, że aby zapewnić wystarczający stopień modyfikacji hydrofobowości powierzchni flotowanych cząstek wartość ta powinna wynosić minimum 70° .

2.2.2 Nanostruktury o rdzeniu z celulozy i innych biopolimerów

Nanostruktury o rdzeniu biopolimerowym uważane są za przyjazne dla środowiska za sprawą ich biodegradowalności, biogodności oraz odnawialności. Najpowszechniej występującym naturalnym biopolimerem jest celuloza, która charakteryzuje się włóknistą strukturą. Taka jej budowa sprawia, że ma ona relatywnie dużą powierzchnię właściwą z dużą ilością grup funkcyjnych. Grupy te mogą oddziaływać z innymi bytami, na przykład innymi grupami funkcyjnymi, powierzchniami jaki i jonami (Suopajärvi i in., 2015). Jak już wcześniej wspomniano wielką zaletą materiałów o tego typu rdzeniu jest możliwość ich chemicznej modyfikacji. Podobnie jak w wypadku nanostruktur o rdzeniu polistyrenowym, do procesu flotacji wykorzystano nanomateriały celulozowe z wprowadzonymi grupami nadającymi charakter kationowy bądź anionowy. O ich szczególnych właściwościach decyduje głównie ich rozmiar oraz ładunek powierzchniowy. Parametry te można dość dobrze kontrolować odpowiednio prowadząc proces syntezy. Głównym jednak problemem związanym z ich zastosowaniem w procesach agregacyjnych jest dość złożona architektura molekularna (w porównaniu z tradycyjnie stosowanymi substancjami) co utrudnia opis wpływu na układy flotacyjne.

Analiza dotychczasowych doniesień literaturowych wskazuje jednak, że funkcjonalizowane nanostruktury celulozy (FNC) mogą być efektywnymi kolektorami flotacyjnymi. W tabeli 2.1. przedstawiono przebadane dotychczas układy, w których prowadzono proces flotacji z użyciem FNC.

Tabela 2.1. Układy flotacyjne, w których zastosowano modyfikowane powierzchniowo nanostruktury celulozy.

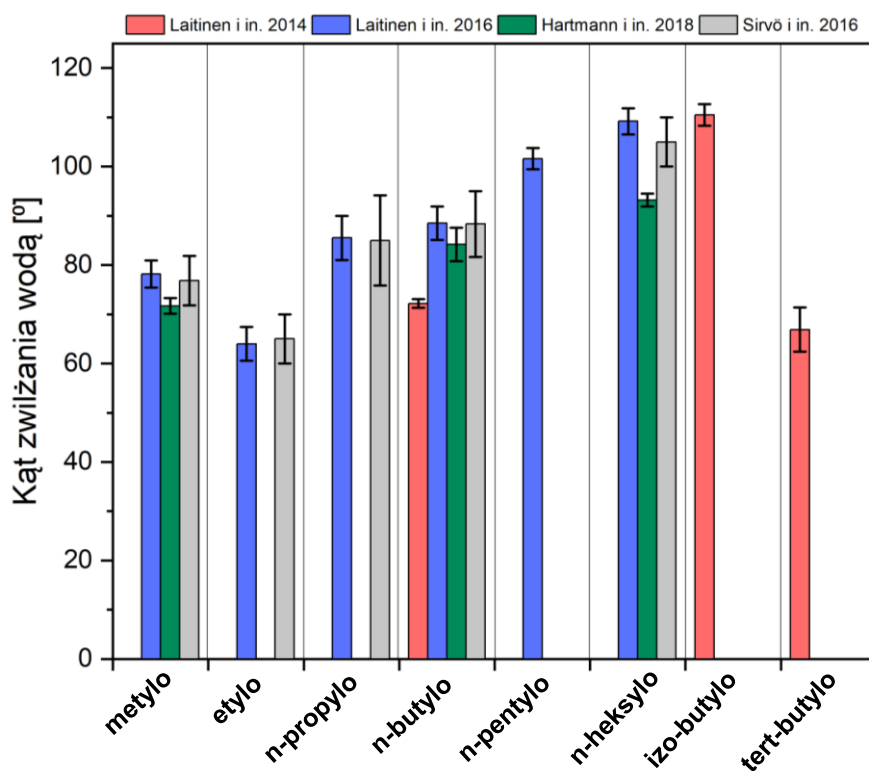
Mineral	Typ nanostruktur celulozy	Źródło
Hematyt	Nanstrukturey dikarboksylowe	
	Aminowane <i>tert</i> -, <i>izo</i> - i <i>n</i> -butyloaminą	(Laitinen i in., 2014)
Kwarc	Aminowane <i>n</i> -butyloaminą	(Hartmann i in., 2017)
	Aminowane metylo-, etylo-, <i>n</i> -propylo- oraz <i>n</i> -heksyloaminą	(Laitinen i in., 2016)
Tlenek glinu		
Kwarc		
Hematyt	Aminowane <i>n</i> -butylo- oraz <i>n</i> -heksyloaminą	(Hartmann i in., 2018)
Ruda polimetaliczna zawierająca chalkopiryt oraz sfaleryt	Aminowane <i>n</i> -butyloaminą	(Lopéz i in., 2019)
Kwarc		
Rutyl	Nanokryształy celulozy	(Krivoshapkina i in., 2019)
Atanaz		
Chalkopiryt	Syliowane nanokryształy celulozy modyfikowane 3-merkaptopropylotrimetoksy silanem	(Ludovici, Hartmann, Rudolph, i in., 2023)
Piryt		

Pierwszą pracą, w której wykorzystano FNC opublikował Laitinen i współpracownicy w 2014 roku (Laitinen i in., 2014). Opisano w niej wpływ hydrofilowych nanostruktur celulozy dikarboksylowej o średnicy 3-8 nm i długości od 100 nm do kilku mikrometrów (o anionowym charakterze powierzchni) oraz nanostruktur aminowanych trzema izomerami butyloaminy (*tert*-, *izo*- i *n*-butyloaminą). Te ostatnie, z racji przyłączenia amin wykazywały właściwości amfifilowe, zaś charakter ich powierzchni można opisać jako kationowy. Cechowały się średnicą wynoszącą od 3 do 6 nm, zaś długością w zakresie 50-200 nm. Dla obu otrzymanych FNC wymiary określono poprzez analizę mikrofotografii wykonanych transmisyjnym mikroskopem elektronowym. W pracy tej porównano FNC z tradycyjnie używanymi odczynnikami flotacyjnymi w układach tego typu. Okazało się, że nanostruktury celulozy dikarboksylowanej są lepszym depresantem dla hematytu (pH 6, dawka 0,1% wag.) niż skrobia. Mechanizm tego zjawiska powiązано z hydrofilizacją powierzchni hematytu dzięki obecności anionowych grup funkcyjnych. Zaobserwowano, że w pH powyżej 8, nanostruktury modyfikowane izomerami butyloaminy działają jak kolektor (szczególnie formy *izo*- oraz *n*-), co wytłumaczono zwiększeniem hydrofobowości hematytu po adsorpcji ANC. Osiągnięto dobrą selektywność procesu. Na przykład w pH 6 struktury funkcjonalizowane aminami działały jako kolektor dla kwarcu przy dawce zbliżonej do dawki konwencjonalnego kolektora eterowo-aminowego.

W innej pracy, Hartmann i współpracownicy (Hartmann i in., 2018) zbadano wpływ chlorku sodu oraz siarczanu(VI) magnezu jako elektrolitów tła. Optymalne warunki flotacji w obecności tych elektrolitów oraz nanostruktur celulozy 2,3-dibutyloaminowanej odnaleziono w pH 9. W przypadku dodania nanostruktur celulozy 2,3-diheksyloaminowej najwyższe wartości uzysku flotacyjnego osiągnęto w pH 7.

W układzie zawierającym tlenek glinu oraz kwarc skuteczną flotację przeprowadzono w pH wynoszącym 7,5 i stosując 0,05% wag. nanostruktur celulozy podstawionych *n*-pentylo- oraz *n*-heksyloaminą. W omawianym przypadku FNC działały lepiej jako kolektor dla kwarcu niż dla tlenku glinu (Laitinen i in., 2016). Podejmowano również próby zastosowania nanomateriałów o rdzeniu z celulozy do flotacji rud polimetalicznych z rejonu Pansqueria. Zastosowanie nanocelulozy 2,3-dibutyloaminowanej dało lepszą wydajność i selektywność separacji chalkopirytu od pozostałych składników nadawy flotacyjnej w porównaniu do tradycyjnie stosowanego kolektora tiolowego. Dodatkowo przedostawanie się do koncentratu minerałów niepożądanych, takich jak arsenopiryt oraz sfaleryt zmniejszono do poziomu poniżej 10% (Lopéz i in., 2019).

Kolejnym z kryteriów, jakie cechują kolektory flotacyjne jest ich zdolność do odpowiedniej modyfikacji hydrofobowości powierzchni. Na rysunku 2.3. przedstawiono wartości kąta zwilżania wodą raportowane dla aminowanych nanostruktur celulozy.



Rysunek 2.3. Porównanie wartości kąta zwilżania wodą filmów aminowanych nanostruktur celulozy (technika siedzącej kropli). Na podstawie (Legawiec i Polowczyk, 2020a).

Jak można wnioskować na podstawie wyników przeprowadzonych badań im dłuższy jest przyłączony łańcuch alifatyczny, tym większa jest hydrofobowość nanostruktur aminowanych. Pewnym wyjątkiem od tej reguły są nanostruktury z przyłączoną etyloaminą, bowiem ich hydrofobowość była wyraźnie niższa o tych podstawionych metyloaminą. Interesujące są również zmiany hydrofobowości materiałów podstawionych izomerami butyloaminy. Szczególnie wysokie wartości kąta zwilżania wodą osiągnięto badając filmy wytworzone z nanostruktur z *izo*-butyloaminą. Wartość ta wynosiła około 110°, co odpowiada właściwościom nanomateriałów z dłuższą aminą liniową (heksyloaminą).

Przeprowadzono również eksperymenty, których celem było wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej omawianych typów materiałów. Zauważono, że całkowita swobodna energia powierzchniowa maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego obecnego w strukturze wytworzonych materiałów (Hartmann i in., 2018). Wnioski te wyprowadzono badając zwilżalność cieczami referencyjnymi pastylek wykonanych z kulek szklanych kontaktowanych z roztworami nanostruktur. Stwierdzono również, że tylko nanostruktury

o stosunkowo długim łańcuchu alifatycznym (z heksyloaminą) są w stanie wystarczająco modyfikować powierzchnię kwarcu. Wystarczająco, to znaczy w taki sposób, aby wartości uzysku flotacyjnego były na zadowalającym poziomie. Odpowiednia hydrofobowość nanokolektora jest wpływa na ogół zjawisk adsorpcji fizycznej w układzie flotacyjnym w skład, którego wchodzi FNC, cząstki mineralne oraz pęcherzyki gazu które oddziałują ze sobą głównie elektrostatycznie. Inne są jednak spostrzeżenia, jeśli do badania swobodnej energii powierzchniowej użyje się techniki odwróconej chromatografii gazowej. Ci sami autorzy w innej swej pracy stwierdzają, że zastosowanie FNC obniża wprawdzie energię powierzchniową, lecz nie stwierdzają korelacji z długością łańcucha alkilowego (Hartmann i in., 2017).

W podobny sposób otrzymano również nanokryształy innego polisacharydu. W pracy Harmanna i współpracowników (Hartmann i in., 2022) opisano syntezę i zastosowanie alkilowanych nanokryształów chityny jako kolektorów we flotacji malachitu – $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Do chityny przyłączono aldehydy alifatyczne (heksanal, oktanal oraz dekanal). W wyniku tak przeprowadzonej modyfikacji powstały nanokryształy, dla których kąt zwilżania wodą wynosił od około 40 do około 80°. W badaniach flotacyjnych wykazano, że po dodaniu do układu nanokryształów o najwyższym stopniu podstawienia n-dekanalem uzysk malachitu wyniósł około 34%. Efektywność ta jest porównywalna do efektywności komercyjnych kolektorów stosowanych w operacjach tego typu (dodecyloamina). Mechanizm działania wytworzonych nanokolektorów związany jest w tym wypadku z obecnymi w strukturze chityny grupami aminowymi. Powierzchnia nanokolektora jest dodatnio naładowana, zaś powierzchnia cząstek mineralnych – ujemnie. W warunkach pH sprzyjających flotacji, nanokolektory te przylegają do powierzchni malachitu ułatwiając przyczepianie pęcherzyków gazu.

W przedstawionych powyżej pracach badawczych włókna celulozowe dezintegrowano za pomocą homogenizacji wysokociśnieniowej, a zatem metodą fizyczną. Obok metod fizycznych w procesach wytwarzania nanomateriałów celulozowych stosuje się także metody chemiczne polegające najczęściej na hydrolizie kwasowej. Pracą, w której opisano sposób izolacji nanostruktur celulozy poprzez ich kontaktowanie z mieszaniną kwasu octowego oraz 1-oktanolu (Torlopov i in., 2018) przedstawiła w swej pracy Krivoshapkina i współpracownicy (Krivoshapkina i in., 2019). Otrzymane nanokryształy celulozy miały średnicę około 20 nm oraz szerokość wynoszącą 220 nm. Celem przeprowadzanej flotacji było oddzielenie cząstek dwutlenku tytanu obecnego w układzie jako mieszanina dwóch form krystalicznych (rutyl i anataz) od kwarcu. Optymalną odpowiedź flotacyjną uzyskano w zakresie pH wynoszącym

2 – 3. Okazało się, że otrzymane nanokryształy adsorbowały się selektywnie na tlenkach tytanu, na drodze neutralizacji ładunku.

Inny typ nanostruktur celulozy użytych w procesie flotacji obejmuje materiały modyfikowane przez silanizację. Ludovici i współpracownicy (2023) zmodyfikowali komercyjne nanokryształy celulozy poprzez przyłączenie do nich tiolowej grupy silanowej. Tak otrzymany nanomateriał wykorzystano następnie jako biodepresant w procesie separacji mieszaniny dwóch minerałów siarczkowych: chalkopiryty (CuFeS_2) – ważnej gospodarczo rudy miedzi oraz piryty (FeS_2). Jak można domniemywać chociażby na podstawie wzorów sumarycznych, właściwości fizyczne tych dwóch minerałów do siebie zbliżone. Po przeprowadzeniu testów w mikroflotowniku Hallimonda okazało się, że nanokryształy celulozy z grupą tiolową (TNC) skutecznie obniżały flotowalność chalkopiryty, zwłaszcza w pH 6 oraz przy dawce TNC wynoszącej $2,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Osiągnięto selektywność na poziomie 52% (różnica wartości uzysku dla chalkopiryty oraz piryty). Projektując te biodepresanty, autorzy wykorzystali najpewniej wiedzę o specyficznym powinowactwie grup tiolowych do miedzi, która w diskutowanym układzie obecna jest w strukturze krystalicznej chalkopiryty. Tłumaczy to zadowalającą selektywność procesu: w przypadku chalkopiryty uzyskano spadek uzysku flotacyjnego z 76 do 24%, podczas gdy dla piryty wartości te zmniejszyły się nieznacznie po dodaniu do układu TNC – z 82 do 75%.

Nanostruktury celulozy wykazują również zdolność do agregacji cząstek w większe skupiska, co jest zjawiskiem szczególnie pożądanym w przypadku, gdy w układzie obecne są drobne cząstki mineralne i gdzie prowadzi się proces flokulacji. W literaturze poświęcono wiele prac zastosowaniem FNC właśnie do procesu flokulacji, którego celem było oczyszczanie ścieków. Interesującym podejściem jest zastosowanie tych materiałów do agregacji drobnych cząstek rud mineralnych. Do tego celu nadawać się mogą FNC o charakterze anionowym. Kemppainen i współpracownicy (Kemppainen i in., 2016) zaproponowali użycie nanowłókien o charakterze anionowym. Wytworzyli oni FNC dikarboksyłową oraz modyfikowaną pirosiarczynem sodu. Przeprowadzili oni proces flokulacji mieszaniny drobnych cząstek kwarcu oraz hematytu (Fe_2O_3). Jak się okazało, zastosowane nanomateriały wykazywały selektywność działania wobec hematytu.

2.2.3 Nanocząstki o rdzeniu nieorganicznym

Stabilność piany stanowi kluczowy aspekt końcowego etapu procesu flotacji. Agregaty flotacyjne gromadzą się na powierzchni flotownika, skąd są następnie usuwane. Zakończenie procesu stanowi odwodnienie otrzymanej piany w wyniku czego uzyskuje się koncentrat.

Z przeprowadzonych badań wynika, że obecność nanocząstek zmniejsza zdolności pianotwórcze roztworów związków powierzchniowo czynnych. Jednakże stabilność pian zawierających mieszaninę surfaktantów i nanocząstek jest wyższa. To synergiczne zjawisko umożliwia redukcję zużycia spieniaczy i jest szczególnie widoczne, gdy któryś z elementów układu (a więc surfaktant lub powierzchnia nanocząstki) ma charakter jonowy (Arriaga i in., 2012). Zjawisko to zostało wyjaśnione poprzez badania kinetyki wyciekania filmu cieczowego (Legawiec i Polowczyk, 2020), zaś jego specyfika leży w interakcjach elektrostatycznych na granicach fazowych (Carn i in., 2009).

Nanocząstki nieorganiczne prawdopodobnie nie były rozważane jako kolektory, ponieważ ich oddziaływanie z powierzchnią minerałów jest dość słabe (Hajati i in., 2016, 2019) co w konsekwencji nie powoduje oczekiwanego wzrostu hydrofobowości powierzchni minerałów. Adsorpcję nanocząstek nieorganicznych: krzemionki oraz krzemionki modyfikowanej poprzez sulfonowanie i kontaktowanie z poli(tlenkiem etylenu) badano w układach zawierających cząstki kwarcu oraz kalcytu (Metin i in., 2012). Stwierdzono jednak, że adsorpcja nanocząstek krzemionki jest nieefektywna.

Nasirimoghaddam i współautorzy (Nasirimoghaddam i in., 2020) stwierdzili, że nanocząstki Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 i TiO_2 mogą wspomagać separację rudy miedzi prowadzoną w kolumnie flotacyjnej. Najlepszą odpowiedź flotacyjną osiągnięto stosując nanocząstki tlenku glinu(III) w dawce 6 mg na gram nadawy flotacyjnej.

Odzysk metali szlachetnych metodą flotacji jest kolejnym przykładem udanego zastosowania nanocząstek nieorganicznych. Mallampati i współpracownicy (Mallampati i in., 2016) odzyskali metale szlachetne, takie jak Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Cu i Al ze zmielonych wraków pojazdów wycofanych z eksploatacji. Proces separacji prowadzono w obecności mieszaniny złożonej z kolektora (MIBC) oraz nanometrycznego materiału kompozytowego Fe/Ca/CaO. W takim układzie zidentyfikowano interesujący mechanizm procesu, mianowicie kationy metali szlachetnych były selektywnie wiązane w procesie cementacji. Powłoki przypominające cement nadawały wystarczającą hydrofobowość i poprawiały adhezję pęcherzyków gazu. Ponadto obecność nanocząstek metalicznych zwiększała stabilność piany.

3. Strategie modyfikacji powierzchniowej włókien celulozy

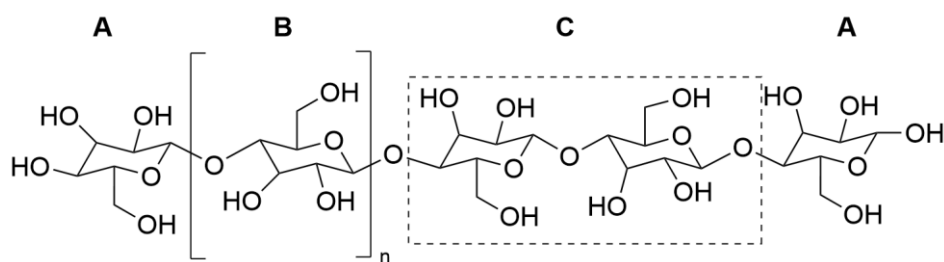
We współczesnych procesach oraz produktach można zauważyć coraz częstsza obecność różnego typu biopolimerów. Motywacją tych działań jest transformacja przemysłu w kierunku ograniczenia zużycia surowców i środków produkcyjnych pochodzenia chemicznego (w tym w szczególności z przemysłu petrochemicznego) na rzecz surowców biodegradowalnych i odnawialnych, których produkcja i zagospodarowanie nie generują szkodliwych dla organizmów i ekosystemów zanieczyszczeń.

Istotną drogą syntezy i funkcjonalizacji materiałów o szkielecie celulozowym są reakcje katalitycznego utlenienia i redukcji. Bogata literatura, zarówno naukowa jak i patentowa wskazuje, że taki sposób przekształcania materii w użyteczne produkty jest szeroko stosowany nie tylko w pracach badawczo-rozwojowych (w skali laboratoryjnej), ale także w wielkoskalowych instalacjach przemysłowych. Można powiedzieć, że preferowaną drogą reakcji jest ta związana z redukcją, bowiem w wyniku reakcji utleniania powstawać mogą szkodliwe produkty uboczne stanowiące strumienie trudne do zagospodarowania.

W niniejszym rozdziale została krótko omówiona zarówno znormalizowana nomenklatura dotycząca nanomateriałów celulozowych, jak i najczęściej wykorzystywane, sposoby modyfikacji chemicznej powierzchni tych materiałów.

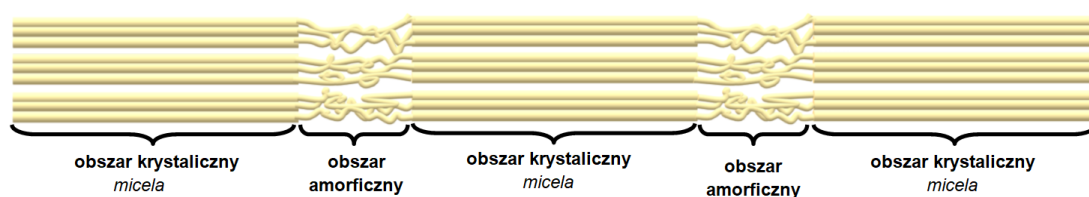
3.1 Pochodzenie i cechy strukturalne celulozy

Celuloza jest najliczniej występującym biopolimerem na całej ziemi, bowiem stanowi ona tkankę budulcową roślin na którą składają się głównie hemiceluloz oraz lignina. Sama celuloza ma postać długich włókien krystalizujących w trakcie biosyntezy – podczas wzrostu biomasy. Morfologicznie jest to wielkocząsteczkowy liniowy homopolisacharyd. Poszczególne masy cząsteczkowe mogą się różnić w zależności, od źródła, a zatem typu lub gatunku roślin, z których został on pozyskany (Heinze, 2015). Masa cząsteczkowa, dla zobrazowania, może wahać się w zakresie od $5,0 \cdot 10^4$ do $2,5 \cdot 10^6$ g·mol⁻¹. Polimer ten reprezentuje się wzorem uogólnionym przedstawionym na rysunku 3.1. Widoczny tam dimer β -glukozy nazywany jest celobiozą (rysunek 3.1.C, ramka linią kreskowaną). Monomer zaś nazywany jest anhydroglukozą (AGU) lub resztą glukozową (rysunek 3.1.B). Reszty te połączone są ze sobą wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Kolejną cechą strukturalną celulozy jest to, że każda z grup β -glukozowych jest obrócona o 180° względem siebie (Gardner i Blackwell, 1974). Zaznaczono również grupy końcowe (rysunek 3.1.A), mogą być nieredukujące (składają się z grup hydroksylowych – rysunek 3.1.A, lewa strona) oraz redukujące (hemiacetale, rysunek 3.1.A, prawa strona).



Rysunek 3.1. Budowa łańcucha celulozy. Opracowanie własne na podstawie (Suopajärvi, 2015).

W łańcuchu tym zidentyfikować można naprzemiennie występujące obszary o charakterze krystalicznym oraz amorficznym (rysunek 3.2.). Stąd też mówi się, że celuloza jest materiałem o budowie krystaliczno-bezpostaciowej (Pazdrowski i in., 2010).



Rysunek 3.2. Struktura mikrofibryli celulozy.

Istnienie struktury krystalicznej możliwe jest dzięki wiązaniami wodorowym oraz oddziaływaniom van der Waalsa, które determinują układ włókien (Sabara, et al., 2022). Istnienie obszarów amorficznych nie stanowi wady materiałów na bazie tego biopolimeru, bowiem nadaje mu specyficzne właściwości. Obecność form amorficznych determinuje takie właściwości materiału, jak pochłanianie wody oraz jego elastyczność (Hon i Shiraishi, 2000).

3.2 Nomenklatura nanomateriałów celulozowych

Różnorodność surowców celulozowych oraz mnogość procesów, w wyniku których otrzymuje się nanomateriały celulozowe powoduje, że materiały te różnią się właściwościami fizykochemicznymi oraz ich strukturą. Początkowo autorzy dość swobodnie podchodzili do kwestii nazewnictwa używając ogólnego określenia nanoceluloza (org. *nanocellulose*). Wraz z rozwojem badań w tej sferze oraz odkrywaniem nowych właściwości różnych form nanostruktur dokonano standaryzacji nazewnictwa. Standaryzacja ta jest istotna nie tylko z punktu widzenia badaczy, ale także w aspekcie legislacyjnym – umożliwia bowiem ochronę patentową, a także wprowadzenie i obrót takimi materiałami na rynku.

Pojęcie *nanomateriał celulozowy* (CNM, *Cellulosic nanomaterial, nanocellulose*) definiowane jest przez standard ISO/TS 20477:2023 (2023b). W dokumencie tym wskazane jest, że CMN to materiał złożony z celulozy, którego dowolny z wymiarów ma wielkość nanometryczną. Do tej grupy zaliczono również materiały, które charakteryzują się

przeważającą obecnością celulozy z zastrzeżeniem, że celuloza jest elementem struktury wewnętrznej lub struktury powierzchniowej danego materiału w nanoskali. Definicja ta jest obowiązująca również dla materiałów zawierających celulozę modyfikowaną chemicznie oraz obejmuje szeroko rozumiane nano-objekty oraz nanostrukturalne materiały (także kompozytowe). W tym miejscu warto zaznaczyć, jak szeroka jest to definicja. Bowiem zwykle przyjmuje się, że za nanomateriał uznaje się materiał, którego jeden z wymiarów mieści się w granicy od 1 nm do 100 nm (ISO 80004-1:2023, 2023). Tabela 3.1 przedstawia uogólnioną klasyfikację nanomateriałów celulozowych (CNM).

Tabela 3.1. Podejście do klasyfikacji nanomateriałów celulozowych.
Opracowanie własne na podstawie (TAPPI WI 3021, 2011 oraz ISO 80004-1:2023, 2023).

Nanomateriały (nanostruktury) celulozowe (CNM)	Symbol	Nazwa struktury	Średnica	Długość	Współczynnik kształtu*	Krystaliczność %
	CNC	Nanokryształy celulozy	3-5 [nm]	5 – 70 [nm]	>5	72-80
	CNF	Nanofibryle celulozy	3-100 [nm]	<100 [μm]	>50	
	CMC	Mikrokryształy celulozy	10 – 15 [μm]	-	<2	50-65
	CMF	Celuloza mikrofibrylarna	10 – 100 [nm]	0,5 – 50 [μm]	10 – 100	

*L/D – jako stosunek długości do średnicy struktury

Najmniejszymi wśród nanostruktur są nanokryształy celulozy (CNC). Mają one kształt wydłużonych prętów o średnicy kilku nanometrów, zaś ich długość wynosi od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Otrzymuje się je głównie poprzez ekstrakcję kwasem (najczęściej siarkowym(VI) oraz chlorowodorowym). W wyniku tego procesu usuwane są obszary amorficzne w natywnym materiale celulozowym przy zachowaniu obszarów krystalicznych, które odzyskuje się z roztworu kwasu (Kargarzadeh i in., 2017). Pierwsze doniesienie na temat otrzymania nanokryształów z włókien celulozy datowane jest na 1947 r. Metoda została opisana przez Nickersona i Harbla (1947) i jest stosowana do dzisiaj. Ogólny mechanizm tego procesu związany jest z charakterystyczną budową mikrofibryli, a więc łańcucha polimerowego, celulozy. W trakcie omawianego procesu dochodzi do degradacji włókien celulozowych na skutek różnej szybkości hydrolizy domen krystalicznej oraz amorficznej. Szybciej rozpadają się obszary amorficzne. CNC charakteryzują się nie tylko relatywnie wysokim stopniem krystaliczności, ale także wysoką czystością. Materiały tego typu bywają również nazywane w literaturze celulozą nanokrystaliczną (CNN, *Nanocrystalline cellulose*). Do CNC zalicza się również nanowąsy (nanowiskersy) celulozy (CNW, *Cellulose nanowhiskers*) charakteryzujące się prostokątnym przekrojem poprzecznym (Hutten, 2016).

Nanofibryle celulozy (CNF, *Cellulose nanofibres* lub *cellulose nanofibris*) odznaczają się wyraźnie mniejszą krystalicznością bowiem w swej strukturze zawierają zarówno obszary amorficzne jak i krystaliczne. Otrzymuje się je metodami mechanicznymi. Najczęściej spotykanymi są: homogenizacja wysokociśnieniowa, mielenie kriogeniczne, mielenie, działanie ultradźwiękami oraz mikrofluidyzacja. Procesy te mogą być poprzedzone chemiczną obróbką wstępną, na przykład przy zastosowaniu enzymów lub środków utleniających (Lavoine i in., 2012). Równoważnie, struktury takie, nazywane są również celulozą nanofibrylowaną, nanofibrylarną oraz nanowłóknami celulozowymi.

Zagregowane nanostruktury celulozy nazywa się mikrokryształami celulozy (MCC) oraz celulożą mikrofibrylarną (MFC). MCC charakteryzuje się wysokim stopniem krystaliczności. Struktury te o średnicy kilkunastu mikrometrów są zagregowanymi pakietami celulozy. Zwykle MCC otrzymuje się w wyniku częściowej depolimeryzacji celulozy o wysokiej czystości. Materiał ten nazywany jest również celulożą mikrokrystaliczną (MMC, *Microcrystalline cellulose*) (Thoorens i in., 2014).

Elementy morfologiczne MFC stanowią agregaty pojedynczych mikrofibryl celulozy. Jeśli założyć, że mikrofibryle mają strukturę włókien o grubości w zakresie od 2 do 10 nm i długości kilkudziesięciu mikrometrów to można powiedzieć, że MFC składa się z około 10 do 15 mikrofibryli celulozy (Siró i Plackett, 2010). MFC tworzą splecione sieci. Cechą strukturalną tych materiałów jest ich semikrystaliczność. MFC otrzymuje się w procesach mechanicznych, co prowadzi do znacznego zwiększenia powierzchni i objętości właściwej względem celulozy natywnej (Herrick i in., 1983).

W części badawczej niniejszej pracy wytworzono głównie funkcjonalne nanokryształy celulozy, które nazywane będą nanostrukturami celulozy.

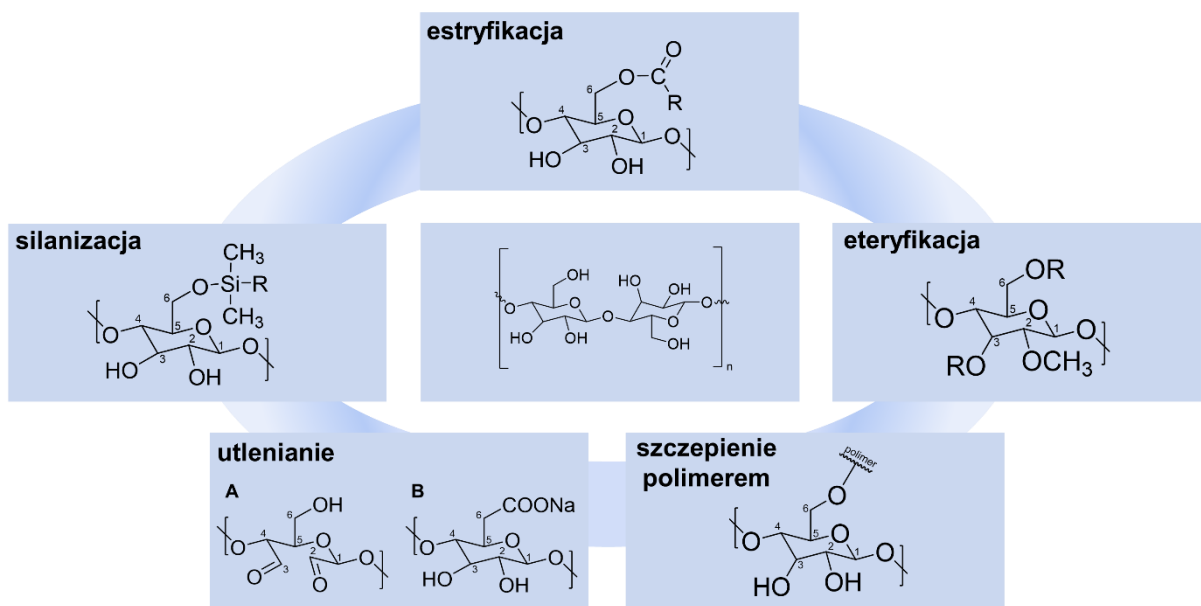
3.3 Metody modyfikacji powierzchni (nano)celulozy

Obecność w strukturze powierzchniowej licznych grup hydroksylowych (–OH) sprawia, że cząsteczki celulozy charakteryzują się dobrą reaktywnością. Pierwszorzędowa grupa hydroksylowa przy atomie węgla C₆ charakteryzuje się najwyższą reaktywnością. Pozostałe grupy –OH zlokalizowane przy C₂ i C₃ są alkoholami drugorzędowymi – ich reaktywność jest około dziesięciu razy niższa w stosunku do grupy zlokalizowanej przy C₆ (numerację atomów węgla pokazano na rysunku 3.3). Powodem takiej różnicy w reaktywności jest zawada steryczna, bowiem grupa –OH przy C₆ związana jest chemicznie tylko z jedną grupą alkilową w przeciwieństwie do C₂ i C₃, które związane są z dwoma grupami (Abushammala i in., 2019; Jaffar i in., 2022; Sacui i in., 2014). Ze względu na fibrylarną strukturę surowców

celulozowych, wszelkie reakcje zachodzą głównie na powierzchni włókien. Zaś biorąc pod uwagę charakter semikrystaliczny materiału, reakcje w większości zachodzą w obszarach amorficznych (Rabek, 2023).

Do głównych motywów przeprowadzania modyfikacji powierzchni materiałów celulozowych zaliczyć należy: dezintegrację mikrostruktur do nanostruktur, zmianę gęstości ładunku powierzchniowego ukierunkowaną na kontrolowanie oddziaływań elektrostatycznych z innymi cząsteczkami lub cząstkami, wprowadzenie grup funkcyjnych umożliwiających kowalencyjne przyłączenie innych związków chemicznych, tworzenie materiałów o pożądanym cechach i właściwościach (Tavakolian i in., 2020) oraz zapobieganie agregacji nanocelulozy poprzez zwiększenie jej stabilności.

Podstawowe sposoby modyfikacji charakteru powierzchni celulozy związane są z przekształcaniem grup $-OH$ w grupy: sulfonowe ($-SO_3H$), karboksylowe ($-COOH$), aldehydowe ($-CHO$), aminowe ($-NH_2$) oraz tiolowe ($-SH$). Reakcje te są stosunkowo łatwe w przeprowadzeniu i prowadzić mogą do otrzymania zarówno produktów końcowych, jak i produktów pośrednich – substratów kolejnych reakcji funkcjonalizacji o bardziej złożonym charakterze (Tao i in., 2024). Najprostszym jednak sposobem jest modyfikacja niekowalencyjna, polegająca na adsorpcji związków powierzchniowo czynnych, polielektrolitów lub przeciwnie naładowanych nanocząstek i polimerów.



Rysunek 3.3. Popularne kierunki chemicznej modyfikacji powierzchniowej celulozy.
Objaśnienie w tekście.

Na rysunku 3.3. przedstawiono najszerzej opisane w literaturze kierunki modyfikacji celulozy. Większość z tych reakcji może prowadzić do zmian właściwości chemicznych zarówno zewnętrznej powierzchni fibryli celulozy (nie narusza to wewnętrznej struktury krystalicznej), jak i całych łańcuchów biopolimeru.

Estryfikacja polega na modyfikacji grup –OH obecnych w celulozie wiązaniem estrowym. Przykładowo, reakcja z bezwodnikiem kwasowym prowadzi do powstania wiązania estrowego i wprowadza do modyfikowanego materiału grupę karboksylową. Estryfikacja najczęściej bywa wykorzystywana do przeprowadzenia sulfonowania, fosforylacji czy też acetylacji (octany, na przykład acetyloceluloza). Najszerzej znanymi nieorganicznymi estrami celulozy są nitroceluloza oraz ksantogenian celulozy (Wang i in., 2018). Estryfikacja może być użyteczna dla zwiększania hydrofobowości celulozy, poprzez zastąpienie hydrofilowych grup hydroksylowych niepolarnymi podstawnikami (Ioelovich, 2021).

Do modyfikacji dyspergowalności oraz właściwości międzyfazowych materiałów celulozowych szeroko używa się również reakcji silanizacji (Nakatani i in., 2011). W literaturze dokładnie opisano wprowadzanie tą metodą szeregu różnych grup funkcyjnych, takich jak na przykład: alkilowych, winylowych, tiolowych, azydowych, czy aminowych. Reakcje te prowadzi się z reguły w obecności wody (Abdelmouleh i in., 2002; Ludovici i in., 2023).

Innym sposobem modyfikacji, jest reakcja grup hydroksylowych prowadząca do powstania wiązania eterowego. Reakcja ta przebiega w warunkach zasadowych, głównie prowadząc do przyłączenia halogenków organicznych. Przykładami eterów celulozy są: metyloceluloza, hydroksymetyloceluloza, czy stosowana powszechnie jako emulgator i środek zagęszczający – karboksymetyloceluloza, jej sól sodowa (Ciabach, 1990). Istotne zastosowanie ma etyloceluloza, która jest szeroko stosowana jako między innymi żywica termoplastyczna. Ważnym reprezentantem jest także hydroksypropyloceluloza, stosowana jako środek klejący czy żelujący (You i in., 2022).

Szczepienie polimerem polega w zasadzie na przyłączeniu cząsteczek substancji chemicznej (w szczególności innych polimerów) zawierających grupy funkcyjne do łańcucha głównego celulozy. Podejście to pozwala na modyfikację fizykochemii powierzchni celulozy bez ingerencji w wewnętrzną strukturę. Miejscem szczepienia są liczne grupy hydroksylowe. Modyfikacje takie prowadzi się w celu kontrolowania zwilżalności materiału, stabilności mechanicznej, odporności termicznej, czy też wprowadzenia zdolności wymiany jonowej (Yadav i in., 2023).

Reakcje utleniania celulozy prowadzi się z reguły celem przygotowania powierzchni do dalszej funkcjonalizacji. Do najistotniejszych i szeroko opisanych w literaturze należą:

regioselektywne utlenianie przy użyciu nadjodanu sodu lub potasu (rysunek 3.3.A, co zostanie szerzej omówione w kolejnym podrozdziale) oraz utlenianie katalizowane rodnikiem 2,2,6,6-tetrametylopiperydyno-1-oksylu (TEMPO, rysunek 3.3.B). Reakcje prowadzą do funkcjonalizacji celulozy. W przypadku pierwszej metody, przy atomach węgla C₂ oraz C₃ powstają grupy aldehydowe, zaś w przypadku drugiej z metod przy atomie węgla w pozycji C₆ formowane są grupy karboksylowe (Toshikj i in., 2019; Wąchała i in., 2011).

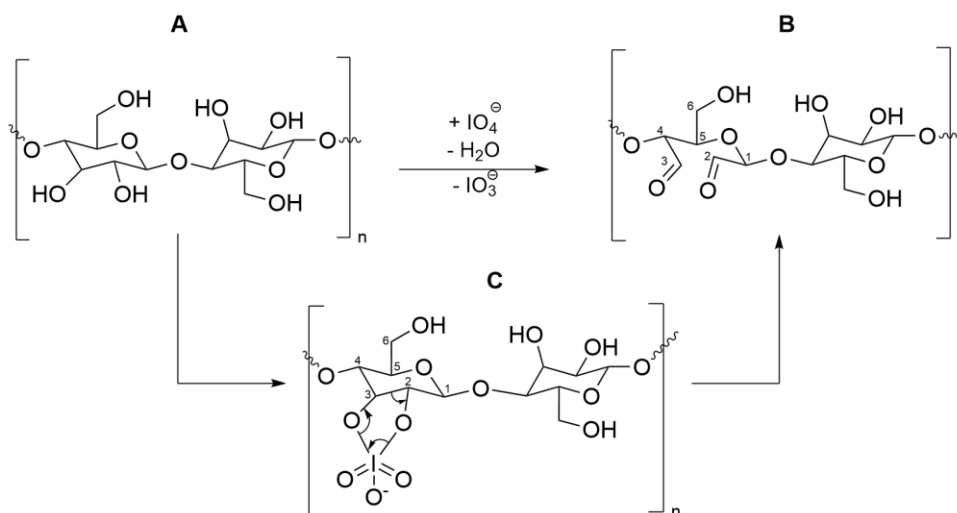
Warunki prowadzenia zarówno reakcji chemicznych, jak i procesów mechanicznych z udziałem materiałów celulozowych powinny być prowadzone w łagodnych warunkach mając na uwadze fakt podatności surowca na zmiany morfologiczne oraz właściwości krystaliczne (Tortorella i in., 2020). Zmiany właściwości fizycznych są jednak niezbędne dla zwiększenia powierzchni kontaktu reagentów z grupami –OH, szczególnie tych obecnych wewnątrz matrycy fibryli celulozy oraz rozwarstwienia tej struktury. Z punktu widzenia inżynierii reakcji, istotne jest również zwiększenie dostępności obszarów amorficznych (Rabek, 2023).

3.4 Utleniająco-redukcyjna obróbka chemiczna (nano)celulozy w kierunku otrzymania materiałów o charakterze amfifilowym

Jednym ze sposobów otrzymywania materiałów celulozowych o charakterze amfifilowym jest dwustopniowa reakcja, w której najpierw utlenia się celulozę, a następnie na drodze redukcji w prowadzi się aminę.

3.4.1 Obróbka utleniająca z nadjodanem sodu

Pomimo, że sposób syntezy celulozy 2,3-dialdehydowej (DAC) w obecności jonów jodanowych znany jest od dziesięcioleci, wciąż stanowi przedmiot badań. Pomimo wątpliwości, co do oddziaływania nadjodanu sodu lub potasu na środowisko w reakcji tej upatruje się wysoki potencjał dla wytwarzania DAC jako substratu dla nowych materiałów (Sun i Jiang, 2024). Potencjał ten wynika z wysokiej selektywności, łagodnych warunków oraz ogólnej prostoty jej prowadzenia. Użycie nadjodanu (sodu lub potasu) prowadzi do regioselektywnego utlenienia sąsiadujących ze sobą grup hydroksylowych zlokalizowanych przy atomach węgla C₂ oraz C₃ (rysunek 3.4.A) w jednostce anhydroglukozy. W wyniku tej reakcji powstają dwie grupy aldehydowe i dochodzi do usunięcia wiązania węgiel-węgiel między wspomnianymi atomami (rysunek 3.4.B). Reakcja ta przebiega z wytworzeniem produktu pośredniego (cykliczny ester nadjodanowy, rysunek 3.4.C) (Dalei i in., 2022).



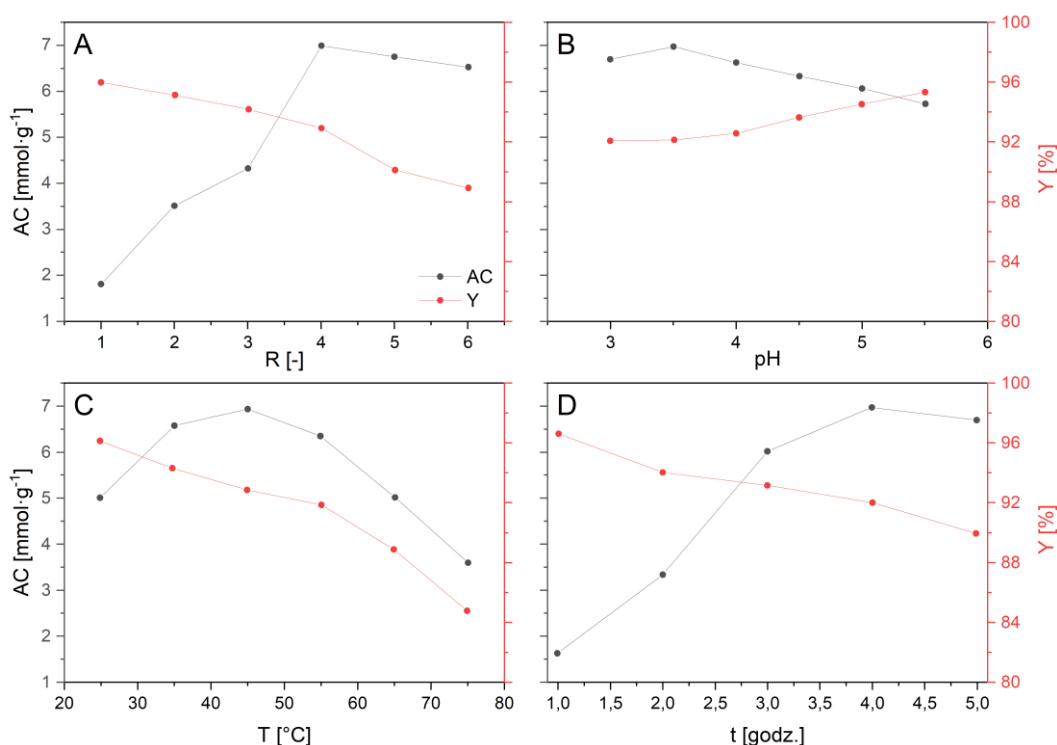
Rysunek 3.4. Reakcja regioselektywnego utleniania anhydroglukozy w obecności kationów IO_4^- .

Podczas reakcji, naturalnie, dochodzi do strat, które spowodowane są szeregiem czynników. Równoległe do samej reakcji utleniania zachodzą reakcje degradacji, które obniżają końcową wydajność. Pod wpływem odczynu reakcji, który z natury musi być kwasowy, dochodzi nieuchronnie do fragmentacji na drodze hydrolizy kwasowej. Mechanizm ten typowo polega na degradacji wiązań β -1-4-glikozydowych, przez co dochodzi do powstawania niejednorodnych strukturalnie form i to zarówno celulozy, jak i produktu reakcji. Jest to zatem układ reakcji równoległych (Sultana i in., 2024). Wiadomo również, że utworzone grupy aldehydowe podlegać mogą dalszym reakcjom z sąsiadującymi grupami hydroksylowymi przez co dochodzi do powstawania acetalu oraz hemiacetalu (Simon i in., 2023). Im większy jest stopień utlenienia DAC, tym łatwiej zachodzi degradacja materiału.

Ze względu na zmienne właściwości surowca celulozowego zwykle parametry syntezy dobierane są empirycznie, a liczba prac, w których za cel postawiono sobie zbadanie ogólnego wpływu czasu prowadzenia reakcji, temperatury, ilości nadjodanu sodu czy obecności aktywatorów w postaci soli metali jest niewielka. W większości raportowanych badań podstawowych, przeważa podejście, w którym dąży się do maksymalizacji wydajności reakcji – to jest uzyskania jak największej masy włókien DAC. Przykłady prac, w których poszukiwano wpływu wybranych parametrów procesowych na efekt omawianej reakcji zostaną przedstawione poniżej.

W swojej pracy Sun i współpracownicy (Sun i in., 2015) badali wpływ warunków reakcji, takich jak stosunek masowy nadjodanu sodu do celulozy (R), pH, temperatura, czas prowadzenia reakcji na jej wydajność (Y) oraz zawartość aldehydów (AC) w celu poszukiwania optymalnych parametrów. Do badań użyto bielonej pulpy eukaliptusowej (długość włókien

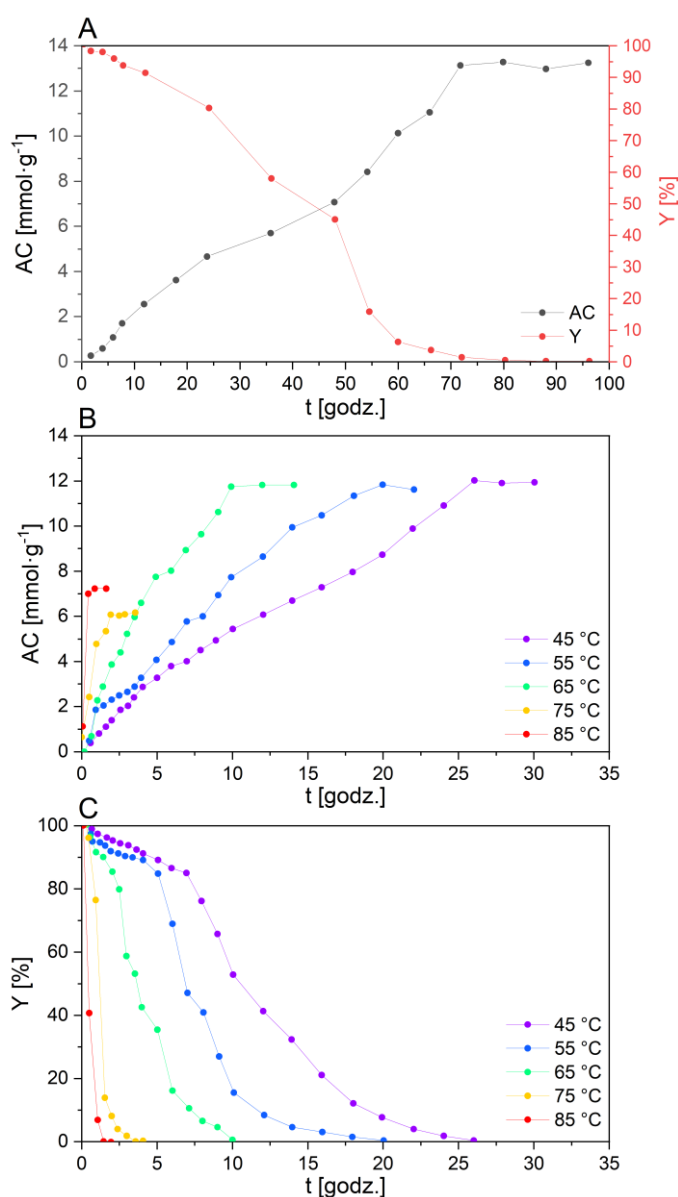
0,682 mm, grubość 16,3 μm). Wyniki ich badań przedstawiono na rysunku 3.5. Jak widać, wraz ze wzrostem R rośnie zawartość aldehydów, osiągając maksimum dla R równego 4 (wówczas AC wynosi około $7,0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), po czym, w miarę zwiększania R stopniowo maleje. Wydajność zaś maleje wraz ze wzrostem R (rysunek 3.5.A). Jeśli chodzi o pH (rysunek 3.5.B), to najwyższą zawartość aldehydów uzyskano prowadząc reakcję przy wartości 3,0-3,5. Wraz ze wzrostem pH wartość parametru AC maleje, podczas gdy Y rośnie. Rozpatrując wpływ temperatury (rysunek 3.5.C) zauważyć można, że największą wartość AC uzyskano ogrzewając układ reakcyjny do temperatury około $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Powyżej tej temperatury obserwuje się wyraźny spadek wartości zawartości aldehydów w produkcie. Im wyższa jest temperatura prowadzenia reakcji, tym niższa jest wydajność (około 96% w temperaturze $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i około 85% w temperaturze $75 \text{ }^\circ\text{C}$). Ostatnim z badanych czynników był czas (rysunek 3.5.D). Wyraźnie widać, że im był on dłuższy, tym osiągnano większą wartość AC . Wydajność maleje nieznacznie (z 96% po 1 godz. prowadzenia reakcji, do 90% po 5 godzinach od jej rozpoczęcia).



Rysunek 3.5. Wpływ stosunku masy nadjodanu sodu do celulozy R (A), pH (B), temperatury (C) oraz czasu trwania (D) na zawartość aldehydów – AC , w DAC oraz wydajność – Y , reakcji regioselektywnego utleniania celulozy. Opracowanie na podstawie danych (Sun i in., 2015).

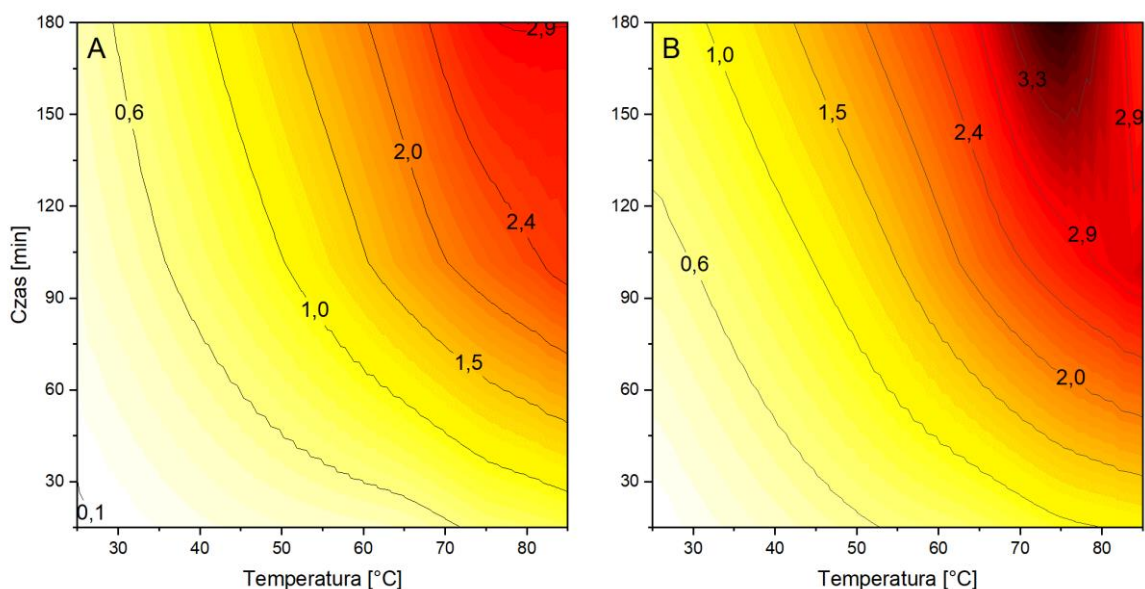
Wyraźny wpływ czasu i temperatury widoczny jest również w wynikach prac Yana i współpracowników (Yan i in., 2019). Badano jednak o wiele dłuższy czas reakcji, zaś jako surowca celulozowego użyto dezintegrowanych ciśnieniowo nanowłókien celulozy z pulpy bambusowej. Stosunek molowy R był stały i wynosił 1,5. Jak widać na rysunku 3.6.A,

w przypadku reakcji prowadzonej w temperaturze 25 °C zawartość aldehydów stopniowo wzrastała wraz z upływem czasu. Maksymalną wartość AC, wynoszącą około 13 mmol·g⁻¹ osiągnięto po około 70 godzinach. W tym wypadku również zauważono, że wraz z dłuższym czasem prowadzenia reakcji, jej wydajność spada. Po około 70 godzinach wynosi ona około 1,5%. Tak duży poziom strat związany jest nie tylko z wysoką AC, ale także z faktem, iż utlenianiu poddawano nanostruktury. Analiza wpływu temperatury reakcji (rysunek 3.6.B – C) pozwala również potwierdzić tendencje wykazane przez Suna. A zatem, wraz ze wzrostem temperatury szybciej osiągniata jest wysoka zawartość aldehydów, lecz do temperatury 65 °C. Powyżej niej AC spadała znacznie (z około 12 do około 6-7 mmol·g⁻¹). Im wyższa była temperatura i dłuższy czas prowadzenia reakcji, tym niższa była wydajność.



Rysunek 3.6. Wpływ czasu (A) i temperatury (B,C) prowadzenia reakcji regioselektywnego utleniania celulozy na zawartość aldehydów – AC (B) oraz jej wydajność – Y (C).
Opracowanie na podstawie danych (Yan i in., 2019).

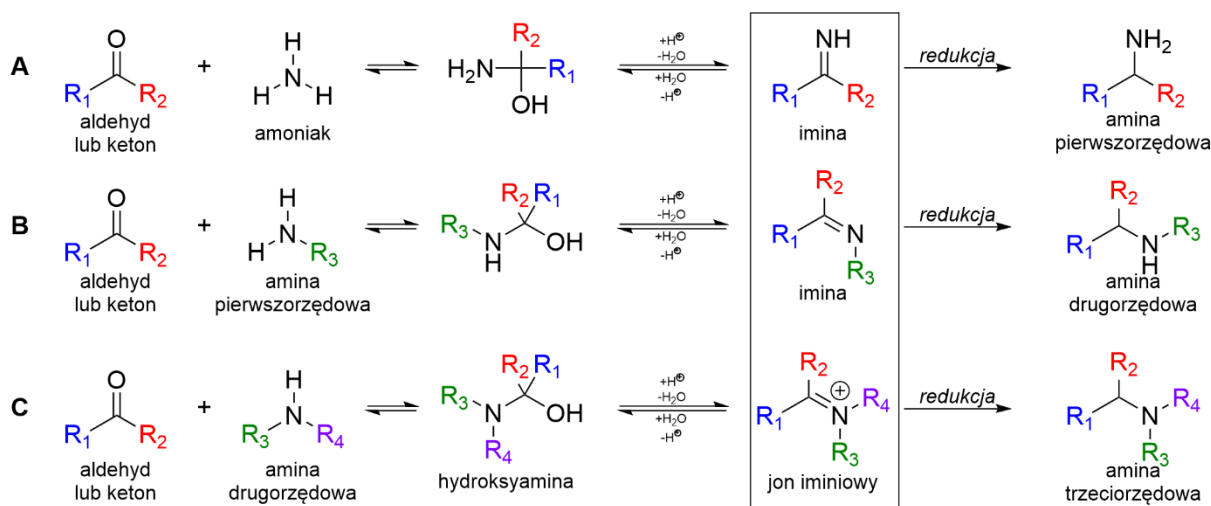
Jak widać podwyższona temperatura może wpływać negatywnie na zawartość grup aldehydowych w DAC, co związane jest z degradacją nadjodanu sodu. Jednakże w takich warunkach procesowych, efektywność reakcji można zwiększyć, jeśli do układu doda się aktywatora. Aktywatorem takim mogą być chlorki metali, które rozluźniają strukturę celulozy – osłabiają międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami celulozy, przez co dochodzi do zwiększenia powierzchni kontaktu (Röder i in., 2001). Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Sirvio i współpracowników (2011) stosując chlorek litu oraz podwyższoną temperaturę można osiągnąć znaczną zawartość grup aldehydowych w krótkim czasie. Jednakże prowadzenie procesu w obecności tej soli w temperaturze powyżej 75 dłużej niż 2 godziny może doprowadzić do niekorzystnego rozpadu utleniacza. Dodatkowo, na skutek osłabienia oddziaływań między poszczególnymi łańcuchami biopolimeru, przy wysokiej temperaturze dochodzić może do szybszego rozpuszczania. Zatem stosując to rozwiązanie należy również odnaleźć pseudooptymalne warunki. Na podstawie danych uzyskanych przez autora i współpracowników stworzono mapy powierzchniowe obrazujące wpływ temperatury i czasu na AC (rysunek 3.7.A – B). Jak widać możliwe jest zwiększenie efektywności reakcji nawet dwukrotnie przy zastosowaniu chlorku litu (LiCl). W badaniach tych stosunek LiCl do celulozy wnosił $0,7 \text{ (mol} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$.



Rysunek 3.7. Wpływ temperatury i czasu reakcji na zawartość grup aldehydowych w produkcie, w układzie reakcyjnym bez (A) i w obecności (B) Li^+ jako aktywatora.
Opracowanie własne na podstawie danych (Sirvio i in., 2011)

3.4.2 Aminowanie redukcyjne celulozy 2,3-dialdehydowej

Omówienie metody przyłączania związków chemicznych z grupą aminową do włókien celulozy 2,3-dialdehydowej rozpoczniemy od ogólnego scharakteryzowania reakcji chemicznej zachodzącej pomiędzy związkami karbonyłowymi, a aminami. Redukcyjne aminowanie to reakcja chemiczna związków karbonylowych z amoniakiem lub aminami, która prowadzona jest w obecności czynnika redukującego (Abdel-Magid, et al., 1996). Ze względu na użyty substrat, otrzymuje się odpowiednio: z amoniaku – aminę pierwszorzędową (rysunek 3.8.A), z aminy pierwszorzędowej – aminę drugorzędową (rysunek 3.8.B) oraz z aminy drugorzędowej – aminę trzeciorzędową (rysunek 3.8.C). Stąd reakcja ta jest jedną z najbardziej uniwersalnych metod otrzymywania amin o różnej rzędowości.



Rysunek 3.8. Aminowanie redukcyjne związków karbonylowych aminami o różnej rzędowości.

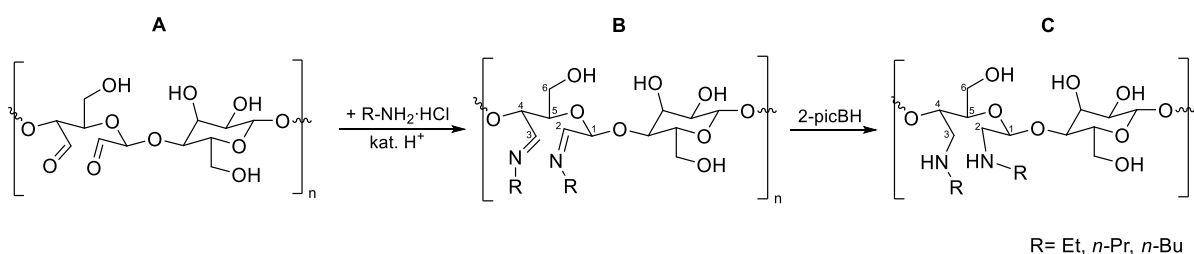
Opracowanie własne na podstawie (Abdel-Magid, et al., 1996).

Jak widać na rysunku 3.8 aminowanie redukcyjne związków karbonylowych odbywa się wieloetapowo. W wyniku reakcji aldehydu lub ketonu z aminą dochodzi do wytworzenia formy pośredniej – hydroksyloaminy (karbinoloaminy). Następnie w wyniku dehydratacji powstają związki z ugrupowaniem iminowym ($-C=N-$). Biorąc pod uwagę kwasowe środowisko prowadzenia reakcji w układzie zachodzi także protonowanie grupy hydroksylowej ($-OH$), będącej ugrupowaniem formy pośredniej, w wyniku czego powstaje jon (kation) iminowy (rysunek 3.8.C). Kwas jest zatem katalizatorem reakcji. Skutkiem tego, w literaturze, w znakomitej większości można odnaleźć rozwiązania prowadzenia aminowania redukcyjnego w warunkach lekko kwasowych lub obojętnych, bowiem ostatni etap polega na redukcji jonu iminowego do aminy. Jeżeli w reakcji dochodzi do wytworzenia formy pośredniej w postaci iminy lub jonu iminowego, wówczas mówimy o aminowaniu pośrednim, ponieważ tak powstałe cząsteczki redukuje się w oddzielnym etapie. Przypadek, w którym cząsteczka

aldehydu lub ketonu reaguje bezpośrednio z czynnikiem redukującym i nie dochodzi do powstania formy z ugrupowaniem $-C=N-$ nazywa się aminowaniem bezpośrednim.

Krytyczną kwestią jest dobór czynnika redukującego. Jeśli rozważać aminowanie pośrednie należy zwrócić uwagę na obecność w układzie reakcyjnym dwóch form z wiązaniami podwójnymi, to jest $C=N$ oraz $C=O$. Aby reakcja została skierowana na właściwą drogę oraz aby nie dochodziło do redukcji substratu, idealny czynnik redukujący musi być selektywny wobec ugrupowań iminowych przy obecności grup karbonylowych (Ruhaak i in., 2010).

Jednym ze stosowanych reduktorów jest kompleks boranowy 2-metylopirydyny (2-pikolino boran). Redukcja za pomocą 2-pikolino boranu, zachodzi w warunkach lekko kwasowych (Sato i in., 2004). Warunki takie są korzystne głównie z dwóch powodów. Po pierwsze, grupy aldehydowe w celulozie dialdehydowej mogą występować zarówno w formie zamaskowanej jak i wolnej. Obniżenie pH sprzyja przesunięciu równowagi w kierunku bardziej reaktywnej formy, to jest grupy karbonylowej. Dodatkowo, w niższym pH, dochodzi do zatrzymania szeregu niekorzystnych z punktu wydajności syntezy reakcji ubocznych beta-eliminacji (Maekawa i Koshijima, 1991; Simon i in., 2023). Równanie reakcji przedstawiono na rysunku 3.9. Z celulozy 2,3-dialdehydowej (A) poddanej działaniu aminy w warunkach kwasowych powstaje forma pośrednia (imina, B), która następnie jest redukowana do właściwej celulozy aminowanej (C).



Rysunek 3.9. Reakcja aminowania pośredniego celulozy dialdehydowej.

Wyniki wybranych, najbardziej reprezentatywnych prac dotyczących funkcjonalizacji liniowymi aminami zestawiono w tabeli 3.2. Dla porównania przedstawiono również pracę, w której do celulozy 2,3-dialdehydowej przyłączono taurynę. Jak widać, reakcja wymaga stosunkowo dużego nadmiaru aminy (10-krotnego względem zawartości grup aldehydowych) oraz cechuje się długim czasem trwania wynoszącym 72 godziny (Sirviö i in., 2013, 2016). Skrócenie czasu reakcji do 24 godzin oraz zmniejszenie nadmiaru aminy (do 4.1 względem zawartości grup aldehydowych) zaproponował Simon i współpracownicy (Simon i in., 2022) uzyskując tym samym wyższy stopień konwersji (to znaczy więcej grup aldehydowych uległo konwersji w porównaniu do reakcji prowadzonej w warunkach standardowych).

Tabela 3.2. Zestawienie parametrów i wyniki reakcji reduktywnej aminacji przy udziale 2-pikolino boranu.

L.p.	Surowiec celulozowy	Zawartość grup aldehydowych	Amina*/ aminokwas	Nadmiar aminy, czas trwania i temperatura reakcji aminowania	Nadmiar reduktora	Stopień podstawienia aminą	Źródło
1	Suche arkusze bielonej pulpy celulozowej z brzozy (<i>Betula verrucosa</i> i <i>pendula</i>)	27%	Tauryna (TAC)	10-krotny RT; 72 godz.	13,4 mmol	0,75 mmol·g ⁻¹	(Sirviö i in., 2013)
2	Suche arkusze bielonej pulpy z brzozy (<i>Betula pendula</i>)	63%	etyloamina (EAC), n-butyloamina (BAC), n-heksyloamina (HAC)	10-krotny względem [CHO]** RT; 72 godz	2-krotny względem [CHO]**	EAC 0,43 mmol·g ⁻¹ / 5,7% BAC 0,50 mmol·g ⁻¹ / 6,1% HAC 0,88 mmol·g ⁻¹ / 8,1%	(Sirviö i in., 2016)
3	Pulpa bielona	b/d	Metyloamina (MAC), n-butyloamina (BAC), n-heksyloamina (HAC)	MAC 10,42 g BAC 16,92 g HAC 21,25 g RT; 72 godz.	3,30 g	MAC 0,74-1,06 mmol·g ⁻¹ BAC 0,59-0,68 mmol·g ⁻¹ HAC 0,76-0,91 mmol·g ⁻¹	(Hartmann, 2018)
4	Masa celulozowa (siarcznowana) z drewna iglastego (mieszanka świerku i sosny); Celuloza mikrokrystaliczna (Avicel)	8 i 39%	n-butyloamina (BAC), n-heksyloamina (HEX)	4,1-krotny względem [CHO]** 45 °C; 24 godz.	2-krotny względem [CHO]**	Z DAC 8%: BAC: 1,3% HAC: 1,4% Z DAC 39%: Butyl: 8,4% Hexyl: 9,8%	(Simon i in., 2022)

*- jako chlorowodorek, ** - względem zawartości aldehydy

4. Podstawy fenomenologiczne procesów agregacyjnych i termodynamiki układów dyspersyjnych

4.1 Zwilżanie powierzchni

Zwilżalność powierzchni ciała stałego zdefiniować można jako jego zdolność do interakcji z daną cieczą. Stopień tych interakcji zależy od składu chemicznego powierzchni oraz jej struktury mikroskopowej. Rysunek 4.1. w sposób schematyczny przedstawia kroplę cieczy posadzoną na powierzchni ciała stałego. W punkcie, w którym spotykają się trzy fazy, tj. ciało stałe, ciecz i gaz ustala się równowaga sił, rozumianych jako napięcia międzyfazowe (Sonntag, 1982). Są to napięcia międzyfazowe na granicy fazowej gaz-powierzchnia ciała stałego (γ_{sg}), ciało stałe-ciecz (γ_{sl}) oraz ciecz-gaz (γ_{lg}). Efekt równowagi tych sił stanowi kąt zwilżania (θ), zawarty pomiędzy styczną granicy faz gaz-ciecz i granicą faz ciało stałe-ciecz w punkcie kontaktu trzech faz. Wartość tego kąta stanowi miarę zwilżalności powierzchni przez ciecz.



Rysunek 4.1. Metoda pomiaru zwilżalności powierzchni siedzącą kroplą i układ sił.

Równowagę tych sił opisuje równanie zaproponowane przez Younga, a mające postać (Young, 1805):

$$\gamma_{lg} \cdot \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (4.1)$$

Uzyskiwana na podstawie równania (4.1) wartość kąta zwilżania jest zatem nazywana równowagową. W ujęciu termodynamicznym, powierzchnia hydrofilowa to taka, dla której zmierzona wartość kąta zwilżania wodą można zapisać w przedziale: $0^\circ < \theta < 90^\circ$.

Większość z powierzchni na których wykonywany jest pomiar kąta zwilżania, charakteryzuje się pewną chropowatością, lub nawet w przypadku minerałów – porowatością (Kwok i in., 1998). W tym przypadku, wobec odstępstwa od założeń Younga otrzymywana wartość stanowi pozorny kąt zwilżania. Dodatkowe zjawiska, jakie mogą wpływać na wyniki pomiarów tą metodą to reaktywność powierzchni z cieczą lub gazem, a także jej rozpuszczalność. Najważniejszym jednak warunkiem związanym z wykorzystaniem tej metody w pracach analitycznych jest ten mówiący, że powierzchnia, na której posadza się kroplę musi być płaska i homogeniczna (Chau, 2009).

Zwilżalność ciała stałego jest kluczowym zagadnieniem, jeśli chodzi o przewidywanie odpowiedzi flotacyjnej a także badanie wpływu odczynników modyfikujących powierzchnię ciał stałych. Według Drelicha i Marmura (2018) bardzo dobrze flotujące ciała stałe to te, dla których kąt zwilżania wynosi więcej niż 50°.

4.2 Energia powierzchniowa ciała stałego

Stopień w jakim materiał jest zwilżany przez ciecz zależy od jego energii powierzchniowej (Ali i in., 2013). Im większa jest wartość energii powierzchniowej, tym jest on lepiej zwilżany przez wodę (a więc bardziej hydrofilowy).

Z termodynamicznego punktu widzenia, atomy lub cząstki znajdujące się na granicy fazowej ciała stałego charakteryzują się wyższą energią niż te w jego głębi. Wielkością, która opisuje tę swoistą nierównowagę sił jest swobodna energia powierzchniowa (γ) (Barnat-Hunek, 2016). Zdefiniować można ją jako pracę (W) potrzebną do utworzenia nowej jednostki powierzchni (A), zakładając jako zmienne ustalone temperaturę (T), ciśnienie (p) i skład (n) w fazie powierzchniowej. Przy założeniu, że proces jest izotermiczny można zapisać pochodną cząstkową w postaci:

$$\gamma = \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right)_{T,p,n} \quad (4.2)$$

Wykonanie tej pracy, wobec powyższej definicji, ma mieć miejsce w przypadku, kiedy próbuje się rozdzielić dwie fazy będące ze sobą w równowadze termodynamicznej (Marc Douillard i Salles, 2004).

Kolejnym istotnym zagadnieniem jest całkowita swobodna energia powierzchniowa ciała stałego (γ^{TOT}). Jej wielkość jest sumą wartości dwóch składowych: dyspersyjnej (γ^{LW}) oraz polarnej (γ^{AB}). Składowa γ^{LW} opisuje swobodną energię powierzchniową wynikającą z oddziaływań van der Waalsa, a zatem reprezentuje oddziaływania dyspersyjne (siły dyspersyjne Londona), indukcyjne o dalekim zasięgu (Debayowskie) oraz oddziaływań Kessoma (dipol-dipol). Składową tę nazywa się Lifshitz-van der Waalsa i opuje ona oddziaływania o charakterze niepolarnie. Składowa γ^{AB} zaś opisuje oddziaływania o charakterze polarnym (na przykład wiązania wodorowe). Jej idea oparta jest o teorię oddziaływań kwasowo-zasadowych wyprowadzoną przez Lewisa. Stąd γ^{AB} można opisać wydzielając jeszcze dwie jej części: elektrono-akceptorową oraz elektronowo-donorową. Wprost przypisując do wspomnianej teorii jest to część kwasowa (akceptor) i zasadowa (donor), co oznaczyć można odpowiednio symbolami γ^+ oraz γ^- (Chibowski i Hołysz, 1992). Części te,

w przeciwieństwie do składowych całkowitej energii powierzchniowej nie są addytywne (van Oss i in., 1988), co ilustruje zapis:

$$\gamma^{TOT} = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (4.3)$$

Wprowadzając pojęcie pracy adhezji, którą należy rozumieć jako nakład energii potrzebny do rozdzielenia dwóch faz niemieszających się ze sobą (Wojciechowski, 2011), można zapisać następujące wyrażenie:

$$W_{adh} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (4.4)$$

Wiedząc już, że zwilżalność powierzchni przez ciecz można określić ilościowo poprzez wyznaczenie kąta zwilżania (równanie 4.1), przy uwzględnieniu definicji W_{adh} opisanej przez równanie (4.4) uzyskuje się następującą zależność:

$$W_{adh} = \gamma_s (1 + \cos \theta) \quad (4.5)$$

zwaną równaniem Younga-Dupré (Van Oss i in., 1997). Sama praca adhezji jest zaś bezpośrednio powiązana z energią powierzchniową ciała stałego.

W związku z powyższym, jeśli rozpatrywać swobodną energię powierzchniową ciała stałego (s) zwilżanego przez ciecz (l) to może zostać ona wyrażona poprzez następujące równanie:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_l^{TOT} = 2 \left[\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_l^+ \gamma_s^-} \right] \quad (4.6)$$

Metodę określania wartości wszystkich składowych oraz ich części, a także swobodnej energii powierzchniowej zaproponował van Oss. Aby ją zastosować, należy wyznaczyć kąty zwilżania powierzchni ciała stałego przez ciecze referencyjne. Ciecze referencyjne to takie, dla których znane są składowe napięcia powierzchniowe. Zwykle do tego celu stosuje się dwie ciecze polarne oraz jedną ciecz niepolarną. Jak można wydedukować, składowa polarna dla cieczy niepolarnych będzie wynosiła zero (zarówno dla części kwasowej, jak i zasadowej). W ten sposób znając wartości θ dla każdej z cieczy referencyjnych generuje się po jednym równaniu (4.6). W kolejnym etapie rozwiązuje się układ równań (w tym wypadku trzech), dzięki któremu otrzymuje się pożądane wartości zmiennych (van Oss i in., 1988; Van Oss i in., 1997).

4.3 Oddziaływania między cząstkami w układach koloidalnych

Kluczowym zagadnieniem związanym z zastosowaniem praktycznym układów dyspersyjnych jest ich stabilność. Aby móc na nią wpływać istotnie staje się poznanie i zrozumienie oddziaływań, które decydują o zachowaniu cząstek ciała stałego rozproszonych

w cieczy. Najczęściej w układach tego typu identyfikuje się trzy typy oddziaływań: elektrostatyczne, dyspersyjne oraz hydrofobowe.

Ilościowym podejściem teoretycznym, do opisu stabilności dyspersji jest teoria DLVO. W swej klasycznej wersji została ona odkryta niezależnie przez badaczy radzieckich Lwa Derjaguina i Borysa Landaua (Derjaguin i Landau, 1941), a także badaczy niemieckich Everta Verweya i Teodora Overbeeka (Verwey i Overbeek, 1946). W swej treści teoria ta mówi o tym, że w układzie koloidalnym obserwuje się głównie dwa typy oddziaływań (sił): odpychanie lub przyciąganie, wynikające z istnienia podwójnej warstwy elektrycznej (V_E) oraz oddziaływania przyciągające van der Waalsa (V_W) (Hernández, 2023). Ich zakres oddziaływania wynosi od 0 do 100 nanometrów, przy czym oddziaływania van der Waalsa mają znacznie krótszy zasięg niż oddziaływania elektrostatyczne. Istotne znaczenie ma wypadkowa tych oddziaływań. Jeśli ma wartość dodatnią, to wówczas w układzie przeważają oddziaływania odpychające, a gdy ujemną dominują oddziaływania przyciągające. Teoria ta daje możliwość uzyskania danych do wykreślenia krzywej, która przedstawia zależność energii oddziaływań w funkcji odległości separacji. W przebiegu tej krzywej obserwuje się specyficzne maksimum, które określanie jest mianem bariery energetycznej. Jej przekroczenie stanowi warunek niezbędny połączenia cząstek koloidu (Israelachvili, 2010), a więc destabilizacji układu.

Modyfikacja wartości tych oddziaływań możliwa jest za sprawą użycia różnych substancji chemicznych. Dodanie takich substancji wprowadza istotne zmiany, które mogą prowadzić do zwiększenia lub zmniejszenia bariery energetycznej. W kontekście niniejszej dysertacji celem jest obniżenie lub nawet eliminacja tejże bariery tak, aby agregować cząstki i doprowadzić do destabilizacji za sprawą dodania do zawiesiny drobnych cząstek mineralnych aminowanych nanostruktur celulozy. Będzie to kluczowe zarówno dla realizacji flokulacji, jak i późniejszej flotacji. Zmniejszenie bariery energetycznej zwiększa bowiem prawdopodobieństwo przyłączenia cząstki do pęcherzyka gazu (Gomez-Flores i in., 2020).

Sposób obliczania wartości składowych energii oddziaływań zostanie omówiony rozpatrując układ badany w części eksperymentalnej, składający się z cząstki ciała stałego oraz nanostruktury celulozy znajdującym się w roztworze wodnym. Wielkość oddziaływania podwójnej warstwy elektrycznej, obecnej między dwiema powierzchniami można obliczyć przy użyciu następującego równania (Hogg i in., 1966):

$$V_E = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{R_p R_c}{R_p + R_c} (\psi_p^2 + \psi_c^2) \left[\frac{2\psi_s \psi_c}{\psi_s^2 + \psi_c^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} \right) + \ln (1 - e^{-2\kappa H}) \right] \quad (4.7)$$

W równaniu tym obecne są dwie stałe: przenikalność elektryczna próżni (ε_0) wynosząca $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ oraz względna przenikalność elektryczna fazy ciągłej (ε_r), która dla wody

wynosi 78,5. Wśród zmiennych wyróżnić należy R_s oraz R_c – promień cząstki ciała stałego (R_s) i nanostruktury celulozy (R_b) wyrażone w metrach. Zmienna ψ symbolizuje potencjał Sterna, który w obliczeniach zastępuje się wartością potencjału dzeta (w woltach). Zmienna H zaś, opisuje odległość pomiędzy powierzchniami i wyrażana jest w metrach. Ostatnia z wielkości to parametr Debye’a-Hückla (κ), będący odwrotnością grubości podwójnej warstwy eklektycznej i może zostać obliczony z zależności (Krozel i Saville, 1992):

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 N_A \sum c_i z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \quad (4.8)$$

Dla obliczenia wartości parametru Debye’a-Hückla konieczne jest uwzględnienie wielkości stałych, takich jak ładunek elementarny (e) wynoszący $1,602 \cdot 10^{-19}$ C, liczba Avogadro (N_A ; $6,025 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$), stała Boltzmana (k_B ; $1,3806 \cdot 10^{-23}$ J·K $^{-1}$) oraz temperatura (T). Parametr κ mówi o sile jonowej roztworu, toteż jego zmiennymi są wielkości takie jak stężenie jonów (c ; mol·m $^{-3}$) oraz ich ładunek (z).

Druga ze składowych opisuje oddziaływania van der Waalsa i może mieć postać (Yoon i Mao, 1996):

$$V_W = -\frac{R_s R_c}{R_s + R_c} \frac{A_{swc}}{6H} = -\frac{R_s R_c}{R_s + R_c} \frac{(\sqrt{A_s} - \sqrt{A_w})(\sqrt{A_c} - \sqrt{A_w})}{6H} \quad (4.9)$$

Parametr oznaczony symbolem A_{swc} to efektywna stała Hamakera. Jednostką jest dżul. Opisuje ona oddziaływania cząstkami (w tym przypadku cząstki mineralnej z nanostrukturą celulozy w wodzie). Oszacowania tego parametru można dokonać stosując przybliżenie ukazane w równaniu 4.9 (Israelachvili, 2010).

W układach, w których na V^{TOT} wpływają dodatkowe oddziaływania zastosowanie ma rozszerzona teoria DLVO, która powstała jako odpowiedź na obserwację badaczy z której wynikało, że wyliczenia zgodne z klasyczną teorią DLVO nie odpowiadały wynikom empirycznym. Szczególnie zjawisko to ma miejsce w sytuacjach skrajnej zwilżalności powierzchni cząstek ciała stałego (θ_s), gdy θ_s nie spełnia zależności $15 < \theta_s < 64$ (Yotsumoto i Yoon, 1993). Owymi dodatkowymi oddziaływaniami są odpychające siły hydratacji o krótkim zasięgu, a także oddziaływania hydrofobowe dalekiego zasięgu o charakterze przyciągającym. Siły hydrofobowe zostaną oznaczone symbolem V_H . Oddziaływania te oparte są na interakcjach elektronowo-donorowych i -akceptorowych według teorii Lewisa (Derjaguin i Churaev, 1989; Farahat i in., 2010; Van Oss i in., 1986).

I tak, dla klasycznej teorii DLVO wyrażenie na sumę oddziaływań można zapisać jako:

$$V_{DLVO}^{TOT} = V_E + V_W \quad (4.10)$$

Zaś zgodnie z rozszerzoną teorią DLVO wyrażanie na całkowitą energię oddziaływań (V_{XDLVO}^{TOT}):

$$V_{XDLVO}^{TOT} = V_E + V_W + V_H \quad (4.11)$$

Dodatkowa składowa (V_H), uwzględniona w rozszerzonej teorii DLVO może zostać obliczona dzięki równaniu zaproponowanemu przez van Ossa o postaci (van Oss, 1993):

$$V_H = 2\pi \frac{R_s R_c}{R_s + R_c} h_0 V_H^0 e^{\left(\frac{H_0 - H}{h_0}\right)} \quad (4.12)$$

I przy uwzględnieniu wielkości kwasowo-zasadowej energii swobodnej pomiędzy powierzchnią cząstki (Van Oss, 2003), a powierzchnią nanostruktury celulozy (V_H^0), uwzględniając podejście kwasowo-zasadowe może przyjąć postać:

$$V_H = 2\pi \frac{R_s R_c}{R_s + R_c} h_0 2 \left[\sqrt{\gamma_1^+} (\sqrt{\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_c^-} - \sqrt{\gamma_1^-}) + \sqrt{\gamma_1^-} (\sqrt{\gamma_s^+} + \sqrt{\gamma_c^+} - \sqrt{\gamma_1^+}) - \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_c^-} - \sqrt{\gamma_s^- \gamma_c^+} \right] e^{\left(\frac{H_0 - H}{h_0}\right)} \quad (4.13)$$

Zmienna H_0 symbolizuje minimalną odległość między cząstką ciała stałego, a nanostrukturą celulozy, zaś zmienna h_0 opisuje długość zaniku oddziaływań.

II. CEL ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Celem niniejszej rozprawy było zbadanie roli aminowanych nanostruktur celulozy (ANC) o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych, jako modyfikatorów granic międzyfazowych w układach dyspersyjnych zawierających drobne cząstki ciała stałego.

Badania prowadzono z intencją opisu wpływu ANC na układy dwu- i trójfazowe, aby wskazać potencjalne kierunki zastosowań otrzymanych nanostruktur jako bardziej zrównoważonych i bezpiecznych dla środowiska odczynników stosowanych w procesach flokulacji i flotacji drobnych cząstek ciała stałego (kwarcu oraz pirytu).

Część doświadczalna rozprawy została tak zaplanowana, aby zrealizować trzy cele główne. W ich ramach wyróżniono cele cząstkowe odpowiadające ściśle porządkowi prowadzonych badań.

C1. Otrzymanie ANC o kontrolowanych właściwościach

- C1.1 Opracowanie modelu matematycznego reakcji regioselektywnego utleniania celulozy do celulozy 2,3-dialdehydowej (DAC) przy udziale nadjodanu sodu jako utleniacza;
- C1.2 Optymalizacja procesu regioselektywnego utleniania w kierunku otrzymywania struktur o pożądanym stopniu utlenienia (zawartości aldehydów);
- C1.3 Redukcja DAC aminami alifatycznymi w kierunku otrzymania celulozy 2,3-diaminowanej o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych;
- C1.4 Charakterystyka właściwości powierzchniowych otrzymanych materiałów.

C2. Zbadanie wpływu aminowanych nanostruktur celulozowych (ANC) na procesy agregacyjne w układzie dwufazowym ciecz-ciało stałe

- C2.1 Powiązanie wpływu stężenia, pH oraz typu ANC na proces destabilizacji zawiesin drobnych cząstek kwarcu oraz pirytu;
- C2.2 Zbadanie stopnia usunięcia drobnych cząstek mineralnych z zawiesin;
- C2.3 Wyjaśnienie mechanizmu oddziaływań ANC z drobnymi cząstkami ciała stałego;
- C2.4 Wytypowanie układów do badań flotacyjnych.

C3. Zbadanie wpływu aminowanych nanostruktur celulozy na układ trójfazowy gaz-ciecz-ciało stałe

- C3.1 Określenie, w jakim stopniu ANC są zdolne do modyfikacji granicy międzyfazowej gaz-ciecz;
- C3.2 Zbadanie wpływu stężenia oraz typu ANC na uzysk flotacyjny;
- C3.3 Identyfikacja zjawisk ograniczających efektywność flotacji zagregowanych drobnych cząstek kwarcu i pirytu.

III. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

5. Materiały i metody

5.1 Surowiec celulozowy

Jako źródła celulozy użyto komercyjnej pulpy Arbocel® BC 1000 (Deffner&Johann, Röhlein, Niemcy), charakteryzującej się wysokim stopniem czystości. Deklarowana przez producenta w karcie technicznej produktu (Deffner&Johann, 2015) zawartość celulozy wynosi ok. 99,5%. Sam materiał ma postać białych włókien, których średnia długość wynosi 700 μm , a grubość 20 μm . Dostępne dane z analizy sitowej wskazują, że zawartość frakcji 30-300 μm stanowi 42-82%, przy zawartości frakcji >300 μm wynoszącej nie więcej niż 15%. Materiał ten stosowany jest w różnorodnych celach jako substancja zagęszczająca oraz jako nośnik lub wypełniacz. Stosuje się go także w celu poprawy właściwości mechanicznych struktury materiałów kompozytowych. Charakteryzuje się również dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Co istotne, właściwości fizykochemiczne pulpy celulozowej są podobne do właściwości czystych włókien celulozowych (Smook, 2016).

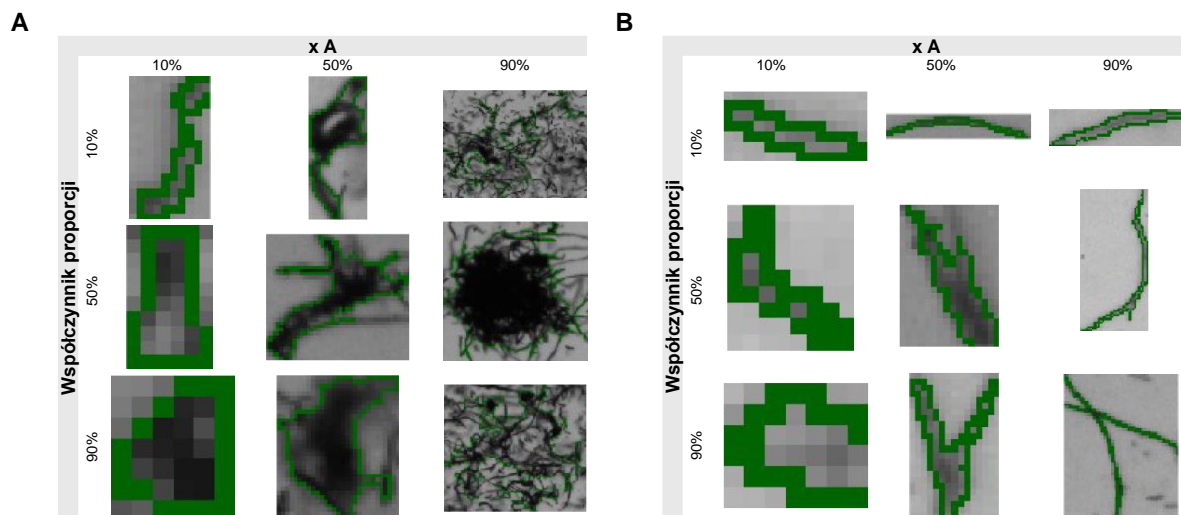
5.1.1 Przygotowanie zawiesiny wstępnej włókien do syntezy

Suchą próbkę celulozy Arbocel (1,0 g) zawieszono w 100 cm^3 wody dejonizowanej i odstawiono na dwie godziny do wstępnego napęcznienia. Po tym czasie zawiesinę poddawano działaniu ultradźwięków przy użyciu homogenizatora ultradźwiękowego SONOPULS HD 2070 (Bandelin, Niemcy) zaopatrzonego w sonotrodę tytanową SH 70 G (Bandelin, Niemcy) o średnicy końcówki wynoszącej 2 mm (Bandelin, Niemcy), w celu wstępnego rozluźnienia włókien. Czas homogenizacji ultradźwiękowej wynosił 60 s, przy ustalonej mocy wyjściowej 42 W. W kolejnym etapie dyspersję przenoszono do szklanego naczynia homogenizatora nożowego HO 4/A (Edmund Bühler, Niemcy) zaopatrzonego w system chłodzenia lodem, stabilizujący temperaturę homogenizacji (maksymalna temperatura osiągnięta przez zawartość naczynia nie była wyższa niż 40 ± 2 °C). Włókna dezintegrowano przez 15 min przy prędkości obrotowej noży tnących wynoszącej 35 000 $\text{obr}\cdot\text{min}^{-1}$. Tak przygotowane próbki pozostawiano osłonięte od światła w warunkach mieszania (300 $\text{obr}\cdot\text{min}^{-1}$) w temperaturze 25 °C na 72 godz.

5.1.2 Określenie rozkładu wielkości włókien

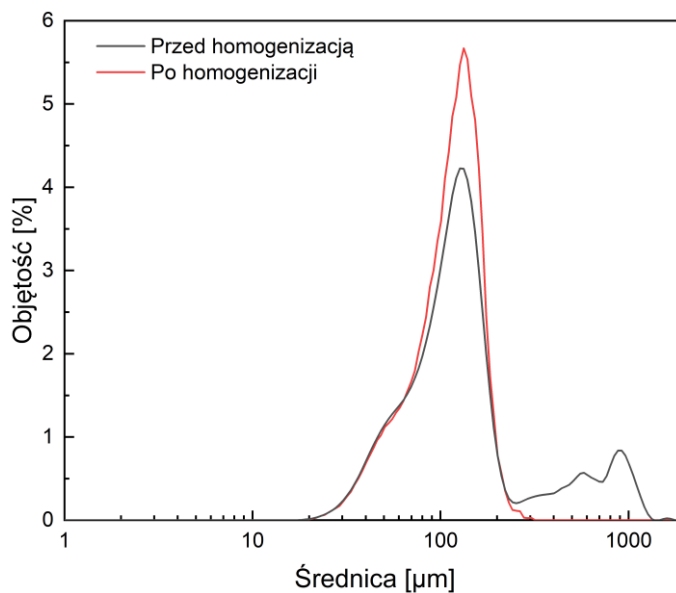
Do określenia rozkładu wielkości włókien pulpy Arbocel wykorzystano technikę dynamicznej analizy obrazu (DIA). Pomiarów wykonano przy użyciu analizatora Litesizer DIA 500 (Anton Paar, Austria) z modułem umożliwiającym pracę w przepływie cieczy. Średnią szybkość pompy ustalono na 1200 $\text{obr}\cdot\text{min}^{-1}$, natomiast szybkość zbierania danych wynosiła 20 $\text{kl}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pomiar prowadzono aż do osiągnięcia kryterium zatrzymania, to jest do czasu zliczenia 100 000 cząstek, jednak w czasie nie dłuższym niż 10 sekund w trzech powtórzeniach. Na rysunku 5.1 przedstawiono obrazy reprezentacyjne uzyskane podczas pomiarów uporządkowane według udziału procentowego w próbce (x A) oraz względem współczynnika proporcji (długości do szerokości, ukazujący stopień podobieństwa do sfery).



Rysunek 5.1. Obrazy reprezentacyjne próbki celulozy Arbocel przed (A) oraz po (B) obróbce wstępnej (homogenizacji).

Otrzymany rozkład wielkości przedstawiono na rysunku 5.2.



Rysunek 5.2. Rozkład wielkości włókien Arbocel jako procent objętości.

Z otrzymanych rozkładów wielkości włókien obliczono decyle rozkładu (pierwszy – d_{10} , piąty – d_{50} i dziewiąty – d_{90}). Średnia wielkość włókien Arbocel przed homogenizacją wyniosła 210 μm (decyle rozkładu odpowiednio: 53; 119 i 600 μm), zaś po 111 μm (53; 113 i 163 μm).

5.1.3 Synteza celulozy 2,3-dialdehydowej

5.1.3.1 Identyfikacja wielkości wejściowych i wyjściowych modelu reakcji

Etap badań przesiewowych, mający na celu ustalenie zakresu wartości niezależnych wielkości wejściowych przeprowadzono w oparciu o metaanalizę dostępnych prac badawczych. W tym celu zebrano dane dotyczące czynników wpływających na wydajność reakcji utleniania włókien celulozy zawarte w literaturze (por. 3.4.1). Na tej podstawie zdecydowano, że model procesu (rysunek 5.3) zostanie określony poprzez zbadanie wpływu trzech czynników (zmiennych niezależnych), takich jak:

- temperatura (T),
- stosunek molowy nadjodanu sodu do liczności anhydroglukozy (R)

$$R = \frac{n_{NaIO_4}}{n_{AGU}} \quad (5.1)$$

gdzie:

n_{NaIO_4} – liczba moli nadjodanu sodu [mol],

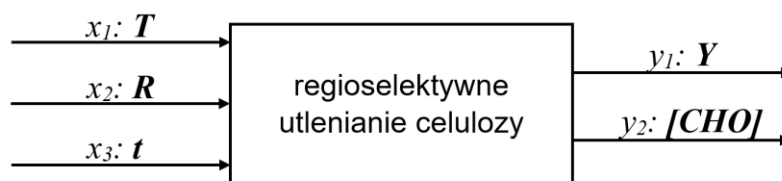
n_{AGU} – liczba moli jednostek anhydroglukozy [mol].

- czas reakcji (t).

Jako zależne wielkości wyjściowe przyjęto:

- wydajność (Y) wrażaną w procentach,
- zawartość aldehydów ($[CHO]$) wyrażaną w milimolach na gram materiału.

Wielkościami stałymi ustanowiono: ilość chlorku litu, czas kondycjonowania oraz czas kontaktu z jonami litu.



Rysunek 5.3. Model reakcji.

5.1.3.2 Plan eksperymentalny dla reakcji

Wiadomo już z [5.1.3.1], że liczba wytypowanych czynników k , a więc wielkości wejściowych x_i , które posłużą do realizacji eksperymentów wynosi 3. Dodatkowo zauważono, że relacje między wielkościami wejściowymi a wielkościami wyjściowymi y , w badanych przedziałach, będą miały charakter nieliniowy. Zatem istnieje wysokie prawdopodobieństwo, że model

procesu syntezy celulozy 2,3-dialdehydowej będzie adekwatnie opisany przez równania regresji drugiego stopnia, która dla 3 czynników przyjmuje postać:

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{11}x_1^2+b_{22}x_2^2+b_{33}x_3^2 \quad (5.2.)$$

gdzie:

b_i – współczynniki równania regresji.

Wiedząc, że liczba współczynników równania regresji n_b dla wielomianu stopnia drugiego może zostać określona zależnością:

$$n_b = \frac{(k+1)(k+2)}{2} \quad (5.3.)$$

wiadomym staje się, że n_b wynosi 10. Korzystając z założenia, że liczba eksperymentów N w planie eksperymentalnym nie powinna wynosić mniej niż wartość n_b , aby otrzymany wielomian był adekwatnym modelem procesu wprowadzono kryterium doboru planu eksperymentalnego o postaci:

$$N \leq n_b \quad (5.4)$$

W pierwszej kolejności przeanalizowano całkowity eksperyment czynnikowy. Istotą tego najprostszego z planów eksperymentalnych jest realizacja wszystkich możliwych kombinacji wielkości wejściowych przy uwzględnieniu ich występowania na wszystkich wytypowanych poziomach wielkości wejściowych l . Zatem liczba eksperymentów N jakie należy wykonać w tym planie dana jest zależnością:

$$N = l^k \quad (5.5)$$

Stąd łatwo określić, że w badanym układzie należałoby wykonać 27 doświadczeń. Jak widać w planie takim wartość N znacznie przewyższa liczbę estymowanych współczynników n_b .

Aby zmniejszyć liczbę doświadczeń i zwiększyć adekwatność powstającego modelu postanowiono zastosować plan kompozycyjny, który charakteryzuje się modularną strukturą. W takim wypadku jądro planu stanowi plan pierwszego rzędu, który umożliwia zbudowanie modelu liniowego. Aby określić składowe wielomianu drugiego stopnia wprowadza się kolejny moduł w postaci planu drugiego rzędu, na który składają się punkty gwiazdne. Trzecim elementem są powtórzenia punktu centralnego.

Tak więc jako jądro ustanowiono plan całkowity czynnikowy typu 2^k . Przyjęcie takiego założenia możliwe jest, według szkoły Boxa, tylko jeśli liczba czynników jest mniejsza od 5 (Box i Behnken, 1960; Ahnazarova i in., 1982). Gdy przekracza tę wartość zastosować należy

plany frakcyjne. W budowanym tu planie, liczba czynników wynosi 3, zatem można wykorzystać plan kompozycyjny. W takim wypadku liczba doświadczeń wynosić będzie 8.

Aby możliwie zwiększyć adekwatność równania modelu dodano punkty gwiazdne w ilości 2^k , co w badanym układzie odpowiada wykonaniu 6 eksperymentów. Punkty te, leżące na osiach układu, charakteryzują się następującymi współrzędnymi:

$$(-\alpha, 0, 0), (+\alpha, 0, 0), (0, -\alpha, 0), (0, +\alpha, 0), (0, 0, -\alpha) \text{ oraz } (0, 0, +\alpha).$$

Występująca tu nowa wielkość α odpowiada odległości pomiędzy punktem centralnym planu, a punktem gwiazdnym. Punkty te tworzą promień sfery. Dzięki takiemu podejściu możliwe jest uzyskanie adekwatności modelu w zakresie aproksymowania nieliniowości relacji między zmiennymi. Uzyskanie równomiernej precyzji szacowanych wielkości wyjściowych przez model jest możliwe poprzez konfigurację punktów gwiazdnych, która dodaje do planu własność rotatabilności. Własność ta skutkuje tym, że plan zyskuje symetrię osiową. Określenie odległości α , nazywanej ramieniem gwiazdnym, umożliwi dalszą rozbudowę planu. I tak, gdy jądrem planu jest całkowity eksperyment typu 2^k , i gdy $k < 5$ odległość punktu gwiazdnego od środka układu współrzędnych można określić za pomocą wyrażenia:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (5.6)$$

Podstawiając za k liczbę wielkości wejściowych równą 3 otrzymuje się wartość ramienia gwiazdnego dla budowanego planu wynoszącą:

$$\alpha = 1,682.$$

Ostatnim z elementów planu kompozycyjnego jest wykonanie powtórzeń doświadczeń w centrum planu – w tak zwanym układzie centrum planu. Formalnie punkty te leżą na kuli o promieniu wynoszącym 0. Dodanie tego elementu jest wartościowym narzędziem sprawdzającym nieliniowy charakter relacji między wielkościami wejściowymi, a wyjściowymi. Kolejną zaletą wprowadzenia układu centrum planu, w szczególnym przypadku planów rotatabilnych, jest możliwość szacowania wariancji powtarzalności (ma to znaczenie w czasie analizy modelu, przy ocenie błędu dopasowania). Z racji tego, że wartość wspomnianego odchylenia oblicza się na podstawie wyników eksperymentów z centrum planu, eliminuje to powinność realizacji dodatkowych doświadczeń. Liczba eksperymentów w centrum planu N_c musi być tak dobrana, aby zachować rotatabilność planu. Szczegółowa metoda została opisana przez Ahnazarovą i współautorów (Ahnazarova i in., 1982). Bazując na tablicach dla planów uniform-rotatabilnych, w układzie o jądrze planu 2^3 i wartości ramienia gwiazdnego 1,682 liczba punktów układu centrum powinna wynosić 6.

Podsumowując, sumaryczna liczba eksperymentów dla planowanego układu może zostać opisana równaniem:

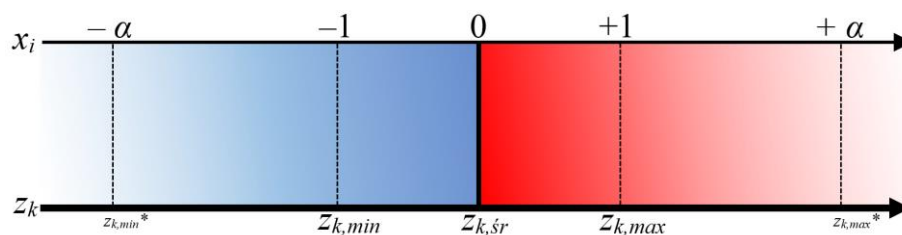
$$N = 2^k + 2k + N_c \quad (5.7)$$

a zatem w przypadku omawianego planu wynosi ona 20. W tabeli 5.1. przedstawiono ostateczny plan eksperymentalny dla czynników w bezwymiarowym układzie współrzędnych.

Tabela 5.1. Plan rotatabilny dla reakcji.

Numer doświadczenia	Kolejność wykonania	Typ punktu	Czynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnych		
			x_1	x_2	x_3
1	5	czynnikiowy	-1	-1	-1
2	13	czynnikiowy	+1	-1	-1
3	19	czynnikiowy	-1	+1	-1
4	6	czynnikiowy	+1	+1	-1
5	9	czynnikiowy	-1	-1	+1
6	20	czynnikiowy	+1	-1	+1
7	7	czynnikiowy	-1	+1	+1
8	11	czynnikiowy	+1	+1	+1
9	14	gwiazdny	-1,682	0	0
10	17	gwiazdny	+1,682	0	0
11	10	gwiazdny	0	-1,682	0
12	15	gwiazdny	0	+1,682	0
13	18	gwiazdny	0	0	-1,682
14	12	gwiazdny	0	0	+1,682
15	16	centrum	0	0	0
16	1	centrum	0	0	0
17	2	centrum	0	0	0
18	4	centrum	0	0	0
19	3	centrum	0	0	0
20	8	centrum	0	0	0

Jak widać, każda zmienna wejściowa zbadana została na pięciu poziomach, to jest kolejno $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ i $+\alpha$. Znając już dokładnie poziomy czynników w bezwymiarowym układzie współrzędnych x_i , w kolejnym etapie, dokonano transformacji na poziomy zmiennych wejściowych rzeczywistych z_k . Rozumiejąc istotę planu rotatabilnego, a dokładnie jego symetryczność wprowadzono symbole odzwierciedlające relacje poszczególnych poziomów zmiennych (rysunek 5.4).



Rysunek 5.4. Graficzna ilustracja relacji zmiennych kodowanych i zmiennych rzeczywistych.

Zatem znane są wartości rzeczywiste $z_{k,min}$ oraz $z_{k,max}$, gdyż stanowią one ustalone wcześniej skrajne poziomy zakresu zmiennych. Aby ustalić wartość w poziomie normowanym 0, a zatem środek przedziału, należy obliczyć średnią arytmetyczną z rzeczywistych wartości skrajnych w jądrze planu. Zatem wartość $z_{k,sr}$ dana jest równaniem:

$$z_{k,sr} = \frac{z_{k,min} + z_{k,max}}{2} \quad (5.8.)$$

Wartości w punktach gwiazdnych, przy znanej wartości rzeczywistej w centrum planu $z_{k,sr}$ mogą zostać obliczone za pomocą wyprowadzonej relacji:

$$z_k^* = z_{k,sr} \pm \frac{\alpha (z_{k,max} - z_{k,min})}{2} \quad (5.9.)$$

Przy czym dla obliczania wartości $z_{k,max}^*$ oblicza się różnicę między wartością $z_{k,sr}$ a $\frac{\alpha (z_{k,max} - z_{k,min})}{2}$.

Ostatecznie, sformułowano relację umożliwiającą przeliczanie dowolnych wartości zmiennych kodowanych na wartości zmiennych rzeczywistych w postaci:

$$z_k = \frac{x_i (z_{k,max}^* - z_{k,sr})}{\alpha} + z_{k,sr} \quad (5.10.)$$

które to równanie stanowi zmodyfikowaną relację normowania.

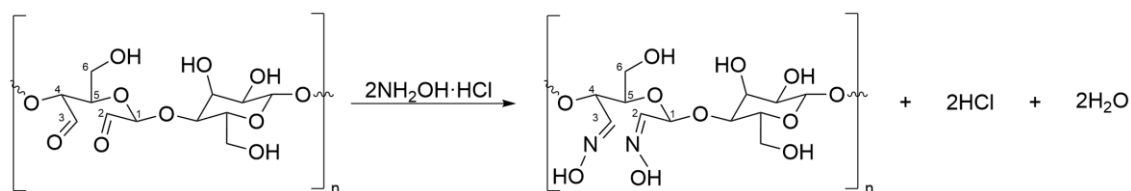
5.1.4 Sposób syntezy celulozy 2,3-dialdehydowej

Zawiesinę wstępną włókien celulozy [5.1.1] odfiltrowywano na sączku z mikrowłókien szklanych (\varnothing 50 mm) przy użyciu zestawu do filtracji próżniowej złożonego ze szklanego lejka Büchnera (\varnothing 50 mm) z króćcem ssawkowym, kolby stożkowej oraz pompy próżniowej Rocker 410 (Rocker, Taiwan) tak, aby pozbyć się najdrobniejszych frakcji oraz innych ewentualnych zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie. Bezpośrednio po filtracji, włókna przenoszono do kolby okrągłodennej o pojemności 250 cm³ zawierającej 100 cm³ wody dejonizowanej oraz umieszczano w niej dipol magnetyczny z powłoką teflonową. Tak przygotowaną mieszaninę włókien mieszano przez 15 min, to jest do chwili, w której włókna nie tworzyły większych, widocznych gołym okiem skupisk. Następnie kolbę umieszczano w zlewce o pojemności

1000 cm³ wypełnionej wodą dejonizowaną i izolowaną z zewnątrz za pomocą wełny szklanej i folii aluminiowej. Całość umieszczona była na mieszadle magnetycznym z grzaniem IKA Plate RCT digital (IKA, Niemcy), którego zewnętrzny czujnik temperatury zanurzony był w wodzie znajdującej się z zlewce. W ten sposób stworzono płaszcz grzejny utrzymujący zadaną temperaturę, zgodną z planem eksperymentalnym. Po 15 min od osiągnięcia zadanej temperatury, do kolby dodawano aktywator – chlorek litu (99%; ThermoFisher Scientific, MA, USA) w ilości 1,8 g na każdy gram surowej celulozy. Kontynuowano mieszanie i ogrzewanie zawartości kolby reakcyjnej, by po 1 godz. dodać nadjodan sodu (99,8+%; ThermoFisher Scientific, MA, USA) w ilości zgodnej z planem eksperymentalnym. Reakcja utleniania prowadzona była tak długo, na ile wskazywał plan eksperymentalny. Kolejny etap obejmował odseparowanie otrzymanych włókien celulozy 2,3-dialdehydowej od roztworu reakcyjnego. Procedura separacji realizowana była w następujący sposób: niezwłocznie po zakończeniu reakcji utleniania usuwano dipol magnetyczny, a zawartość kolby filtrowano pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymaną celulozę 2,3-dialdehydową przemywano 1000 cm³ wody dejonizowanej. Po dokładnym odsączeniu nadmiaru wody, utlenione włókna umieszczano w pojemniku z tworzywa sztucznego i zamrażano szokowo ciekłym azotem. Po jego odparowaniu próbkę umieszczano na 12 godz. w liofilizatorze i następnie analizowano zawartość aldehydów metodą miareczkowania potencjometrycznego z hydroksyloaminą.

5.1.5 Oznaczanie zawartości aldehydów metodą miareczkowania potencjometrycznego

Istotą oznaczenia jest kondensacja hydroksyloaminy z aldehydami obecnymi w celulozie 2,3-dialdehydowej (Zhao i Heindel, 1991). W wyniku tej reakcji powstają specyficzne do analizy aldoksyminy (Rysunek 5.5.). Powstający równocześnie chlorowódor obniża pH roztworu poniżej ustalonej uprzednio wartości 4,00.



Rysunek 5.5. Reakcja celulozy 2,3-dialdehydowej z hydroksyloaminą prowadzi do uzyskania aldoksyminy oraz dwóch cząsteczek chlorowodoru.

Oznaczanie zawartości aldehydów metodą miareczkowania potencjometrycznego rozpoczęto od przygotowania dwóch naważek zliofilizowanego materiału (otrzymanego w procesie syntezy) o masie 100 mg w polipropylenowych probówkach wirówkowych o pojemności 50 cm³. Równocześnie przygotowano próbki do oznaczenia zawartości

aldehydów w surowych włóknach celulozy. W tym celu włókna z odfiltrowanej zawiesiny wstępnej poddano procesowi liofilizacji przez 12 godzin. Później do 3 probówek wirówkowych o pojemności 50 cm³, wykonanych z polipropylenu naważono po 1 g materiału.

Następnie przygotowano roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy o stężeniu 0,25 mol·dm⁻³. W kolbie miarowej o pojemności 250 cm³ umieszczano 4,343 g chlorowodoru hydroksyloaminy dopełniając wodą dejonizowaną do kreski. Po dokładnym wymieszaniu i rozpuszczeniu kryształów, roztwór przenoszono do zlewki z dipolem magnetycznym, w której kolejno umieszczano elektrodę do pomiaru pH połączoną z multimiernikiem laboratoryjnym. Do roztworu dodawano kroplami roztwór mianowany kwasu solnego o stężeniu 1,00 mol·dm⁻³, do momentu, w którym pH roztworu osiągnęło dokładnie wartość 4,00. Następnie dozowano do każdej z probówek po 25 cm³ roztworu hydroksyloaminy za pomocą dozownika strzykawkowego Minilab (Corning HTL, Polska). Po dokładnym uszczelnieniu paskiem filmu parafinowego, probówki umieszczano w uchwytach wytrząsarki o ruchu koziółkującym. Proces prowadzono przez 48 godz. przy prędkości 40 obr·min⁻¹ w całkowitym zaciemnieniu.

Po tym czasie probówki wirowano przez 15 min przy prędkości obrotowej 5000 obr·min⁻¹ w celu odseparowania włókien od roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy.

Właściwe oznaczenie realizowano poprzez przeniesienie 20 cm³ uzyskanego roztworu do naczynia z dipolem teflonowym i miareczkowaniu roztworem mianowanym wodorotlenku sodu o stężeniu 0,1 mol·dm⁻³. Miareczkowanie prowadzono przy użyciu mikrotitratora potencjometrycznego aż do osiągnięcia początkowej wartości pH, to jest 4,00.

Aby określić zawartość grup aldehydowych [CHO] należy określić stężenie uwolnionego chlorowodoru c_{HCl} i przeliczyć tę wartość na masę próbki. Wiedząc, że stężenie to liczba moli (n_{HCl}) w objętości:

$$c_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{V} \quad (5.11)$$

a istota oznaczenia polega w zasadzie na zubożeniu chlorowodoru (n_{HCl}) pewną objętością wodorotlenku sodu V_{NaOH} o stężeniu c_{NaOH} , w tym wypadku titranta, prawdziwa jest zależność:

$$n_{HCl} = n_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \quad (5.12)$$

Zatem aby określić, zawartość aldehydów w badanej próbce, należy w prowadzić jej masę m_{CDA} , co w efekcie pozwoli na uzyskanie wartości milimoli grup aldehydowych w 1 gramie próbki. Uwzględniając reakcję z hydroksyloaminą surowych włókien celulozy – to jest objętość wodorotlenku sodu zużytą na zmiareczkowanie próbek kontrolnych (V_C) – ostateczne wyrażenie na zawartość aldehydów [CHO] przyjmuje postać:

$$[CHO] = \frac{(V_{NaOH} - V_C) \cdot c_{NaOH}}{m_{CDA}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right] \quad (5.13)$$

Ze stechiometrii reakcji wynika, że w jednej jednostce anhydroglukozy powstają dwa ugrupowania C=N–OH. Aby otrzymać wartość procentową, należy wprowadzić stałą – masę molową jednostki anhydroglukozy M_{AGU} równą 162,14 g·mol⁻¹ po to, aby wyrazić masę grup aldehydowych w gramach, i tak wyrażenie 5.13 przyjmuje postać:

$$[CHO] = \frac{(V_{NaOH} - V_C) \cdot c_{NaOH} \cdot M_{AGU}}{m_{CDA}} \cdot 100\% \quad (5.14)$$

5.1.6 Wydajność reakcji

Wydajność reakcji określano na podstawie różnicy masy włókien przed (m_w^p) i po reakcji (m_w^k). Jak wiadomo z [5.1.1] w procesie przygotowania zawiesiny wstępnej pewna ilość włókien celulozy nie zostaje odseparowana podczas filtracji. Zważywszy na wieloetapowość procesu, należy zwrócić szczególną uwagę na fakt, że podczas operacji przenoszenia i homogenizacji mechanicznej włókien może dochodzić do dodatkowych strat (S), tak że rzeczywista masa reagujących włókien celulozy ($m_w^{p,r}$) jest mniejsza niż naważka. Można zatem przedstawić następujące wyrażenie opisujące wydajność (W) reakcji otrzymywania celulozy dialdehydowej:

$$W = \frac{m_w^k}{m_w^{p,r}} \cdot 100\% = \frac{m_w^k}{m_w^p - S} \cdot 100\% \quad (5.15)$$

Aby określić wartość parametru S przygotowano zawiesinę wstępną zgodnie z procedurą zawartą w [5.1.1]. Po upływie 72 godz. na lejku szklanym umieszczano uprzednio zważony i wysuszony do suchej masy sącdek, i separowano włókna za pomocą zestawu do filtracji pod obniżonym ciśnieniem. Następnie sącdek z włóknami umieszczano w suszarce próżniowej i suszono w temperaturze 50°C przez 24 godz. Po zważeniu sączków z włóknami określono rzeczywistą masę włókien celulozy po procesie przygotowania zawiesiny wstępnej oraz wielkość ich ubytku. Procedurę powtórzono pięciokrotnie dla zwiększenia dokładności oznaczenia.

Średnia wartość S wyniosła 0,07304 g, co dawało rzeczywistą masę włókien 0,92911 g, przy średniej m_w^p równej 1,00215 g.

5.1.7 Tworzenie modelu reakcji przy użyciu metodologii powierzchni odpowiedzi i jego diagnostyka

Dane eksperymentalne przetwarzano przy użyciu oprogramowania Design-Expert v. 13 (Stat Ease, USA). Analizę wariancji przeprowadzano przy użyciu pakietu Statistica 13.3 (StatSoft, Polska).

5.2 Redukcyjne aminowanie celulozy 2,3-dialdehydowej

Redukcyjne aminowanie celulozy 2,3-dialdehydowej przeprowadzono metodą pośrednią opisaną w [3.4.2]. Do zlewki zawierającej 200 cm³ wody dejonizowanej wprowadzono odpowiednią ilość chlorowodoru etylo-, butylo- oraz heksyloaminy (>98%; TCI Chemicals, OR, USA) – pięciokrotny nadmiar w stosunku do zawartości grup aldehydowych. Następnie, przy użyciu mianowanych roztworów kwasu chlorowodorowego (0,1 oraz 0,01 M), doprowadzono pH do wartości 4,5. Zawartość zlewki przenoszono do kolby okrągłodennej, w której wcześniej umieszczono odpowiednią naważkę świeżo otrzymanej celulozy 2,3-dialdehydowej o zawartości aldehydów wynoszącej odpowiednio 1,5, 3,0 i 4,5 mmol·g⁻¹. Osłoniętą od światła kolbę umieszczano w czaszy grzejnej mieszadła magnetycznego. Zawartość mieszano w temperaturze 45 °C przez 1 godz. przy 800 obr·min⁻¹. Następnie dodawano dwukrotny nadmiar 2-pikolinoboranu (95%; ThermoFisher Scientific, MA, USA) w stosunku do zawartości aldehydów w funkcjonalizowanym materiale i kontynuowano prowadzenie reakcji w temperaturze 45 °C przez 12 godz. Po tym czasie dokonywano separacji włókien od nieprzereagowanych pozostałości. W tym celu przeprowadzano szereg ekstrakcji, początkowo poprzez użycie 400 cm³ etanolu, następnie używając 1000 cm³ wody destylowanej.

Oczyszczone materiały przechowywano w temperaturze 4 °C bez dostępu światła. Dodatkowo pobrano i poddano liofilizacji próbkę każdego z materiałów do dalszych analiz.

5.2.1 Określanie stopnia podstawienia aminami alifatycznymi

Dla materiałów celulozowych określono zawartość węgla, wodoru, azotu, siarki i tlenu za pomocą analizatora elementarnego CHNS-O Vario EL Cube (Elementar, Niemcy). Dla każdej próbki wykonano trzy pomiary i obliczono wartość średnią.

Przeliczając ułamek zawartości azotu w próbce (x_N) określano stopień podstawienia aminą alifatyczną $[-NHR]$, która to wielkość opisuje proporcję zmodyfikowanych aminą, utlenionych jednostek anhydroglukozy (n_N) do ilości jednostek niezmodyfikowanych (n_{AGU}), co można zapisać równaniem:

$$[-NHR] = \frac{n_N}{n_N + n_{AGU}} \quad (5.16)$$

Aby poznać wartość n_{AGU} należy zapisać relację pozwalającą obliczyć jaka była ilość nieprzereagowanych jednostek anhydroglukozy. Uzyskana w wyniku analizy elementarnej wielkość ma charakter ułamka masowego, zatem można zapisać równanie:

$$m_{AGU} = 1 - m_N \quad (5.17)$$

dotatkowo, jak wiadomo już z [3.4.2], w wyniku redukcji celulozy 2,3-dialdehydowej powstaje celuloza diaminowana, zawierająca dwie jednostki odpowiedniej aminy alifatycznej. Wiedząc, że masa molowa azotu wynosi $14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, licznosc n_N można zdefiniować następująco:

$$n_N = \frac{x_N}{2 \cdot 14} \quad (5.18)$$

Uwzględniając masę molową przyłączonej aminy (M_A) powstaje zależność:

$$m_{AGU} = 1 - \frac{x_N}{28} M_A \quad (5.19)$$

Zatem wyrażenie na n_{AGU} przyjmuje postać:

$$n_{AGU} = \frac{1 - \frac{x_N}{28} M_A}{M_{AGU}} \quad (5.20)$$

Po podstawieniu i uporządkowaniu czynników otrzymuje się ostateczne wyrażenie w postaci (Simon i in., 2023):

$$[-NHR] = \frac{x_N M_{AGU}}{-x_N M_A + x_N M_{AGU} + 28} \cdot 100\% \quad (5.21)$$

5.3 Charakterystyka materiałów nanocelulozowych

5.3.1 Otrzymywanie nanostruktur

Nanostruktury wytwarzano metodą odgórną (ang. *top-down*). Materiał poddany redukcijnemu aminowaniu umieszczano w zlewce i rozcieńczano wodą ultraczystą ($\kappa = 0,05 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) do około 1% wagowego. Tak otrzymaną zawiesinę wstępnie dyspergowano przy użyciu homogenizatora typu stator-rotor T-10 basic Ultra-Turrax (IKA, Niemcy) z końcówką dyspergującą S 10 N - 10 G przez 60 sekund przy $30\,000 \text{ obr}\cdot\text{min}^{-1}$. W kolejnym kroku, 200 cm^3 zawiesiny przenoszono do kielicha homogenizatora wysokociśnieniowego Panda Plus Homo Genius (GEA Niro Soavi, Włochy). Każdą próbkę przetwarzano czterokrotnie zmieniając każdorazowo nastawę ciśnienia (w zakresie 1000-1500 bar). Po przeprowadzeniu homogenizacji danej próbki urządzenie dokładnie oczyszczano wodą dejonizowaną (także poprzez demontaż tłoka) oraz alkoholem etylowym pozostawiając do całkowitego wyschnięcia tak, aby możliwie maksymalnie ograniczyć możliwość zanieczyszczenia materiałów, a co za tym idzie możliwości zmiany ich aktywności międzyfazowej.

Stężenie celulozy w próbkach po homogenizacji wyznaczono metodą wagową. W tym celu na szalkę Petriego o znanej masie nważono roztwór nanocelulozy w ilość około 1000 mg. Następnie tak przygotowaną próbkę suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80 °C, pod ciśnieniem 0,2 bar przez 24 godz. Po tym czasie wykonywano pomiar masy próbki przy użyciu wagi analitycznej AS 60/220.X2 Plus (Radwag, Polska). Na podstawie różnicy masy próbki przed i po suszeniu określano stężenie nanocelulozy. Dla każdej z próbek wykonano pięć pomiarów i obliczono wartość średnią.

Znając stężenie każdej z otrzymanych próbek sfunkcjonalizowanych nanostruktur przygotowano standardowe roztwory robocze o stężeniu 0,1% (m/m) w $1 \cdot 10^{-3}$ M roztworze chlorku potasu (cz.d.a, Avantor Performance Materials Poland, Polska).

5.3.2 Określanie wielkości nanokryształów celulozy

5.3.2.1 Spektrometria dynamicznego rozpraszania światła

Parametrem wielkości otrzymanych nanokryształów była średnica hydrodynamiczna, którą określano przy użyciu aparatu Zetasizer Ultra Red (Malvern Instruments, Wielka Brytania) z zastosowaniem techniki wielokątowego dynamicznego rozpraszania światła – MADLS (ang. *Multi-Angle Dynamic Light Scattering*). Technika ta polega na pomiarze intensywności światła rozproszonego pod trzema różnymi kątami (173, 90 i 13°), co umożliwia wysokorozdzielczy pomiar wielkości cząstek.

Dyspersję nanokryształów w roztworze o sile jonowej $1 \cdot 10^{-3}$ M KCl wprowadzano do szklanej kuwety pomiarowej poprzez filtr strzykawkowy o średnicy porów 0,45 μm (Puradisc Whatman, Wielka Brytania). Następnie kuwetę umieszczano w celi pomiarowej aparatu i uruchamiano procedurę pomiarową.

Dla każdej z próbek wykonano co najmniej trzy pomiary, a otrzymane dane przetwarzano przy użyciu dedykowanego oprogramowania ZS Xplorer v 3.3.0.42 (Malvern Instruments, Wielka Brytania).

5.3.2.2 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Morfologię aminowanych nanostruktur celulozy oceniono przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego TEM (ang. *Transmission Electron Microscope*) o wysokiej rozdzielczości Talos F200i (Thermo Fischer Scientific, USA).

Próbki zostały przygotowane poprzez naniesienie wodnej dyspersji nanostruktur celulozy o stężeniu 0,01% wagowych na oczyszczone plazmą siatki miedziane z filmem węglowym AGS160 (Agar Scientific, Wielka Brytania). Następnie wykonano kontrastowanie negatywowe

2% wodnym roztworem octanu uranylu i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze pokojowej.

5.3.3 Spektroskopia odbicia rozproszonego w zakresie środkowej podczerwieni

Widma refleksyjne w zakresie podczerwieni zarejestrowano przy użyciu spektrometru Nicolet iS10 FTIR (Thermo Scientific, USA) techniką odbicia rozproszonego w zakresie średniej podczerwieni (DRIFT; ang. *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*). Parametry pomiaru były następujące: zakres 4000 – 400 cm^{-1} , rozdzielczość 4 cm^{-1} , 128 skanów. Dla każdej próbki uwzględniono korektę atmosferyczną. Badane próbki zostały roztarte w moździerzu agatowym ze stałym bromkiem potasu (FT-IR grade, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Niemcy). Widmo KBr zostało wykorzystane jako tło we wszystkich pomiarach.

5.3.4 Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

Pomiary ^1H NMR wykonywano przy użyciu aparatury Bruker Avance III 500 (Bruker Corporation, USA) w temperaturze 300 K. Jako wzorzec stosowano sygnał resztkowy rozpuszczalnika (dimetylosulfotlenek- d_6 , 2,50 ppm). Badane próbki były rozpuszczane w 0,8 ml deuterowanego dimetylosulfotlenku (99,8%, Sigma-Aldrich, Niemcy).

5.3.5 Rentgenowska dyfraktometria proszkowa materiałów celulozowych

Analizę rentgenowską materiałów celulozowych (surowca Arbocel oraz celulozy utlenionej – 2,3-dialdehydowej – o zawartości grup aldehydowych 1,3; 3,0 i 4,5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) w kierunku określenia krystaliczności przeprowadzono za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD; ang. *X-Ray Diffraction*). W tym celu wykorzystano dyfraktometr MiniFlex (Rigaku, Japonia) pracujący w geometrii Bragg-Brentano wyposażony w źródło promieniowania – lampę rentgenowską z anodą Cu o mocy 1 kW (napięcie przyspieszające 40 kV, natężenie 15 mA; długość fali emisyjnej $\text{CuK}\alpha$: 1,54059 Å).

Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie 2θ od 10 do 30°. Krok pomiarowy wynosił 0,05°. Szybkość kątową licznika scyntylicyjnego ustalono na 0,2°·min $^{-1}$.

Indeks krystaliczności (CI) celulozy określono dwiema metodami. Pierwszą z nich była metoda Seagala (Isogai i Usuda, 1990). CI próbki został obliczony poprzez określenie stosunku różnicy maksymalnej intensywności pików płaszczyzny 002 (pasmo krystaliczne; I_c) i minimalnej intensywności pików płaszczyzny 101 (pasmo amorficzne; I_{am}) do wartości I_c zgodnie ze wzorem:

$$CI_l = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \cdot 100\% \quad (5.22)$$

Druga z metod polegała na wyodrębnieniu z dyfraktogramu poszczególnych pików krystalicznych I_c (101, $10\bar{1}$, 002) oraz pików amorficznego I_{am} poprzez dekonwolucję, to jest dopasowanie funkcji Gaussa do kształtu pików. Do realizacji tej operacji wykorzystano program OriginPro 2021 v.9.8.0.200 (OriginLab Corporation, USA). Do obliczenia wartości CI wykorzystano sumę powierzchni pików pasma krystalicznego I_c oraz powierzchnię pasma amorficznego I_{am} , zgodnie z równaniem:

$$CI_2 = \frac{I_c}{I_c + I_{am}} \cdot 100\% \quad (5.23)$$

5.3.6 Badanie potencjału elektrokinetycznego nanostruktur aminowanych

Wyznaczenie potencjału dzeta nanocelulozy aminowanej zrealizowano przy użyciu aparatu Zetasizer Ultra Red (Malvern Instruments, Wielka Brytania) wykorzystując technikę elektroforetycznego rozpraszania światła (ELS; ang. *Electroforetic Light Scattering*). Próbkę dyspersji o ustalonym pH, przygotowaną w $1 \cdot 10^{-3}$ M roztworze chlorku potasu, wprowadzano do celki pomiarowej DTS1070 (Malvern Instruments, Wielka Brytania) poprzez filtr strzykawkowy o rozmiarze porów $0,45 \mu\text{m}$. Następnie celkę umieszczano w uchwycie aparatu i uruchamiano pomiar. Dla każdej próbki wykonano trzy serie pomiarowe (w każdej z serii przeprowadzono 10-20 cykli pomiarowych) w zakresie pH 3 – 10. Dane zostały przetworzone przy użyciu dedykowanego oprogramowania ZS Xplorer v 3.3.0.42 (Malvern Instruments, Wielka Brytania).

W przypadku surowca celulozowego Arbocel oraz próbek celulozy 2,3-dialdehydowej mających postać włókien, do wyznaczenia potencjału dzeta wykorzystano analizator Surpass 3 (Anton Paar, Austria). Próbkę materiału o masie ok. 150 mg, namaczaną uprzednio przez 24 godz. w $1 \cdot 10^{-3}$ M roztworze chlorku potasu, umieszczono w cylindrycznej celi pomiarowej aparatu, przystosowanej do badania materiałów włóknistych. Korekcja pH w trakcie pomiaru wykonywana była przy użyciu automatycznego titratora (z wykorzystaniem mianowanych roztworów kwasu solnego oraz wodorotlenku potasu o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Dla każdej wartości pH pomiar potencjału dzeta powtarzany był trzykrotnie. Dla usunięcia ditlenku węgla roztwór elektrolitu stale przedmuchiwano azotem.

5.4 Surowce mineralne

Do badań użyto dwóch minerałów charakteryzujących się różnymi właściwościami, to jest kwarcu i piryty. Kwarc pochodzący ze złóż w okolicach Godfrey (Ontario, Kanada) pozyskano od Ward's Science (USA). Próbkę piryty pochodząca z kopalni Krushevdol (Madan, Bułgaria).

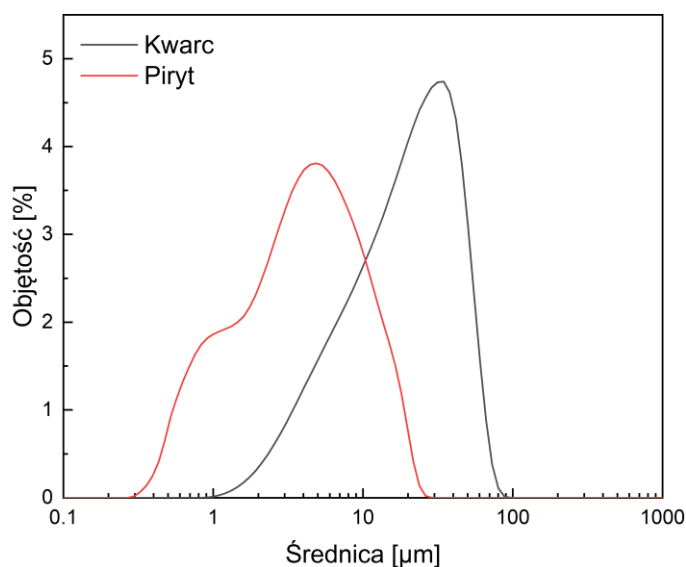
5.4.1 Otrzymywanie drobnych cząstek mineralnych i frakcjonowanie

Stugramowe próbki minerałów rozbito na mniejsze kawałki za pomocą młotka (ziarno nadawy; około 5-10 mm) i umieszczano w naczyniu mielącym młyna wibracyjnego LMW-4 (Testchem, Polska) wraz z mielnikami. Mielenie prowadzono przez 4 minuty. Uzyskane w ten sposób frakcje rozdzielano na sitach laboratoryjnych o rozmiarach oczek 0,100; 0,075 oraz 0,040 mm (Multiserw, Polska). Do dalszych badań przeznaczono frakcję przesiewów z sita 0,040 mm.

5.4.2 Pomiar rozkładu wielkości cząstek mineralnych

Rozkład wielkości cząstek mineralnych zmierzono przy użyciu analizatora wielkości cząstek LS 13 320 XR (Beckman Coulter, USA) wykorzystującego dyfrakcję światła laserowego. Analizator ten dodatkowo wykorzystuje technikę PIDS (ang. *Polarization Intensity Differential Scattering*), która opiera się o pomiar intensywności rozpraszania światła (475, 613 i 900 nm) przy zmiennej polaryzacji fali. Umożliwia to realizację pomiarów o wysokiej rozdzielczości dla próbek, które zawierają cząstki o rozmiarze zarówno mikro-, jak i nanometryczne. Tym samym możliwa jest dokładna i efektywna detekcja cząstek w szerokim zakresie rozmiarów w pojedynczej próbce podczas jednego cyklu pomiarowego.

Próbkę minerału do pomiaru przygotowano poprzez zdyspergowanie niewielkiej ilości cząstek w 5 cm³ wody dejonizowanej. Tak przygotowaną zawiesinę wprowadzano do celi aparatu w trakcie trwania procedury pomiarowej. Podobnie jak w typowych dyfraktometrach, w celi aparatu tłoczona była woda jako faza ciągła zapewniająca przepływ próbki przez komory pomiarowe przystawki do pracy w dyspersji cieczowej (ULM, Beckman Coulter, USA). Ilość dodanej próbki określano na podstawie wartości obskurancji (procenta światła *traconego* z wiązki analizatora w wyniku wprowadzenia próbki). Zgodnie z zaleceniami producenta i dla zapewnienia wiarygodności pomiarów, wartość obskurancji utrzymywana była na poziomie około 10%. Czas pomiaru wynosił 90 s. W jednej serii wykonywano trzy następujące po sobie pomiary, z których kolejno wyliczono wartość średnią. Na podstawie otrzymanych rozkładów wielkości (rysunek 5.6.) wyliczono parametry, takie jak pierwszy (d_{10}), piąty (mediana średnicy cząstek, d_{50}) i dziewiąty (d_{90}) decyl. Podsumowanie przedstawiono w tabeli 5.2.



Rysunek 5.6. Rozkład wielkości cząstek kwarcu oraz pirytu.

Tabela 5.2. Parametry fizyczne drobnych cząstek mineralnych.

Mineral	d_{10}	d_{50}	d_{90}	ρ	S_{BET}
	[μm]				
Kwarc	5	20	46	2,71	2,2
Piryt	1	4	12	5,57	1,6

5.4.3 Wyznaczanie gęstości

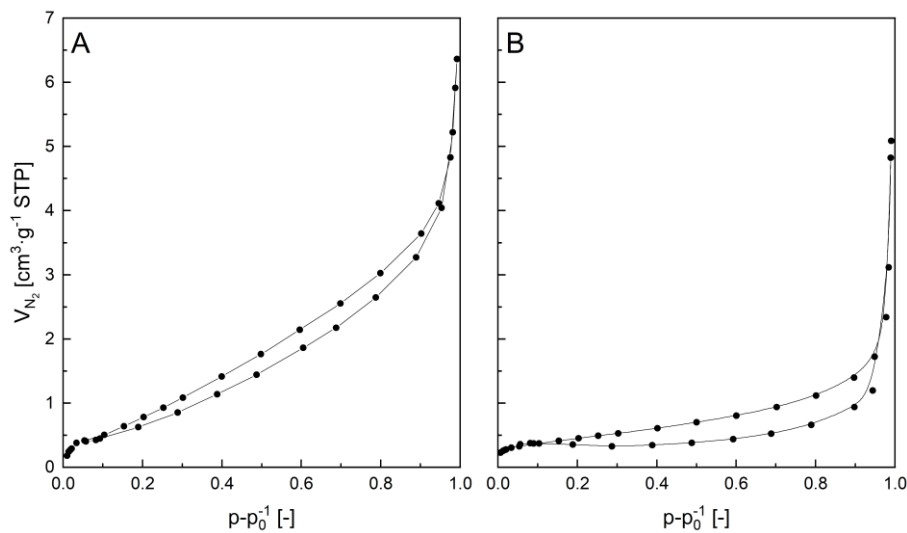
Gęstość właściwą cząstek mineralnych wyznaczono metodą piknometryczną. Przed rozpoczęciem procedury wyznaczania gęstości zważono dokładnie oczyszczone i wysuszone wyskalowane naczynie szklane (m_1). Kolejno wypełniono je cieczą odniesienia. Jako ciecz wzorcową zastosowano ultraczystą wodę dejonizowaną o temperaturze 22 °C, o gęstości ρ_w odczytanej z tablic fizykochemicznych. Po zamknięciu naczynia korkiem szklanym i dokładnym osuszeniu strony zewnętrznej kolejny raz zmierzono masę (m_2). Następnie do naczynia wprowadzano ciało stałe o masie m_3 . Po ponownym osuszeniu naczynia z zewnątrz (objętość równa objętości wprowadzonego ciała stałego wylewa się z naczynia) ostatni raz zmierzono masę układu (m_4). Znając objętość naczynia (V). Sposób wyznaczania gęstości drobnych cząstek ciała stałego (ρ_s) ilustruje równanie (5.24).

$$\rho_s = \frac{m_3}{V} = \frac{m_3}{m_2 + m_3 - m_4} \rho_w \quad (5.24)$$

Oznaczenie wykonano trzykrotnie, w tabeli 5.2. podano wynik uśredniony.

5.4.4 Określanie powierzchni właściwej

Powierzchnię właściwą cząstek mineralnych wyznaczono metodą sorpcji azotu w temperaturze 77 K przy użyciu sorpcjometru ASAP 2020 (Quantachrome, USA). Przed pomiarem próbki odgazowano w stacji odgazowania FloVac (Anton Paar, Austria) w warunkach podciśnienia ($<1 \mu\text{mHg}$) i temperaturze 100°C . Proces prowadzono przez 24 godz. Pomiary wykonano dwukrotnie i podano wynik uśredniony (tabela 5.3). Przebieg izoterm przedstawiono na rysunku 5.7.



Rysunek 5.7. Izotermy adsorpcji-desorpcji azotu dla kwarcu (A) i pirytu (B).

5.4.5 Analiza składu mineralów

5.4.5.1 Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją energii

Badania składu pierwiastkowego techniką ED-XRF wykonano w warunkach próżni przy użyciu spektroskopu z lampą rentgenowską i detektorem półprzewodnikowym Si(Li) ARL QUANT'X (Thermo Fischer Scientific, USA).

Obliczenia ilościowe zawartości pierwiastków realizowano przy użyciu oprogramowania UniQuant (Thermo Fischer Scientific, USA). Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Skład chemiczny próbek mineralnych.

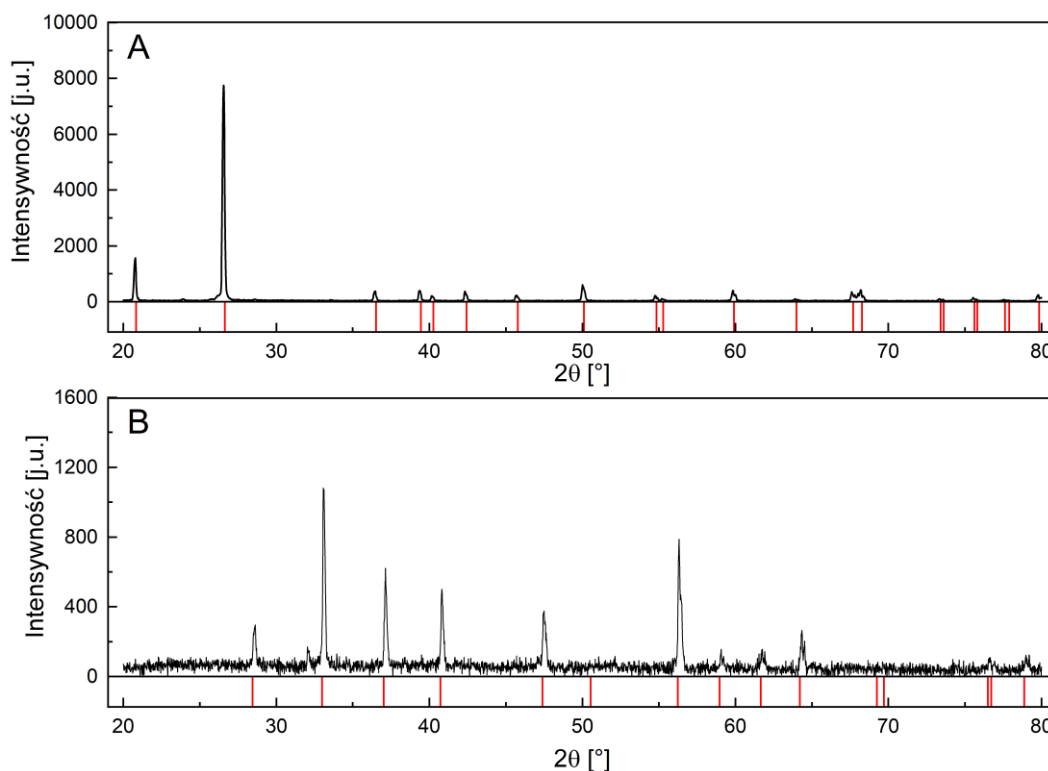
Mineral	Pierwiastek									
	%									
	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Co	Cu
Kwarc	b.d.	0,44	44,25	0,018	0,64	0,052	<0,050	0,058	b.d.	b.d.
Piryt	0,11	0,25	0,079	42,94	<0,01	1,04	<0,010	39,61	0,26	0,2

b.d. – nie badano lub wartość nieznacząca.

5.4.6 Rentgenowska dyfraktometria proszkowa cząstek mineralnych

Analizę składu fazowego proszków mineralnych przeprowadzono techniką XRD. Pomiar przeprowadzono na dyfraktometrze o źródle promieniowania i geometrii opisanej w [5.3.5].

Pomiary rozpoczynano od odważenia około 3 g próbki mineralnej roztartej w moździerzu, którą następnie umieszczano na płytce krzemowej. Kolejno wygładzono powierzchnię przy użyciu odłuszczonego etanolem szkiełka mikroskopowego podstawowego i dokonywano pomiarów w zakresie kątów 2θ od 20 do 80 z krokiem $0,02^\circ$. Szybkość kątową licznika scyntylicyjnego ustalono na $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Dyfraktogramy analizowano przy użyciu oprogramowania do analizy fazowej Match! wersji 4.0 (Crystal Impact, Niemcy). Dyfraktogramy wraz z przypisanymi refleksami przedstawiono na rysunku 5.8.



Rysunek 5.8. Dyfraktogramy oraz zidentyfikowane refleksy dla próbki kwarcu (A) oraz pirytu (B).

5.4.7 Badanie potencjału elektrokinetycznego (dzeta) cząstek mineralnych

Potencjał elektrokinetyczny cząstek mineralnych wyznaczono przy użyciu analizatora potencjału dzeta Zetasizer Ultra (Malvern Instruments, Wielka Brytania). Pomiar rozpoczynano od zdyspergowania 0,1 g drobnych cząstek mineralnych w 100 cm^3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztworu chlorku potasu. W celu rozbicia ewentualnych agregatów (szczególnie pirytu) zlewkę z dyspersją umieszczano w myjce ultradźwiękowej Sonorex DT 106 (Bandelin, Niemcy) na jedną minutę. Kolejno zlewkę ustawiano na mieszadle magnetycznym i titrowano roztworami

kwasu solnego lub wodorotlenku potasu dla uzyskania pH w zakresie 3-11. Po ustaleniu pożądanej wartości pH odczekiwano ok. 1 minutę i pobierano 2 cm³ zawiesiny do strzykawki. Dalsze etapy procedury pomiarowej przebiegały tak samo, jak to opisano w [5.3.5].

5.5 Badanie właściwości międzyfazowych

5.5.1 Kąt zwilżania i swobodna energia powierzchniowa

Aby określić równowagowe kąty zwilżania aminowanych nanostruktur celulozy przygotowano filmy z tych materiałów na podłożu ze szkła. W tym celu powierzchnię szkła mikroskopowego podstawowego o wymiarach 25×75 mm oczyszczono poprzez dokładnie opłukanie acetonem, wodą i następnie zanurzenie w stężonym kwasie siarkowym na 2 godz. Po tym czasie szkło opłukiwano wodą ultraczystą i suszono w suszarce laboratoryjnej. Tak przygotowaną powierzchnię pokrywano dyspersją nanostruktur o stężeniu 0,5% masowego, po czym przygotowane próbki przenoszono do suszarki próżniowej i suszono w temperaturze 40 °C pod ciśnieniem 0,2 bar przez 24 godz.

Kąt zwilżania cząstek mineralnych mierzono na pastylkach otrzymanych przez sprasowanie próbki materiału o masie 200 mg używając do tego celu ręcznej prasy hydraulicznej Atlas Manual 15T (Specac, Wielka Brytania) o sile nacisku 15 ton oraz pastylkarki próżniowej GS03000 (Specac, Wielka Brytania) połączonej z pompą próżniową. Pomiarzy przeprowadzono niezwłocznie po wykonaniu pastylki.

Powyższe pomiary przeprowadzono techniką siedzącej kropli przy użyciu goniometru optycznego OCA 15 EC (DataPhysisc Instruments, Niemcy), wykorzystując trzy ciecze referencyjne: wodę, diiodometan (99% stab.; AlfaAesar, USA) i formamid (99,5%; Acros Organics, Belgia). Kroplę cieczy o objętości 5 µl umieszczano na powierzchni substratu, po czym rejestrowano jej obraz, na podstawie którego wyznaczano kąt zwilżania przy użyciu dedykowanego oprogramowania SCA 20 OCA (DataPhysisc Instruments, Niemcy). Dla uzyskania miarodajnych wyników wykonano minimum 10 takich pomiarów. W celu zapewnienia atmosfery nasycenia parami cieczy badana próbka przykryta była naczyniem szklanym posiadającym w górnej części otwór na igłę dozującą. W naczyniu tym znajdowała się także próbka cieczy w zlewce szklanej, co umożliwiało jej swobodne parowanie.

Dla obliczenia energii powierzchniowej, przyjęto odpowiednie wartości składowych dla cieczy wzorcowych, przedstawione w tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Swobodna energia powierzchniowa i jej składowe dla użytych cieczy wzorcowych według van Ossa (Van Oss i in., 1988; Van Oss i in., 1992).

Ciecz	wartość całkowita	składowa		
		dyspersyjna	kwasowa	zasadowa
	γ^{TOT}	γ^{LW}	γ^+	γ^-
$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$				
woda	72,8	21,8	25,5	25,5
dijodometan	50,8	50,8	0,0	0,0
formamid	58,0	39,0	2,28	39,6

5.6 Badanie agregacji w układzie dwufazowym (ciecz-ciało stałe)

5.6.1 Flokulacja

Flokulację prowadzono w szklanych naczyniach pomiarowych wielokrotnego rozpraszania światła o średnicy zewnętrznej 278 mm i pojemności 20 cm³ dedykowanych do pomiarów w aparacie TurbiscanLab (Formulation, Francja). Pierwszym z etapów było przygotowanie zawiesiny standardowej. Zawiesinę standardową wytwarzano w następujący sposób: do naważki drobnych cząstek mineralnych o masie 100 mg dodawano 100 cm³ 1·10⁻³ M roztworu chlorku potasu. W kolejnym kroku dyspersję poddawano działaniu ultradźwięków o mocy 50 W przez 30 s w celu rozbicia ewentualnych agregatów, po czym ustalano pożądaną wartość pH za pomocą mianowanych roztworów kwasu solnego oraz wodorotlenku potasu o stężeniach 0,1 i 1,0 mol·dm⁻³. Właściwy proces flokulacji rozpoczynano od przeniesienia 10 ml świeżo przygotowanej zawiesiny do celki pomiarowej z dipolem magnetycznym umieszczonej na mieszadle magnetycznym (500 obr·min⁻¹), do której dodawano 0,1 cm³ roztworu aminowanych nanostruktur celulozy (ANC) o stężeniu w zakresie od 0,1 do 0,00001% masowych. Przeliczone wartości stężeń ANC podsumowano w tabeli 5.5. Po upływie 30 s zmniejszono liczbę obrotów do poziomu 150 obr·min⁻¹ i prowadzono dalej proces przez 9 min 30 s.

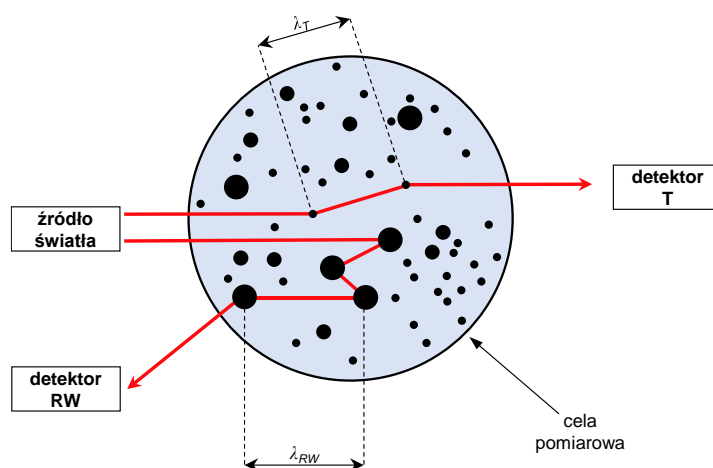
Tabela 5.5. Relacje stężeń ANC w procesie flokulacji.

Stężenie ANC (roztwory robocze)		Stężenie ANC (flokulacja)	Ilość ANC na masę c.st.
[% mas. /mas.]	[mg·cm ⁻³]	[mg·cm ⁻³]	[mg·g ⁻¹]
0,1	1	0,01	10
0,01	0,1	0,001	1
0,001	0,01	0,0001	0,1
0,0001	0,001	0,00001	0,01
0,00001	0,0001	0,000001	0,001

5.6.2 Badania techniką statycznego wielokrotnego rozpraszania światła

Bezpośrednio po przeprowadzeniu flokulacji usuwano dipol magnetyczny. Kolejno celę szklaną (po przemieszaniu jej zawartości w celu uniesienia agregatów, które opadły już na dno) umieszczano w komorze pomiarowej aparatu statycznego wielokrotnego rozpraszania światła (SMLS, ang. *Static Multiple Light Scattering*) Turbiscan LabExpert. Pomiar prowadzono przez 10 min z maksymalną możliwą rozdzielczością skanowania wynoszącą 1 skan co 25 s.

Układ pomiarowy aparatu wyposażony jest w pulsujące źródło światła LED w zakresie bliskiej podczerwieni (880 nm) oraz dwa detektory: umieszczony pod kątem 180° względem wiązki padającej rejestrujący światło przechodzące przez próbkę (transmitancja – T) oraz umieszczony jest pod kątem 45° rejestrujący światło rozproszone przez próbkę (rozproszenie wsteczne – RW). Głowica rejestrująca przesuwa się z krokiem $40\ \mu\text{m}$ wzdłuż próbki. Schemat ideowy pomiaru techniką SMLS przedstawiono na rysunku 5.9.



Rysunek 5.9. Idea pomiaru techniką SMLS.

Opracowanie własne na podstawie (Górski i in., 2017).

Jak pokazano strumień światła emitowanego przez diodę ulega wielokrotnemu rozproszeniu nim zostanie zarejestrowany przez detektor RW . Wartość rozproszenia wstecznego zależna jest od średniej drogi swobodnej fotonów (λ_{RW}) odbijających się od zdyspergowanej w fazie ciągłej materii o postaci:

$$RW \approx \frac{1}{\sqrt{\lambda_{RW}}} \quad (5.25)$$

Droga ta, zgodnie z teorią Mie opisującą zjawisko rozpraszania światła dla jednorodnych cząstek sferycznych, jest odwrotnie proporcjonalna do ułamka objętościowego fazy rozproszonej (Φ) i wprost proporcjonalna do średniej wielkości cząstek (d). Przedstawia to wyrażenie:

$$\lambda_{RW}(\Phi, d) = \frac{2d}{3\Phi(1-g)Q_s} \quad (5.26)$$

gdzie:

g – współczynnik asymetrii,

Q_s – współczynnik efektywności ekstynkcji dla zjawisk rozpraszania i zjawiska absorpcji (przekrój ekstynkcji do przekroju poprzecznego),

Φ – ułamek objętościowy fazy rozproszonej (n – liczba cząstek):

$$\Phi = n \frac{\pi d^3}{6} \quad (5.27)$$

Zatem RW jest wprost proporcjonalne do średniej wielkości cząstek (Wojnarowicz i Opalińska, 2016) oraz pierwiastka kwadratowego objętości fazy rozproszonej.

5.6.2.1 Wskaźnik destabilizacji TSI

Porównanie stabilności układów dyspersyjnych opierające się o analizę samych profili transmitancji lub rozproszenia wstecznego może skutkować otrzymaniem parametrów, które nie będą pozwalały na miarodajne porównanie stabilności różnych próbek. Dla uproszczenia analiz i ustandaryzowania pomiarów wykorzystano parametr ogólnej stabilności próbki – wskaźnik destabilizacji *TSI* (ang. *Turbiscan Stability Index*). Parametr ten jest charakterystyką czasowo-przestrzenną, opisuje dynamikę zmian w badanej próbce. Oprogramowanie TurbiSoft-Lab v. 2.3.1.125 (Formulacion, Francja) oblicza go na podstawie wartości transmitancji lub rozproszenia wstecznego zarejestrowanych dla dwóch kolejnych skanów (s) na danej wysokości (h) porównując je ze sobą (5.28).

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h [s_i(h) - s_{i-1}(h)]}{H} \quad (5.28)$$

W równaniu tym H oznacza całkowitą badaną wysokość (wysokość próbki). Im większa jest wartość tego parametru, tym dyspersja jest mniej stabilna.

5.6.3 Charakterystyka agregatów

Bezpośrednio po pomiarze techniką SMLS rejestrowano obraz dna celki pomiarowej za pomocą aparatu fotograficznego EOS 2000D (Canon, Japonia). Następnie w celu obserwacji mikrostruktury pobierano niewielką ilość osadu i wykonywano fotografie pod mikroskopem optycznym AxioImager.M1m (Zeiss, Niemcy) w dwudziestokrotnym powiększeniu.

Analiza rozmiaru wielkości flokuł została przeprowadzona identycznie, jak w przypadku badania rozkładu wielkości drobnych cząstek mineralnych [5.4.2], z tą różnicą, że do celi

pomiarowej aparatu wprowadzano 10 ml zawiesiny użytej do badania kinetyki destabilizacji zawiesiny.

5.6.4 Obliczenia energii oddziaływań (XDLVO)

Całkowita energia oddziaływań pomiędzy ANC a cząstkami mineralnymi obliczona została na podstawie równania 4.11, zgodnie z którym jest ona sumą energii oddziaływań elektrostatycznych, van der Waalsa oraz hydrofobowych.

Energia oddziaływań elektrostatycznych została obliczona zgodnie z równaniem 4.7. Natomiast występujący w nim parametr Debye'a-Hückla został obliczony zgodnie z równaniem 4.8, dla temperatury 295 K. Potencjał Stera zastąpiono wyznaczonymi wartościami potencjału dzeta.

Do obliczenia energii oddziaływań van der Waalsa wykorzystano równanie 4.9. Przyjęto wartość stałej Hamakera dla wody równą $3.7 \cdot 10^{-20}$ J (Israelachvili, 2011). W przypadku minerału oraz celulozy stałą oszacowano zgodnie z równaniem (Bergström, 1997):

$$A = 1,51 \cdot 10^{-10} \cdot \gamma_s^{LW} \quad (5.29)$$

gdzie γ_s^{LW} to składowa dyspersyjna energii powierzchniowej materiału wyrażona w jednostce $J \cdot m^{-2}$.

Energię oddziaływań hydrofobowych obliczono na podstawie równania 4.12.

5.7 Badanie procesu flotacji

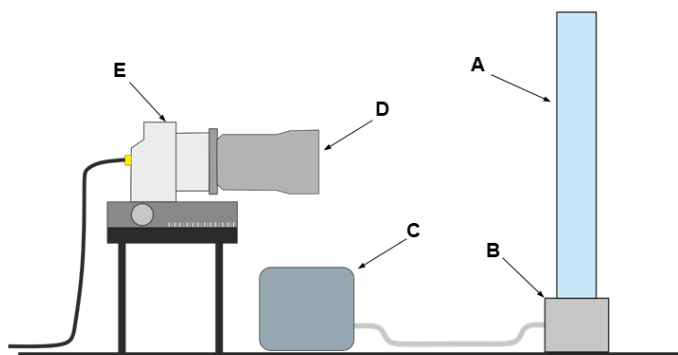
5.7.1 Napięcie powierzchniowe dyspersji nanostruktur celulozy

Napięcie powierzchniowe dyspersji aminowanych nanostruktur celulozy zmierzono metodą du Nouy'a polegającą na zmierzeniu siły potrzebnej do oderwania od powierzchni cieczy spoczywającego na niej pierścienia wykonanego z cienkiego drutu platynowo-irydowego RI21 (Krüss, Niemcy). Pomiaru dokonano przy użyciu tensjometru siłowego K10T (Krüss, Niemcy).

5.7.2 Pienienie dyspersji nanostruktur celulozy

Oceny spienialności dyspersji nanocelulozy dokonano poprzez pomiar wysokości piany wytworzonej w wyniku tłoczenia powietrza do cieczy. W tym celu wykorzystano szklaną kolumnę o średnicy wewnętrznej wynoszącej 36 mm i wysokości 350 mm (rysunek 5.10) zakończonej z jednej strony spiekem ceramicznym o średnicy porów 16-40 μm . W kolumnie umieszczano próbkę dyspersji o objętości 50 cm^3 po czym za pomocą pompy perystaltycznej Masterflex L/S Digital Drive (Cole-Parmer, USA) tłoczono do kolumny powietrze przez 30 s z objętościowym natężeniem przepływu równym 300 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Obrazy piany rejestrowano za pomocą kamery cyfrowej CP70-2-M-1000 (Optronis, Niemcy) wyposażonej w obiektyw

Milvus 2/50 M (Carl Zeiss, Niemcy) z szybkością 20 klatek na sekundę. Następnie zebrane obrazy były przetwarzane, w celu określenia zmian wysokości piany w czasie, przy użyciu napisanego w tym celu skryptu w środowisku Matlab (MathWorks, USA).

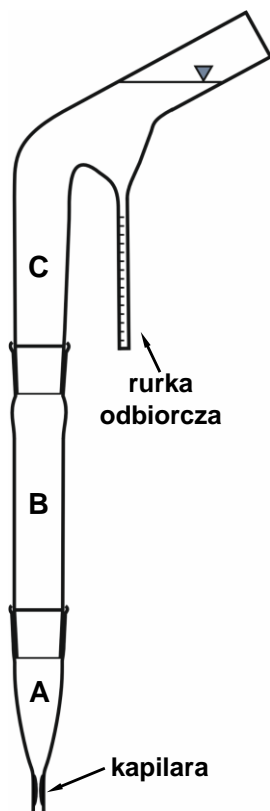


Rysunek 5.10. Przedstawienie schematyczne układu do badania zdolności pianotwórczej; A – kolumna szklana, B – uchwyt ze spiekem, C – pompa, D – obiektyw, E – kamera.

5.7.3 Badanie odpowiedzi flotacyjnej

Proces flotacji przeprowadzono w zmodyfikowanym jednopęcherzykowym flotowniku Hallimonda. Zasada działania i większość warunków prowadzenia procesu są takie same jak w przypadku rozwiązania konstrukcyjnego zaproponowanego przez Hallimonda i Ewersa (Konopacka, 2005). Jednakże, zastosowana modyfikacja miała na celu wydłużenie drogi agregatów flotacyjnych powstających podczas prowadzenia procesu. Działanie to podyktowane było dążeniem do osiągnięcia warunków, w których transport cząstek mineralnych w wyniku wyniesienia mechanicznego będzie utrudniony (docelowo zniwelowany). W tym miejscu warto jednak zaznaczyć, że zjawisko wyniesienia mechanicznego w tego typu urządzeniach zależy nie tylko od drogi jaką muszą pokonać agregaty, ale również od wielkości flotowanych ziaren i ich gęstości. Użyty w badaniach flotownik przedstawiono na rysunku 5.11.

Przygotowanie nadawy flotacyjnej rozpoczęto od przygotowania 500 cm^3 $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztworu chlorku potasu o wybranym odczynie pH, który ustalano przy użyciu mianowanych roztworów kwasu solnego i wodorotlenku potasu o stężeniu $0,1$ i $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Kolejno do zlewki szklanej przelewano 100 cm^3 przygotowanego elektrolitu i dodawano cząstki mineralne. Tak przygotowaną zawiesinę poddawano działaniu ultradźwięków (sonotroda tytanowa; czas ekspozycji 30 s ; moc 50 W). Następnie dokonywano korekcji pH i dodawano odpowiednią ilość dyspersji ANC. Po upływie 10 min od dodania ACN dyspersję przenoszono do flotownika.



Rysunek 5.11. Schemat zmodyfikowanego kolumnowego flotownika Hallimonda

Przeniesienie nadawy do flotownika poprzedzało przygotowanie układu dyspergowania pęcherzyków gazu. W tym celu zmontowano częściowo urządzenie (części A i B) i wprowadzono ok. 20 cm³ elektrolitu jednocześnie uruchamiając pompę perystaltyczną na krótką chwilę tak, aby wytworzone nadciśnienie uniemożliwiło przeciekanie elektrolitu, do przewodu którym tłoczone było powietrze. Kolejno przenoszono nadawę (cały czas nie pozwalając na obniżenie ciśnienia za kapilarą). Po tym zakładano część odbiorczą (C). Następnie uzupełniano układ elektrolitem.

Właściwą flotację prowadzono przez 15 minut. Aby uzyskać dane kinetyczne rejestrowano ilość materiału (koncentratu) trafiającego do wyskalowanej rurki odbiorczej w czasie od momentu uruchomienia pompy tłoczącej gaz. Po zakończeniu procesu, przenoszono koncentrat nagromadzony w rurce odbiorczej na uprzednio zważoną szalkę Petriego i odstawiano do wysuszenia w suszarce na czas 6 godzin w temperaturze 100 °C. Po ostudzeniu szalki z koncentratem ważono i w ten sposób uzyskiwano wartość masy koncentratu.

Na podstawie zgromadzonych danych obliczano uzysk flotacyjny R w chwili t wykorzystując zależność:

$$R(t) = \frac{h_t m_{15}}{h_{15} m_n} \cdot 100\% \quad (5.29)$$

gdzie:

h_t – wysokość koncentratu w rurce odbiorczej w chwili t ,

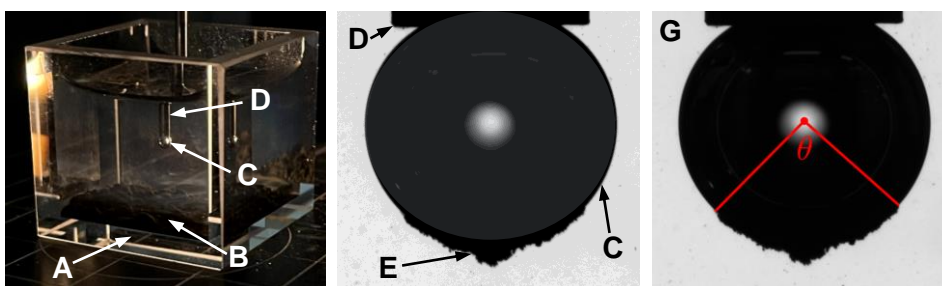
h_{15} – wysokość koncentratu w rurce odbiorczej w chwili $t = 15$ min, to jest po zakończeniu procesu,

m_{15} – masa uzyskanego koncentratu po $t = 15$ min,

m_n – masa nadawy flotacyjnej.

5.7.4 Hydrofobowość agregatów

Hydrofobowość flokuł określono poprzez wyznaczenie kąta opasania pęcherzyka powietrza. Na początku przygotowano dyspersję 100 mg drobnych cząstek kwarcu lub pirytu w $1 \cdot 10^{-3}$ M roztworze chlorku potasu i przeprowadzano flokulację. Taką zawiesinę przenoszono do kuwety szklanej (rysunek 5.12) umieszczonej na stoliku pomiarowym goniometru optycznego OCA 15 EC (DataPhysic Instrument, Niemcy). W cieczy umieszczano igłę stalową o średnicy wewnętrznej 1,27 mm z końcówką ściętą pod kątem prostym, u wylotu której generowano pęcherzyk powietrza o objętości $0,5 \mu\text{m}$. Po wygenerowaniu pęcherzyka, zawiesinę mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 30 s. W wyniku ruchu cząstek wymuszonego mieszaniem, następowała ich kolizja z pęcherzykiem i przyłączenie. Po ustaniu mieszania i ustabilizowaniu się cząstek przyłączonych do pęcherzyka rejestrowano obraz agregatu. Obraz ten wykorzystywano następnie do wyznaczenia kąta opasania, tj. kąta o wierzchołu w środku pęcherzyka i ramionach mających początek na granicy kontaktu cząstek z pęcherzykiem. Analizę przeprowadzano przy wykorzystaniu napisanego w tym celu skryptu w środowisku Matlab (MathWorks, USA). Dla każdej próbki rejestrowano pięć obrazów i obliczano wartość średnią z wyznaczonych kątów.

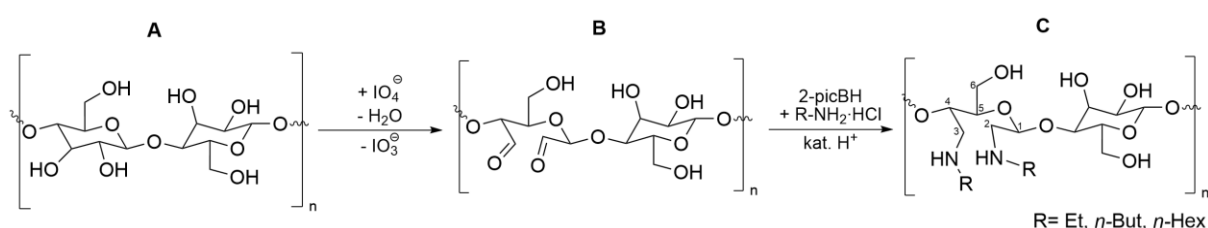


Rysunek 5.12. Idea i metoda badania kąta opasania. A – kuweta szklana, B – złożo zagregowanych cząstek, C – pęcherzyk powietrza, D – igła stalowa, E – cząstki opasujące pęcherzyk powietrza oraz sposób wyznaczania ramion kąta opasania (G).

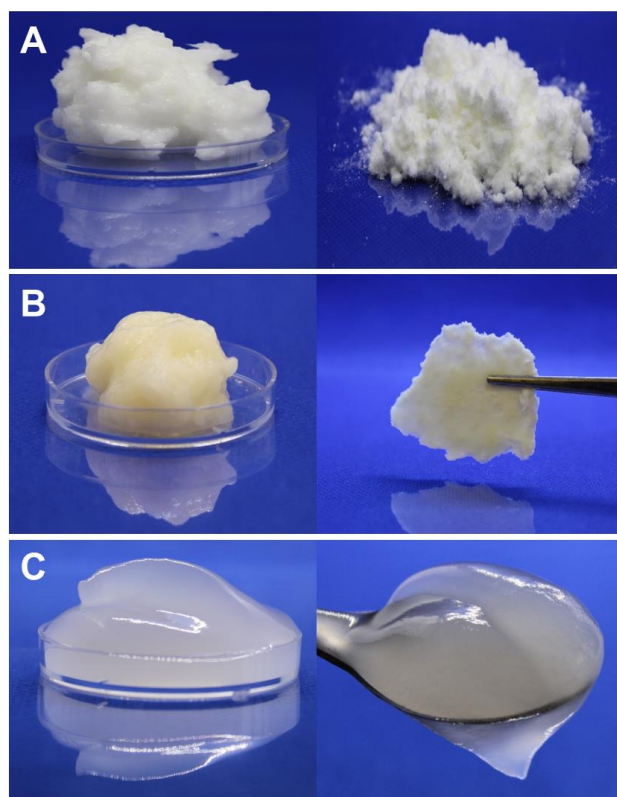
6. Wyniki badań i dyskusja

6.1 Otrzymywanie i charakterystyka aminowanych nanostruktur celulozy

Dwuetapowa synteza amfifilowych materiałów celulozowych polega na początkowym utlenieniu surowca (pulpy celulozowej, rysunek 6.1.A oraz 6.2.A) do celulozy 2,3-dialdehydowej (B). Następnym etapem jest redukcja grup $-CHO$ w wyniku reakcji redukcyjnego aminowania do aminy drugorzędowej wbudowując w ten sposób łańcuch alifatyczny nadający właściwości hydrofobowe. Tak otrzymano materiały aminowane (C) – celulozę 2,3-dietylo-, 2,3-dibutylo- i 2,3-heksyloaminowaną. Schemat ścieżki reakcyjnej przedstawiono poniżej (rysunek 6.1).



Rysunek 6.1. Schemat dwustopniowej reakcji funkcjonalizacji celulozy. A – celuloza, B – celuloza 2,3-dialdehydowa (DAC) powstała w wyniku regioselektywnego utleniania nadjodanem sodu i C – celuloza 2,3-diaminowana, powstająca w wyniku redukcyjnej aminacji DAC przy udziale 2-pikolino boranu.



Rysunek 6.2. Formy materiałów celulozowych w różnych etapach procesu syntezy. Pulpa celulozowa (A) napęczniała pod wpływem wody oraz w postaci suchej, celuloza 2,3-dialdehydowa (B) przed i po procesie filtracji oraz celuloza 2,3-diheksyloaminowa (C) przed procesem liofilizacji.

Przewiduje się, że o zdolności do modyfikacji właściwości granic międzyfazowych przez otrzymane aminowane nanostruktury celulozy (ANC) będzie decydowała nie tylko długość fragmentu alifatycznego, ale także stopień podstawienia odpowiednią aminą.

6.1.1 Regioselektywne utlenianie celulozy

Aby móc wpływać na stopień podstawienia aminą niezbędna jest możliwość kontrolowania pierwszego z etapów syntezy, to jest regioselektywnego utleniania z nadjodanem sodu. Ze względu na szereg zmiennych procesowych oraz różną reaktywność, zależną od formy i składu surowca przewidywanie zawartości aldehydów może być problematyczne. Typowa analiza zawartości aldehydów przez miareczkowanie potencjometryczne (por. [5.1.5]) trwa około jednej doby, zaś przechowywanie materiału może prowadzić do jego degradacji. Z drugiej zaś strony, aby syntezować materiały o powtarzalnych właściwościach, w drugim etapie syntezy, istotna jest także wiedza co do wydajności reakcji etapu pierwszego. Dopiero kiedy znane są parametry zawartości aldehydów ($[CHO]$) oraz wydajności reakcji (Y) można szacować wartości nadmiarowe chlorowodoru aminy oraz 2-pikolinoboranu – czynników niezbędnych do wprowadzenia grup aminowych.

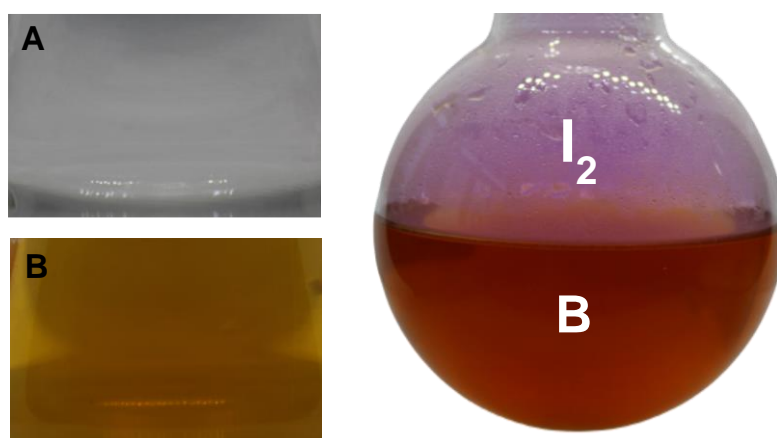
Rozwiązanie tego zagadnienia sprowadza się do wyprowadzenia modelu matematycznego opisującego reakcję utleniania na podstawie danych empirycznych. Dane te pozyskano realizując reakcje zgodnie ze stworzonym planem eksperymentalnym (por. [5.1.3.2]), dla którego poziom rzeczywisty zmiennych procesowych przedstawiono w tabeli 6.1.

Tabela 6.1. Zakres zmiennych procesowych planu eksperymentalnego dla modelu regioselektywnego utleniania celulozy.

Zmienna niezależna	Poziom kodowany				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
	Poziom rzeczywisty				
t [min]	19	60	120	180	221
R [-]	0,4	0,6	0,9	1,2	1,4
T [°C]	60	65	73	80	85

Poziomy czynników zostały tak dobrane, aby zaproponować warunki reakcji o większym potencjale skalowania – to jest, aby reakcja przebiegała relatywnie szybko. Zwiększenie szybkości uzyskać można poprzez zwiększenie temperatury, stąd ustalono, że przedział temperatur będzie wynosił od 60 do 85 °C. Z drugiej jednak strony zwiększenie temperatury sprzyja degradacji włókien oraz ich rozpuszczaniu, przez co wydajność reakcji staje się niższa. Degradacji podlegać może również sam utleniacz, bowiem prowadzenie reakcji powyżej 85°C

i dłużej niż 2 h prowadzi do rozpadu nadjodanu sodu z wydzieleniem jodu (rysunek 6.3; Varma i Kulkarni, 2002), co także skutkuje obniżeniem efektywności reakcji.



Rysunek 6.3. Stan medium reakcyjnego, gdy reakcja przebiega właściwie (A) oraz gdy dojdzie do rozpadu nadjodanu sodu (B).

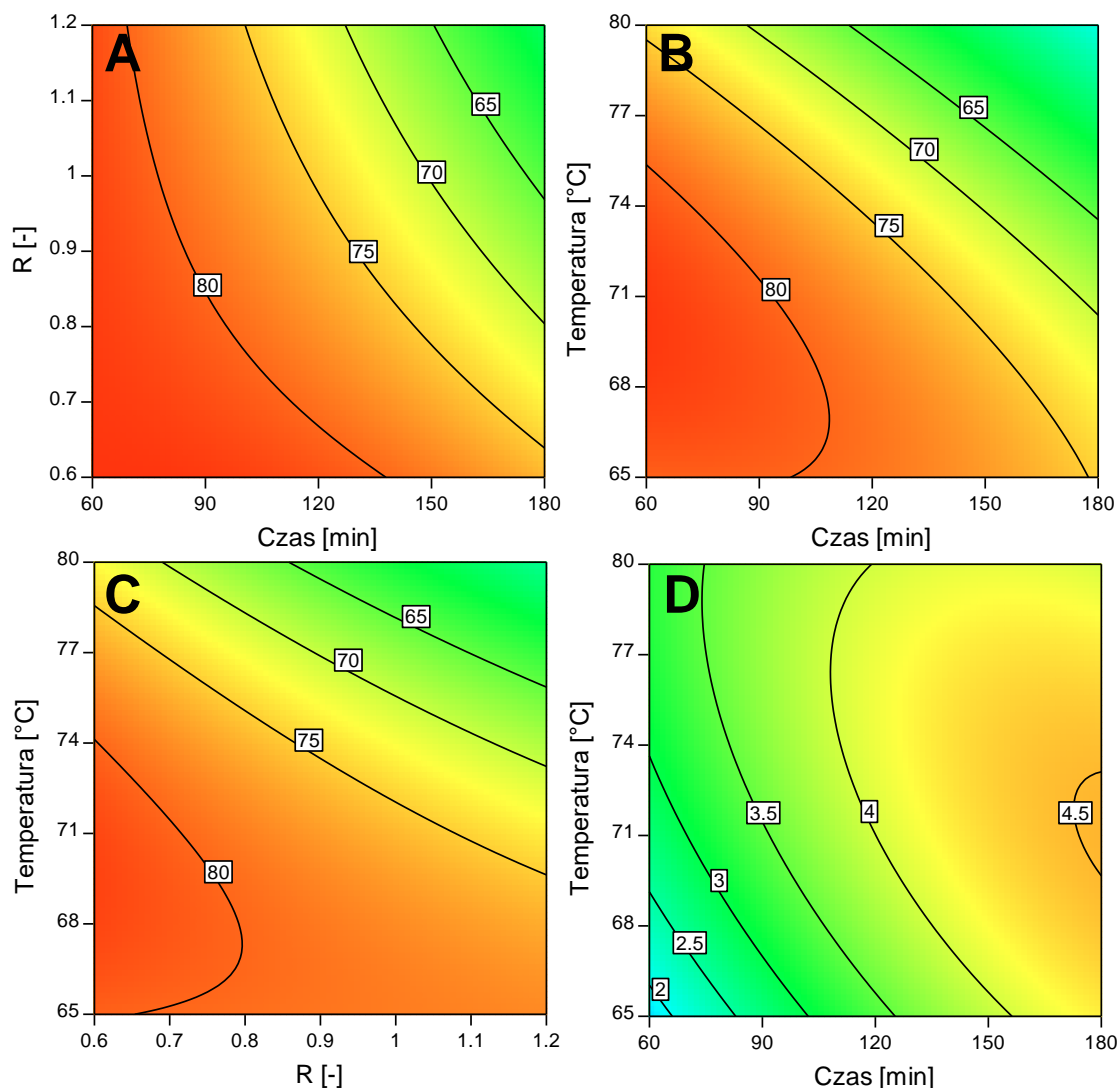
Aby móc przewidzieć taki stan rzeczy przy wykorzystaniu stworzonego modelu, czas prowadzenia reakcji wynosił od 19 do 221 min. Zakres stosunku liczby moli NaIO₄ do liczby moli jednostek anhydroglukozy (AGU) R wahał się od 0,4 do 1,4. Głównym celem przeprowadzanej w kolejnym etapie optymalizacji było odnalezienie warunków syntezy prowadzących do otrzymania materiałów o zawartości aldehydów w zakresie od 1,5 do 4,5 mmol·g⁻¹. Podczas tych badań stosowano również chlorek litu w stosunku LiCl:AGU wynoszącym 0,7 mol·mol⁻¹, który poprzez osłabianie wiązań wodorowych między cząsteczkami celulozy zwiększał jej rozpuszczalność (Pang i in., 2024), a co za tym idzie dodatek ten przyczynił się do zwiększania dostępnej powierzchni reakcji. Pełnił zatem w zbadanych układach reakcyjnych funkcję aktywatora.

Na podstawie wyników zrealizowanych eksperymentów wyznaczono funkcje aproksymujące opisujące zależności między zmiennymi w postaci wielomianu drugiego stopnia. Na podstawie analizy wariancji zredukowano czynniki nieistotne statystycznie, co pozwoliło nie tylko na jego uproszczenie, ale także polepszyło jego predykcję.

Tabela 6.2. Statystyki dopasowania modelu wydajności (Y) oraz zawartości aldehydów ($[CHO]$).

Parametr	Y	$[CHO]$
Współczynnik determinacji (R^2)	0,96	0,97
Skorygowany R^2	0,95	0,95
Przewidywany R^2	0,88	0,84

Statystyki dopasowania (tabela 6.2) pokazują, że oba modele są wystarczająco dopasowane do danych, a także są w stanie wyjaśnić prawie całą zmienność wyników. Z drugiej strony nie są one nadmiernie skomplikowane, co widać po wysokich wartościach *skorygowanego* R^2 . Wartości przewidywanych współczynników determinacji R^2 oznaczają, że modele będą zdolne właściwie przewidywać odpowiedź układu dla nowych danych.



Rysunek 6.4. Dwuwymiarowa reprezentacja graficzna wpływu istotnych interakcji między zmiennymi na wydajność reakcji (50%; A – C) oraz zawartość aldehydów (80%; D).

Model wydajności reakcji

Analiza wszystkich istotnych statystycznie czynników równania opisującego wydajność reakcji wskazuje, że wszystkie trzy zmienne wykazywały istotny, negatywny wpływ na wydajność reakcji. Całkowita suma kwadratów (SS) wyniosła 2703 przy 8 stopniach swobody (df), co daje średni kwadrat (MS) równy 338. Wartość statystyki F wyniosła 45,1 przy wartości $p < 0,0001$.

Suma kwadratów reszt wyniosła 82,3 przy 11 stopniach swobody, co daje średni kwadrat reszt równy 7,50. Brak dopasowania ($SS = 58,5$; $df = 6$; $MS = 9,75$) nie był statystycznie istotny ($F = 2,03$; $p = 0,2271$), co sugeruje, że model dobrze opisuje dane i nie ma potrzeby uwzględniania dodatkowych czynników. Wskazuje to na statystyczną istotność modelu i dobry opis wartości empirycznych. Szczegółowe wyniki przedstawiono w tabeli 6.3. Najsilniejszymi z czynników były czas oraz temperatura (F odpowiednio 102 oraz 109). Poza liniowym wpływem tych czynników zaobserwowano istotne interakcje między wszystkimi czynnikami (rysunek 6.4.A–C). Ekstrema znajdujące się na krawędziach są skutkiem relatywnie niewielkiej zmienności parametrów syntezy. Na podstawie analizy powierzchni odpowiedzi można wyciągnąć następujący wniosek: im dłużej trwa reakcja, im większa jest ilość utleniacza oraz im wyższa temperatura procesu, tym efektywność spada. Równocześnie zaobserwowano interakcje kwadratowe dla czasu ($b = -1,7$; $F = 6,09$; $p = 0,0312$) oraz temperatury ($b = -4,60$; $F = 41,1$; $p = 0,0001$), co sugeruje istnienie pewnego optimum, po przekroczeniu którego wydajność znacząco maleje. Wyjaśnić można to degradacją włókien celulozy na drodze hydrolizy (rozpuszczania) w środowisku, które tworzy utleniacz (pH reakcji wynosiło około 3,5).

Tabela 6.3. Analiza wariancji modelu wydajności. Czynniki zredukowane.

Źródło wariancji	SS	df	MS	F	p	b
Calkowita	2703	8	338	45,1	< 0,0001	n.d.
<i>t</i>	766	1	766	102	< 0,0001	-7,49
R	331	1	331	44,1	< 0,0001	-4,92
T	818	1	819	109	< 0,0001	-7,74
<i>tR</i>	145	1	145	19,3	0,0011	-4,25
<i>tT</i>	181	1	181	24,1	0,0005	-4,75
RT	128	1	128	17,1	0,0017	-4,00
<i>t²</i>	45,7	1	45,7	6,09	0,0312	-1,77
T²	308	1	308	41,1	0,0001	-4,60
Reszta	82,3	11	7,50			
Brak dopasowania	58,5	6	9,75	2,03	0,2271	

Model zawartości aldehydów

Inny rodzaj zależności opisuje model zawartości aldehydów. Wyniki analizy wariancji przedstawiono w tabeli 6.4. SS wyniosła 28,0 przy $df = 6$, co daje MS równy 4,67. Wartość statystyki F dla modelu wyniosła 58,2, a wartość prawdopodobieństwa testowego była mniejsza niż 0,0001. Oznacza to, że również i ten model jest statystycznie istotny i jest w stanie

efektywnie wyjaśnić zmienność zawartości aldehydów w danych warunkach. W wyniku analizy statystycznej stwierdzić można, że czas reakcji wykazuje wszystkie trzy możliwe efekty. W zakresie efektów liniowych, istotny wpływ na $[CHO]$ potwierdzają wysokie wartości testu F ($F = 110,55$; $p < 0,0001$). Dodatni współczynnik dla tego czynnika (0,806) wskazuje, że wraz z dłuższym czasem prowadzenia reakcji wzrasta ilość $[CHO]$ w produkcie i jest to przyrost proporcjonalny, jednak w pewnym tylko zakresie. Szersze bowiem informacje można uzyskać analizując efekt kwadratowy tego czynnika, który osiągał wartość $-0,368$ ($F = 24,60$; $p = 0,0003$). Ujemna jego wartość wskazuje, że wpływ czasu na $[CHO]$ nie ma charakteru wyłącznie liniowego i po przekroczeniu pewnej wartości czas reakcji wpływa negatywnie na zawartość aldehydów. Jest to zgodne z dostępną wiedzą na temat tej reakcji, co omówiono we wstępie do tego podrozdziału. Nieco inny wpływ obserwować można dla stosunku R . Widać tutaj, że zwiększanie ilości utleniacza prowadzi do proporcjonalnego wzrostu $[CHO]$ ($b = 0,963$; $F = 159,79$; $p < 0,0001$), jednakże nie zaobserwowano istotnego wpływu efektu kwadratowego. W przypadku temperatury zauważyć można, że jej wpływ na odpowiedź układu, mimo że istotny, jest nieco mniejszy, o czym mówi wartość testu F . Jednakże parametr ten ma taki sam wpływ na odpowiedź modelu, jak czas, to znaczy obserwuje się dodatni efekt liniowy (0,306; $F = 25,17$; $p = 0,0002$), zaś po przekroczeniu pewnego progu temperatury obniża się efektywność konwersji. Jedynym typem istotnych statystycznie interakcji złożonych są te między czasem reakcji, a temperaturą ($F = 17,23$; $p = 0,0011$; rysunek 6.4.D). Efekt ten opisuje sytuację, w której, zastosowanie wysokiej temperatury i długiego czasu reakcji prowadzi do zmniejszenia ilości $[CHO]$ w produkcie i odwrotnie, przy małej temperaturze i krótkim czasie reakcji dochodzi do wzrostu zawartości $[CHO]$ ($b = -0,416$).

Tabela 6.4. Analiza wariancji modelu zawartości aldehydów. Czynniki zredukowane.

Źródło wariancji	SS	df	MS	F	p	b
Całkowita	28,0	6	4,67	58,2	< 0,0001	n.d.
<i>t</i>	8,87	1	8,87	111	< 0,0001	+0,806
<i>R</i>	12,8	1	12,8	160	< 0,0001	+0,969
<i>T</i>	1,27	1	1,27	15,9	0,0016	+0,306
<i>tT</i>	1,38	1	1,38	17,2	0,0011	-0,416
<i>t</i> ²	1,98	1	1,98	24,6	0,0003	-0,368
<i>T</i> ²	2,02	1	2,02	25,2	0,0002	-0,373
Reszta	1,04	13	0,0803			
Brak dopasowania	0,813	8	0,102	2,20	0,2007	
Błąd czysty	0,231	5	0,0463			

Zatem ostateczne równania opisujące odpowiedzi układu, zawierających parametry modelu w wartościach rzeczywistych dla wydajności reakcji przyjmują postać:

$$Y = -4,90 \cdot 10^2 + 9,71 \cdot 10^{-1}t + 1,41 \cdot 10^2 R + 1,37 \cdot 10^1 T - 2,36 \cdot 10^{-1}tR - 1,06 \cdot 10^{-2}tT - 1,78RT - 4,92 \cdot 10^{-4}t^2 - 8,18 \cdot 10^{-2}T^2 \quad (6.1)$$

i dla zawartości aldehydów:

$$[CHO] = -4,28 \cdot 10^{-1} + 1,05 \cdot 10^{-1}t + 3,23R + 1,11T - 9,24 \cdot 10^{-4}tT - 1,02 \cdot 10^{-4}t^2 - 6,62 \cdot 10^{-3}T^2 \quad (6.2.)$$

Próby optymalizacji reakcji podjęła się również Lucia i współpracownicy (Lucia i in., 2019), którzy użyli centralnego planu kompozycyjnego. Utlenianie prowadzono w warunkach wysokiego stężenia celulozy (1:4 w stosunku do wody) w wibracyjnym młynie kulowym. Zastosowanie podejścia mechanochemicznego umożliwiło uzyskanie DAC o zawartości aldehydów wynoszącej $8 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Czas prowadzenia procesu wynosił 8 godzin i 2 minuty, z czego 2 minuty trwało mielenie z nadjodanem sodu, a 8 godzin właściwa reakcja (odstawanie, bez mieszania). Stosunek R wynosił w tym wypadku 1,25. Analiza przedstawionego tam modelu reakcji nasuwa podobne wnioski do wyprowadzonych w niniejszej pracy. To znaczy, stwierdzono, że im większy jest stosunek R , tym mniejsza jest zawartość aldehydów. Pozostałe dwa czynniki stanowił: czas mielenia oraz czas odstawania. Z wyprowadzonego modelu wynika również oczywista zależność, że im dłuższy czas odstawania (a więc właściwej reakcji) tym większa zawartość aldehydów. W związku z tym, że zaplanowany eksperyment nie uwzględniał wpływu temperatury na przebieg reakcji, oraz że brak podanych przez autorów informacji odnośnie do wydajności/poziomu strat włókien, nie da się porównać parametrów modelu.

W innej pracy optymalizowano regioselektywne utlenianie wiskozy (regenerowanej celulozy). He i współpracownicy (He i in., 2016) zbadali, podobnie jak w niniejszej pracy, wpływ czasu reakcji, temperatury oraz ilości nadjodanu sodu na zawartość aldehydu w utlenionej wiskozy oraz na wydajność reakcji. Uzyskano materiał o maksymalnej zawartości grup aldehydowych wynoszącej $8,07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ stosując $0,45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaIO_4 i przeprowadzając reakcję w temperaturze $45 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 4 godziny. Strata włókien wynosiła około 11%. W przedstawionym tam modelu również przedstawiono znaczącą interakcję między czasem a temperaturą reakcji (jeśli chodzi o model zawartości aldehydów) oraz interakcje między wszystkimi czynnikami (w przypadku modelu wydajności reakcji).

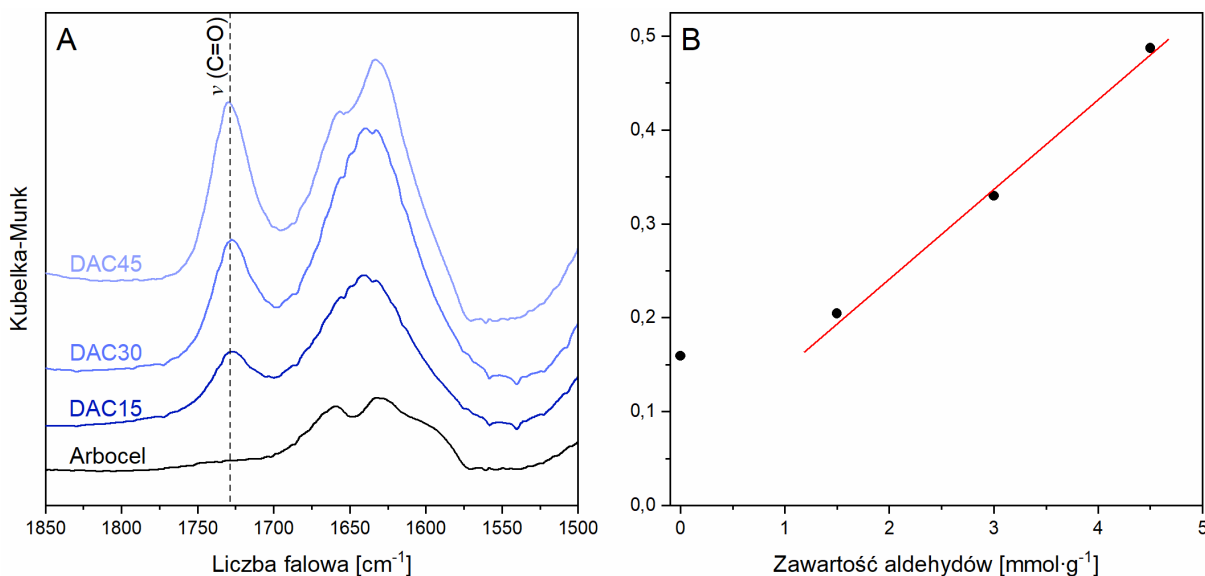
Dzięki uzyskanym modelom (równanie 6.1 i 6.2) możliwe było wytypowanie zbioru parametrów reakcji prowadzących do założonej ilości grup aldehydowych w produkcie, przy dążeniu do maksymalizacji wydajności. W tabeli 6.5 przedstawiono odnalezione wartości czasu, ilości nadjodanu sodu oraz temperatury potrzebne do uzyskania celulozy 2,3-dialdehydowej o zawartości aldehydów wynoszącej około 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 oraz 4,5 mmol·g⁻¹ biorąc pod uwagę ograniczenie optymalizacyjne związane z maksymalizacją wydajności. Widać, że model właściwie przewiduje odpowiedź reakcyjną – otrzymywane wartości *Y* oraz [CHO] są bliskie wartościom pożądanym. Ogólnie wywnioskować można, że wzrost czasu oraz ilości utleniacza sprzyja powstawaniu większej ilości grup aldehydowych. Wydajność procesu zaś ma tendencję spadkową stosownie do wzrostu czasu trwania procesu i ilości utleniacza. Zatem im większa jest zawartość [CHO] w otrzymanym materiale, tym niższa jest wydajność.

Tabela 6.5. Odnalezione parametry reakcji zgodne z funkcjami celu.

Próba	Parametry			Y %	[CHO] [mmol·g ⁻¹]		
	<i>t</i> [min]	<i>R</i> [-]	<i>T</i> [°C]		model	eksperyment	model
DAC-1.5	60	0,7	70	1,45	1,53	82	85
DAC-2.0	60	0,7	74	2,06	1,96	82	81
DAC-2.5	71	0,9	70	2,49	2,51	82	80
DAC-3.0	100	0,8	71	3,01	2,98	80	83
DAC-3.5	76	1,2	69	3,50	3,48	82	83
DAC-4.0	102	1,2	69	4,06	3,98	78	75
DAC-4.5	132	1,2	69	4,54	4,46	74	72

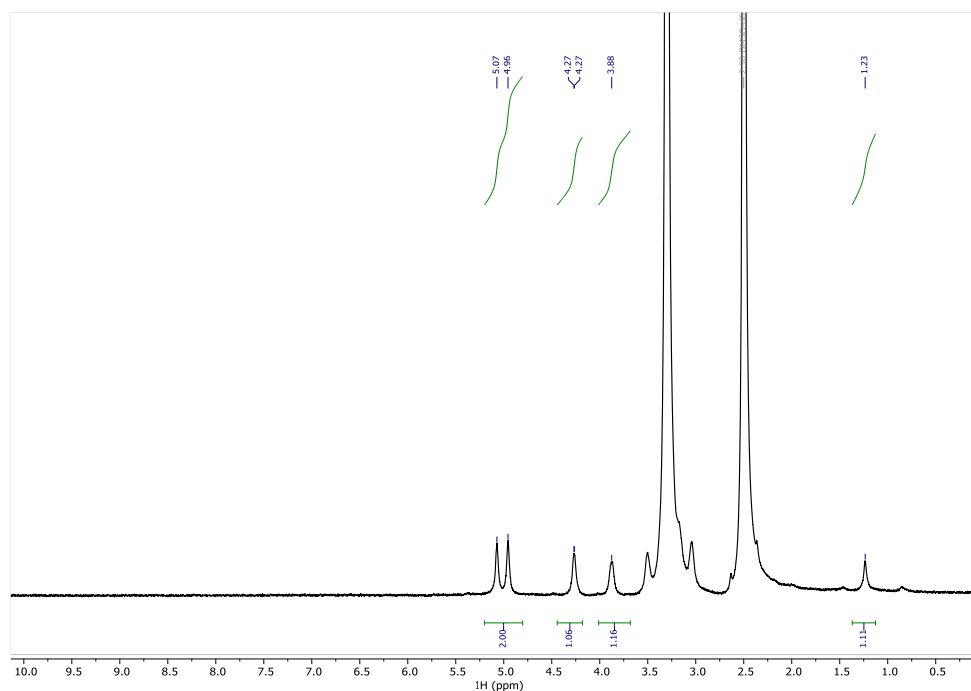
Do dalszych badań wytypowano materiały o zawartości aldehydów wynoszącej około 1,5, 3,0 oraz 4,5 mmol·g⁻¹.

Do potwierdzenia właściwego przebiegu reakcji oraz walidacji metody oznaczania zawartości aldehydów wykorzystano spektroskopię odbicia rozproszonego w zakresie środkowej podczerwieni (DRIFT). Na widmie (rysunek 6.5.A) przy liczbie falowej 1729 cm⁻¹ pojawia się pik odpowiadający drganiom rozciągającym C=O, który nie występuje oczywiście na widmie surowca Arbocel. Dodatkowo można zauważyć, że intensywność odbicia wzrasta wraz ze wzrostem zawartości grup aldehydowych w próbce (rysunek 6.5.B), co również potwierdza osiągnięcie pożądanego efektu reakcji.



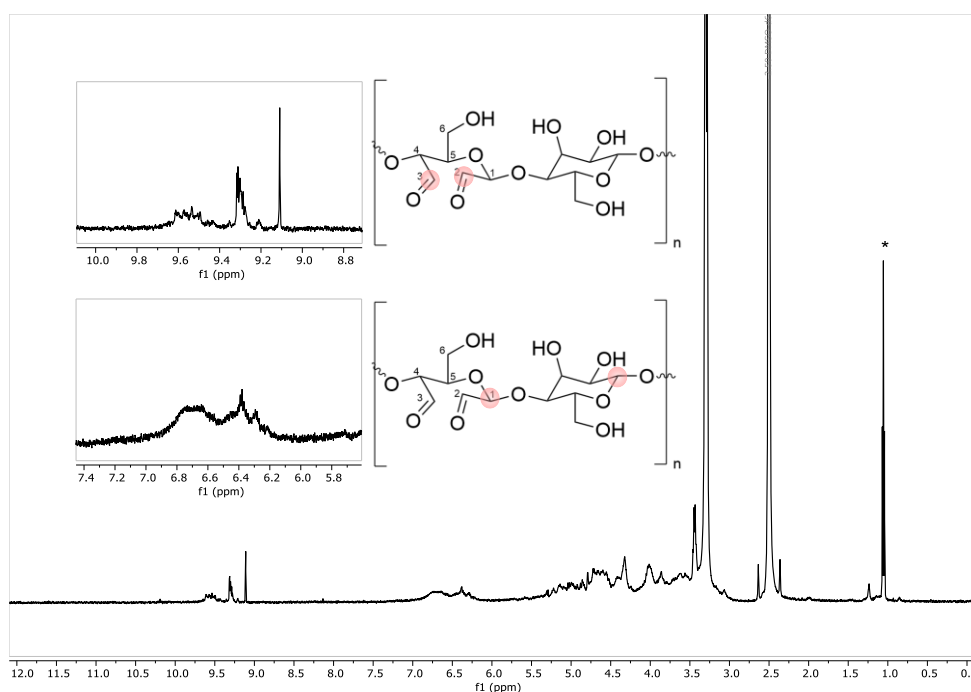
Rysunek 6.5. Widma DRIFT dla pulpy celulozowej oraz otrzymanej celulozy 2,3-dialdehydowej (A) oraz wartości intensywności odbicia dla piku przy 1729 cm⁻¹ (B).

Wykonano również badania spektroskopią NMR dla potwierdzenia regioselektywności reakcji. Dla surowca Arbocel (rysunek 6.6) obserwuje się sygnały w zakresie alifatycznym, odpowiadające protonom substratu. Sygnał przy 3,30 ppm odpowiada grupom –OH celulozy oraz sygnałowi resztkowemu wody z DMSO-*d*₆ (Fulmer i in., 2010) – poszczególne sygnały grupy hydroksylowej nie są widoczne – co jest zgodne z danymi literaturowymi dla tego typu substancji (Simon i in., 2023).



Rysunek 6.6. Widmo ¹H NMR (500 MHz, DMSO) pulpy celulozowej Arbocel. δ 5.01 (d, *J* = 58.0 Hz, 2H), 4.29 (s, 1H), 3.88 (s, 1H), 1.23 (s, 1H).

W wyniku reakcji utleniania powstaje odpowiedni dialdehyd. Na widmie ^1H NMR obserwuje się charakterystyczne sygnały dla grupy $-\text{CHO}$ przy 9,00 ppm (rysunek 6.7). Ze względu na możliwość niecałkowitego utleniania, obserwuje się większą liczbę sygnałów, co wskazuje na obecność większej ilości grup $-\text{CHO}$ lub odpowiadać częściowemu utlenieniu drugiego pierścienia. Charakterystycznym sygnałem jest również poszerzony multiplet przy 6,50 ppm, odpowiadający protonom przy węglu C_1 i C_{4a} , co potwierdza asymetryczność struktury.

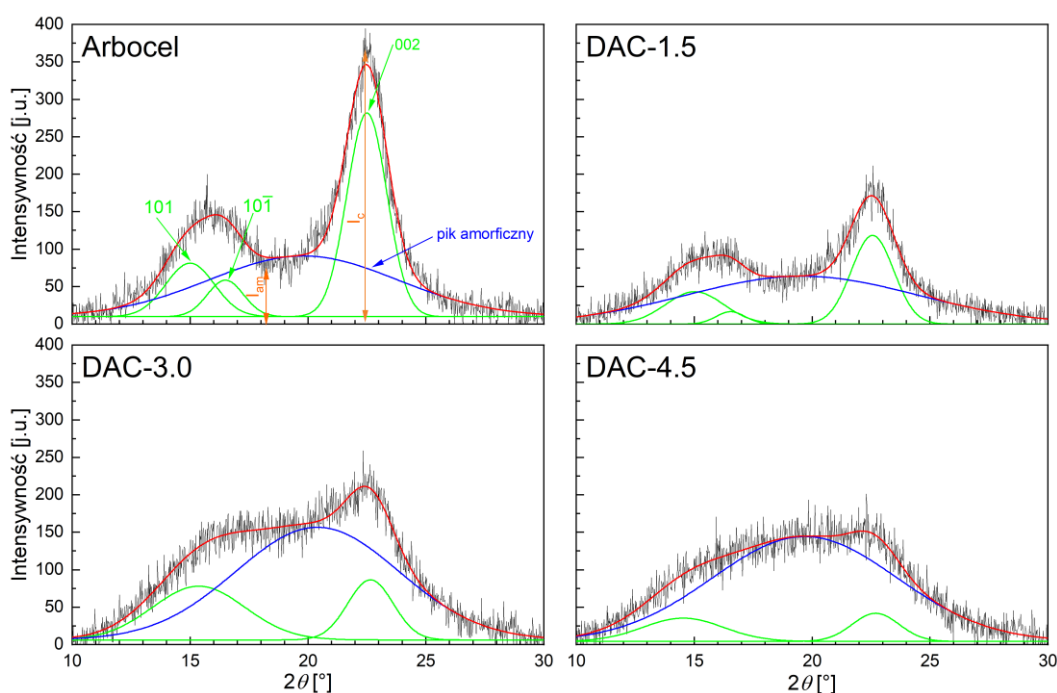


Rysunek 6.7. Widmo ^1H NMR celulozy 2,3-dialdehydowej; $[\text{CHO}] = 4,5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$. Gwiazdką oznaczono sygnał pochodzący od pozostałości utrwalacza – etanolu.

W wyniku prowadzenia reakcji utleniania zmienia się również struktura krystaliczna. Stopień uporządkowania struktury biopolimeru ma istotny wpływ na jego właściwości fizyczne i chemiczne, a zatem decyduje o wytrzymałości mechanicznej, szybkości rozpuszczania czy reaktywności (Sirviö i in., 2011), co z pewnością ma wpływ na kolejne etapy przetwarzania materiału. Podczas omawianej reakcji utleniania dochodzi do otwarcia pierścieni glukopiranozowych wskutek przerwaniem wiązania C_2-C_3 . Wpływa to bezpośrednio na degradację uporządkowanych regionów, przez co zwiększa się udział fazy amorficznej (Madivoli i in., 2019; Yassine i in., 2024).

Analizując dyfraktogramy proszkowe (rysunek 6.8.) można dostrzec, że wraz ze wzrostem ilości grup aldehydowych w materiale, piki pochodzące od formy krystalicznej (oznaczone kolorem zielonym) stają się mniej intensywne i rozmyte. Na dyfraktogramie pulpy celulozowej

(Arbocel) wyraźnie widać piki przy wartościach 2θ równych $14,9^\circ$, $16,5^\circ$ i $22,5^\circ$. Wartości te odpowiadają płaszczyznom krystalicznym (kolejno) 101 , $10\bar{1}$ oraz 002 , co wskazuje na odmianę celulozy typu *I* (Dang i in., 2019). Dla próbek DAC-1.5; 3.0 oraz 4.5 widać, że intensywność tych pików maleje. Potwierdza to zatem wniosek, że im większy jest stopień podstawienia [CHO], tym bardziej znacząca jest degradacja jednostek krystalicznych.



Rysunek 6.8. Dekonwolucja dyfraktogramów XRD dla celulozy Arbocel BC 1000 (A) oraz włókien celulozy 2,3-dialdehydowej (B, C i D).

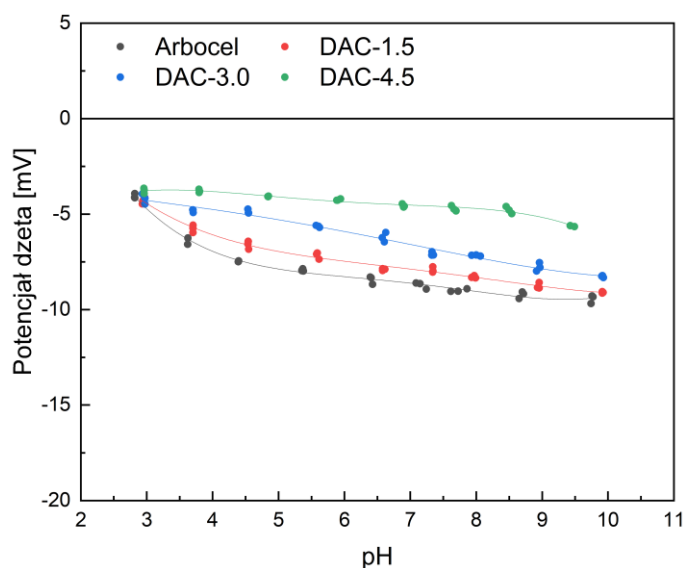
Dla ilościowego określenia stopnia krystaliczności (*CI*) wykorzystano dwie metody (rysunek 6.8). Pierwsza (metoda I), prostsza z metod, opierała się na obliczeniu stosunku intensywności piku I_c (002) do intensywności piku amorficznego I_{am} (minimum występujące w okolicach $2\theta = 19^\circ$) (Segal i in., 1959). Jest to metoda empiryczna, zwana szybką. Do jej wad należy zaliczyć fakt, że niemal zawsze zawyża ona wartość stopnia krystaliczności, ponieważ za jej pomocą nie można wskazać dokładnej granicy nakładających się pików krystalicznych i amorficznych (Park i in., 2010). Przykładem tego jest wartość *CI* wyznaczona dla użytego surowca celulozowego, różniąca się o aż 23 punkty procentowe (tabela 6.6). Aby uzyskać dokładniejsze wartości, posłużono się bardziej precyzyjną metodą (metoda II). Wykorzystując dekonwolucję pików można dokładniej określić udział poszczególnych faz, co prowadzi do wartości bliższych rzeczywistości, na przykład wyznaczanym spektroskopią NMR.

Tabela 6.6. Wyznaczone wartości stopnia krystaliczności (*CI*).

Materiał	<i>CI</i> [%]	
	Metoda I	Metoda II
Arbocel	74,4	51,3
DAC-1.5	63,1	35,1
DAC-3.0	27,2	29,5
DAC-4.5	11,1	14,2

W miarę zwiększania się stopnia utlenienia celulozy, różnice między wartościami *CI* wyznaczonymi obiema metodami maleją. Dla DAC-4.5 metoda I wskazuje na *CI* wynoszący 11,1%, podczas gdy metoda II na 14,2%, co wskazuje, że materiał ten jest niemal całkowicie amorficzny.

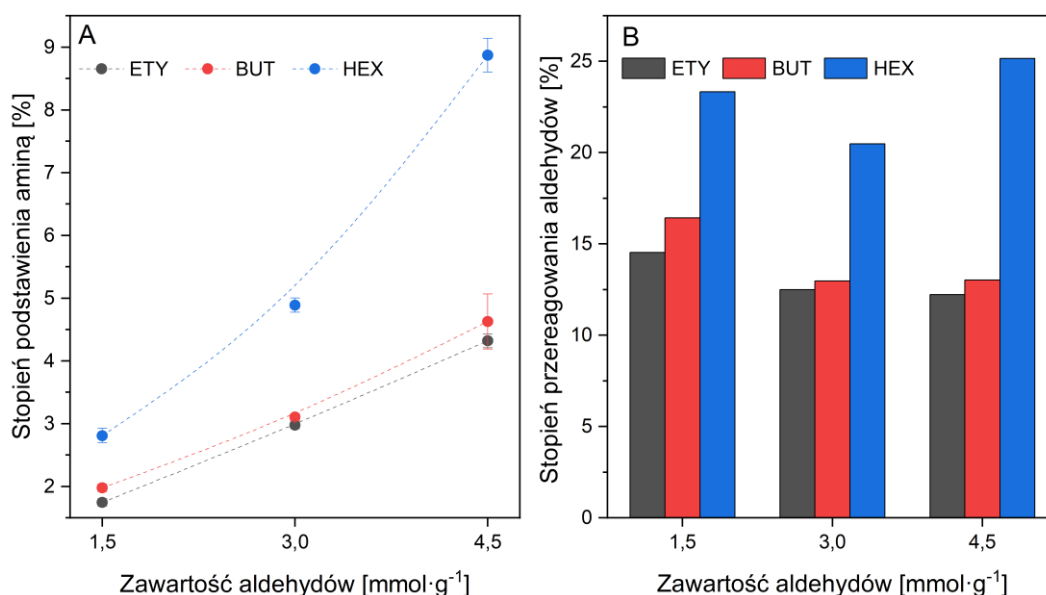
Dla uzupełnienia charakterystyki utlenionych włókien zbadano również stan elektryczny ich powierzchni poprzez wyznaczenie potencjału dzeta. Zmiany wartości tego potencjału przedstawiono na rysunku 6.9. Jak można zauważyć, w pH 3 wszystkie badane materiały charakteryzują się praktycznie identyczną jego wartością wynoszącą około -4 mV. Wraz ze wzrostem pH potencjał rośnie w kierunku wartości ujemnych. Stopień tej zmiany zależy od zawartości aldehydów w materiale – wyższy jest stopień utlenienia, tym zmiana ta, w stosunku do wartości w pH 3, jest mniejsza. Wyjaśnia to oczywiście fakt, że im wyższy jest stopień utlenienia, tym mniejsza jest ilość grup hydroksylowych ($-OH$) na powierzchni materiałów, które przyjmują ładunek ujemny (Hu i in., 2020; Xing i in., 2021) w miarę wzrostu zasadowości środowiska. Grupy $-OH$ przy atomach węgla C_2 i C_3 zostają bowiem przekonwertowane w obojętne elektrycznie grupy aldehydowe.



Rysunek 6.9. Zmienność potencjału elektrokinetycznego pulpy celulozowej oraz wytworzonej celulozy 2,3-dialdehydowej o różnym stopniu utlenienia w zależności od pH.

6.1.2 Redukcyjne aminowanie

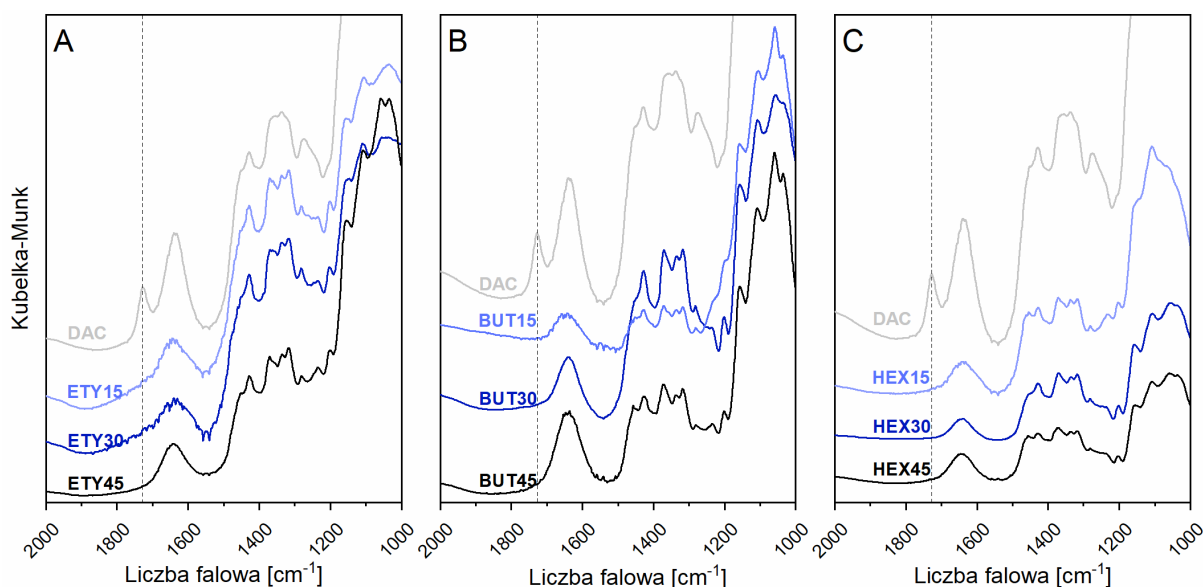
W kolejnym etapie przeprowadzono redukcję grup aldehydowych do amin alifatycznych, o długości łańcucha alifatycznego 2, 4 i 6 C. Na rysunku 6.10.A przedstawiono wyniki analizy elementarnej przeliczając zawartość azotu na stopień podstawienia odpowiednią aminą. Jak można zauważyć, im większa była zawartość grup aldehydowych w substracie (DAC), tym więcej grup aminowych zostało do niego przyłączonych. Stopień podstawienia wyniósł od 1,7 do 4,3% dla struktur dietyloaminowych, od 1,9 do 4,6% dla dibutyloaminowych oraz od 2,8 do 8,9% dla diheksyloaminowych. Stopień konwersji aldehydów zależał od rodzaju podstawionej aminy (rysunek 6.10.B). Niższe wartości obserwowano w przypadku reakcji z etyloaminą i butyloaminą – odpowiednio, średnio 13% i 14%, podczas gdy dla heksyloaminy wartość ta wynosiła 23%.



Rysunek 6.10. Stopień podstawienia aminami (średnia z trzech pomiarów) (A) i stopień przereagowania aldehydów w zależności od początkowej zawartości aldehydów (B).

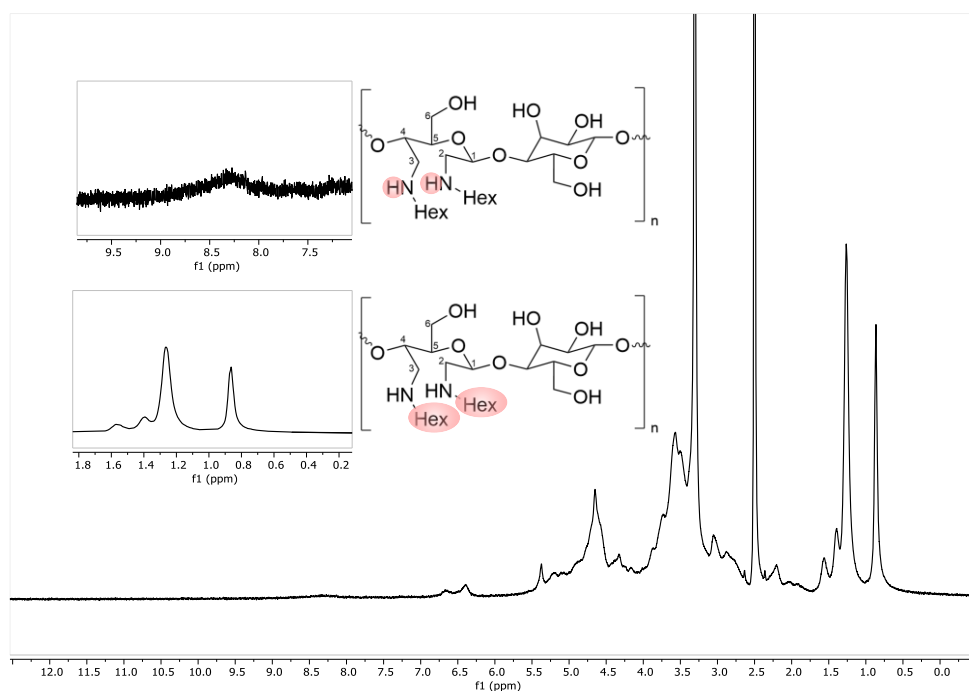
Dla potwierdzenia zmian chemicznych w strukturze, podobnie jak w przypadku reakcji otrzymywania celulozy dialdehydowej, przeprowadzono badania spektroskopowe.

Na zarejestrowanych widmach DRIFT można zauważyć zanik pasma przy 1729 cm⁻¹ dla wszystkich otrzymanych materiałów celulozowych, to jest celulozy 2,3-dietylo-, -dibutylo- oraz -diheksyloaminowanej (odpowiednio rysunek 6.11.A, B oraz C), co potwierdza zajście reakcji redukcji grup aldehydowych.



Rysunek 6.11. Widma DRIFT otrzymanych materiałów di-etylo- (A), -butylo- (B) i -heksyloaminowanych (C).

Porównując widmo NMR zarejestrowane dla materiału DAC-4.5 (rysunek 6.7) z przykładowym widmem materiału poddanego redukcyjnemu aminowaniu (rysunek 6.12, w tym wypadku heksyloaminą) można zauważyć istotne zmiany. Nie obserwuje się sygnału przy 9,00 ppm, co świadczy o konwersji grup aldehydowych. Obserwuje się natomiast, poszerzony pik w zakresie 7,90-9,00 ppm, odpowiadający grupom –NH. W zakresie alifatycznym widoczne są charakterystyczne sygnały pochodzące od łańcucha grupy *n*-heksylowej.



Rysunek 6.12. Widmo ^1H NMR celulozy 2,3-diheksyloaminowej otrzymanej z DAC-4.5.

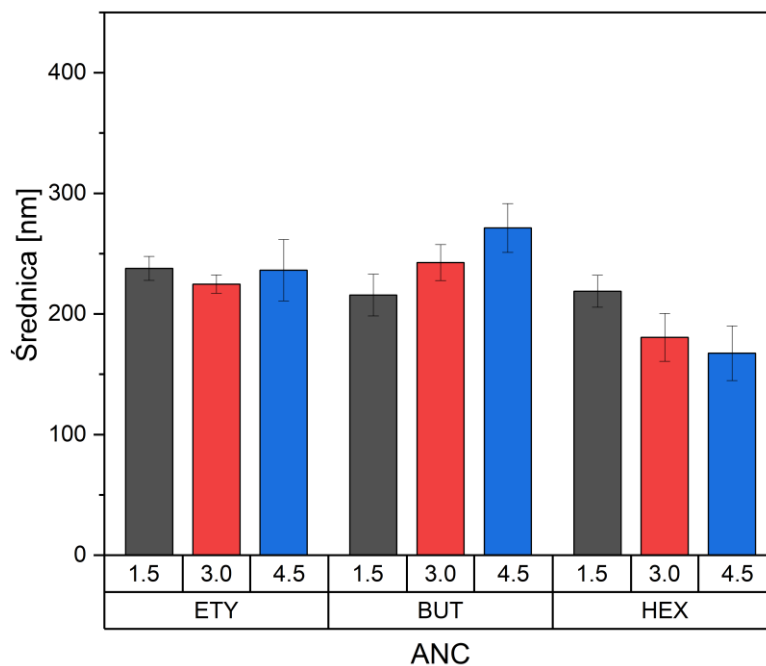
Uzyskany stopień podstawienia jest relatywnie niski i zależy od długości przyłączonego łańcucha. Wynika to najprawdopodobniej ze zbyt wolnego tworzenia się formy pośredniej – iminy w środowisku wodnym reakcji (Sirviö i in., 2016). Natomiast, im dłuższy jest łańcuch, tym reakcja zachodzi efektywniej, co spowodowane jest różnymi wartościami pK_a amin (odpowiednio: 10,71; 10,68 oraz 10,56, dla etylo-, butylo- i heksyloaminy) – stopień protonacji wpływa na reaktywność. Pomimo, że 2-pikolinoboran jest dość selektywnym reduktorem wobec ugrupowań iminowych, to w literaturze można odnaleźć źródła wskazujące na możliwość redukcji grup karbonylowych do alkoholi, których stabilność zmniejsza liczbę dostępnych grup aldehydowych (Simon i in., 2022). Powiązując ten fakt z wnioskami wyprowadzonymi na drodze analiz widm DRIFT zasadne jest przypuszczenie, że nieprzereagowane grupy aldehydowe uległy redukcji do grup hydroksylowych. Reakcja ta ma miejsce szczególnie w przypadku zastosowania nadmiaru reduktora oraz podwyższonej temperatury, stąd zdecydowano o prowadzeniu procesu w stosunkowo łagodnych warunkach. Z drugiej jednak strony, zjawisko to można również wyjaśnić heterogenicznym środowiskiem reakcji. Jak wykazano w [6.1.1] im większa jest zawartość aldehydów w DAC, tym struktura staje się bardziej amorficzna, przez co cechuje się większą rozpuszczalnością. W takim wypadku znaczna część grup aldehydowych może zostać utracona z powodu rozpuszczania się łańcuchów na zewnętrznej powierzchni włókien (struktur). Wysoki ładunek łańcuchów celulozy może powodować, że łańcuchy te przechodziły do frakcji celulozy o niskich masach cząsteczkowych w których zawarte były ugrupowania $-CHO$. Skutkiem tego, pewna ilość grup aldehydowych nie była dostępna do zredukowania, ponieważ została usunięta ze szkieletu polimeru (Koshani i in., 2022).

6.1.3 Otrzymywanie i charakterystyka nanostruktur

W wyniku syntez otrzymano dziewięć różnych materiałów, które zawierały frakcje mikrowłókien. W celu otrzymania nanostruktur materiały dezintegrowano przy użyciu homogenizatora wysokociśnieniowego do rozmiarów nanometrycznych. Na rysunku 6.13 przedstawiono średnice hydrodynamiczne materiałów po procesie homogenizacji. Jak można zauważyć, rozmiar wynosił około 250 nm dla nanostruktur etyloaminowanych. W przypadku struktur z przyłączoną butyloaminą obserwuje się nieznaczny wzrost średnicy wraz ze wzrostem zawartości aminy. Przeciwna zależność występuje w przypadku struktur z heksyloaminą – średnica nieznacznie maleje.

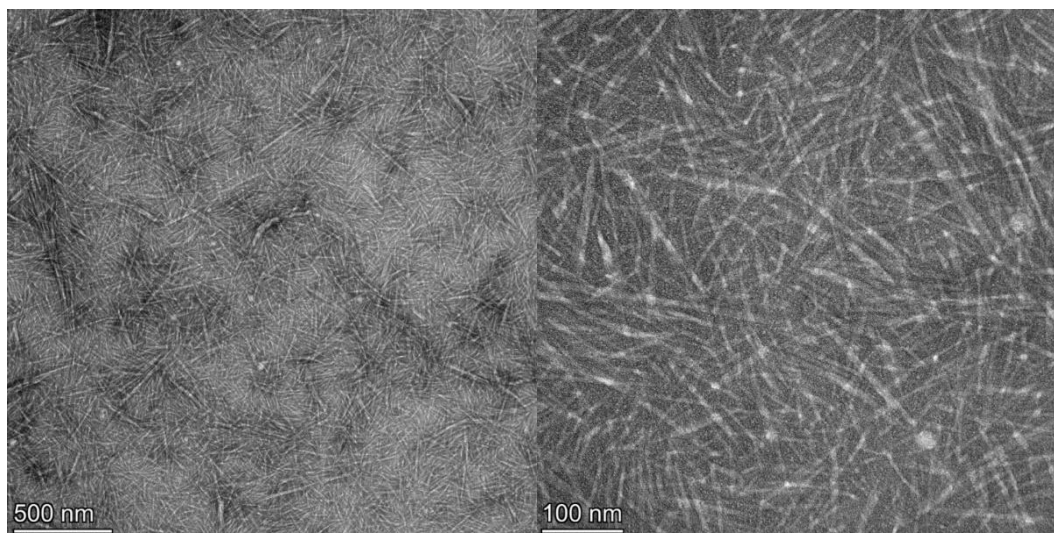
W dalszej części pracy występować będą oznaczenia aminowanych nanostruktur celulozy (ANC) podobne do tych, jakie przyjęto dla oznaczania DAC (tabela 6.5). W symbolach ANC

będą pojawiały się jako pierwszy człon symbole oznaczające rodzaj przyłączonej aminy (ETY, BUT, HEX), a po nich wartość 1.5, 3.0 lub 4.5 symbolizująca ilość grup aldehydowych w materiale poddanym redukcyjnemu aminowaniu. Na przykład symbol BUT-4.5 oznacza ANC 2,3-dibutyloaminową o stopniu podstawienia aminą na poziomie 9%. Symbole te stosuje się od tego miejsca do końca pracy.



Rysunek 6.13. Otrzymane wartości średnicy hydrodynamicznej aminowanych nanostruktur celulozy po homogenizacji wysokociśnieniowej.

Analiza techniką DLS daje oczywiście przybliżoną wartość rozmiaru, przy założeniu, że mierzona cząstka ma kulisty kształt. Stąd dla pełnego zobrazowania morfologii i poznania innych wymiarów struktur zastosowano transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM). Jak widać na przykładowych mikro fotografiach TEM (rysunek 6.14) nanostruktury te, będące nanokryształami, zgodnie z definicją z [3.2], mają postać indywidualnych prętów (igieł) o dość równomiernym rozkładzie długości. Wszystkie materiały miały podobną morfologię. Zatem wymiary nanostruktur nie zależą od typu podstawionej aminy (Visanko i in., 2014). Przyczyną nieznacznej zmienności średnicy hydrodynamicznej (rysunek 6.13) jest trudna sterowalność samym procesem homogenizacji wysokociśnieniowej. Ze względu na charakterystykę zarówno nadawy, jak i samego procesu uzyskanie dokładnie takiej samej dezintegracji nie jest możliwe.



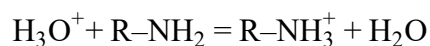
Rysunek 6.14. Przykładowe mikrofotografie TEM aminowanych nanostruktur celulozy 2,3-dibutyloaminowej – BUT-3.0.

6.1.4 Wpływ funkcjonalizacji aminami alifatycznymi na stan elektryczny powierzchni

Na powierzchni aminowanych nanostruktur celulozy znajdują się co najmniej trzy typy grup funkcyjnych: aminowe ($R-NH_2$; R oznacza łańcuch alifatyczny), hydroksylowe ($-OH$) oraz aldehydowe ($-CHO$). Pod wpływem odczynu elektrolitu dochodzi do ich jonizacji (wyjątkiem jest tu ugrupowanie $-CHO$, które jest raczej obojętne elektrycznie), przez co ładunek na powierzchni nanostruktur zmienia się.

Na wykresie (rysunek 6.15) przedstawiono zamiany wartości potencjału dzeta dla aminowanych nanostruktur celulozowych w zależności od pH oraz zawartości odpowiedniej grupy aminowej. Jak widać, potencjał dzeta wyraźnie zmniejsza się wraz ze wzrostem pH, co jest efektem protonacji grup aminowych.

W środowisku kwasowym dochodzi do protonowania obecnych na powierzchni grup aminowych ($R-NH_2$), co można przedstawić równaniem (An i Dultz, 2007; Hartmann i in., 2016):

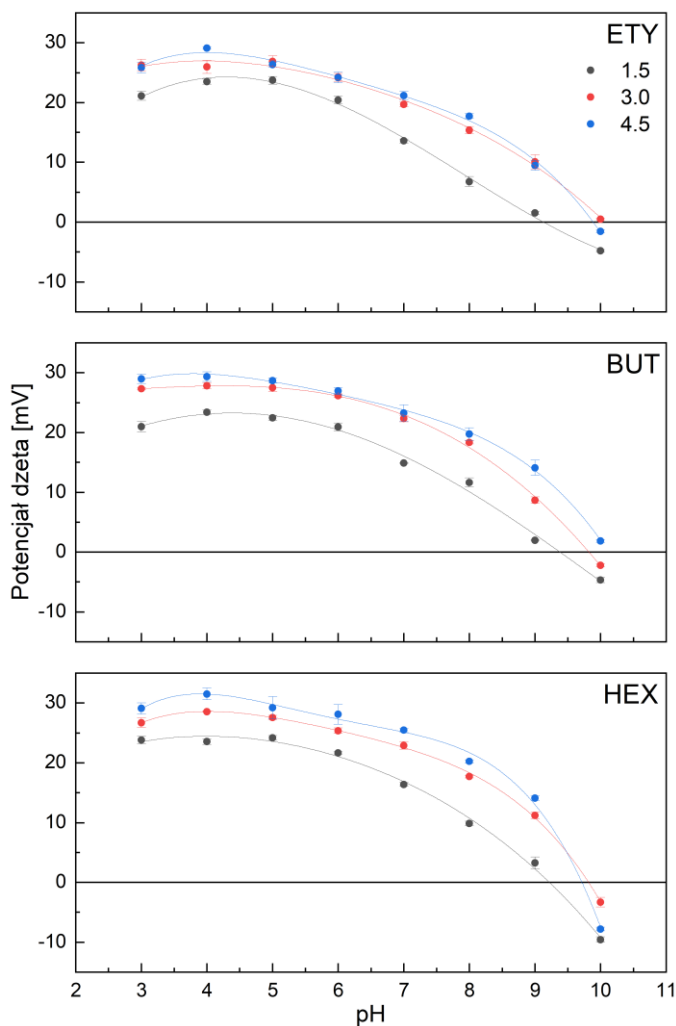


Wraz ze wzrostem pH, grupy aminowe tracą protony (równowaga przesuwana się w lewo), zatem dochodzi do zmniejszania ładunku dodatniego tak, że w pH 10 potencjał dzeta osiąga wartości zbliżone do zera lub ujemne, wynikające z obecności na powierzchni grup hydroksylowych. Dla zbadanych materiałów punkt izoelektryczny wystąpił w zakresie pH od 9 do 10. Jest to zgodne z wynikami przedstawionymi przez Hartmanna i Serenę-Guerera (2020), którzy odnaleźli punkt izoelektryczny nanostruktur zawierających heksyloaminę przy pH około 9. Zaś

według badań Lopeza i współpracowników (2019) pH_{iep} celulozy z przyłączoną butyloaminą wynosi 10.

Analizując wpływ długości łańcucha alkilowego można stwierdzić, że potencjał dzeta zmieniał się nieznacznie w przypadku materiałów o niskim i średnim stopniu podstawienia aminą (1.5 oraz 3.0). Dla materiałów o najwyższym stopniu podstawienia (4.5) różnice te są nieco bardziej wyraźne. Im dłuższy jest łańcuch, tym osiągnane są większe wartości potencjału dzeta. Zjawisko to można wytłumaczyć różną efektywnością reakcji (a zatem stopniem podstawienia), który wynosił odpowiednio ok. 4,4% dla materiałów serii ETY i BUT oraz 8,7% dla materiałów serii HEX.

Podobny przebieg krzywych zależności potencjału od pH dla ANC opisywał Laitinen i współpracownicy (2016) z tym, że w żadnej z prac wartość potencjału dzeta w pH 3 nie przekroczyła +20 mV (pomiar prowadzono w $5 \cdot 10^{-3}$ M roztworze chlorku potasu).



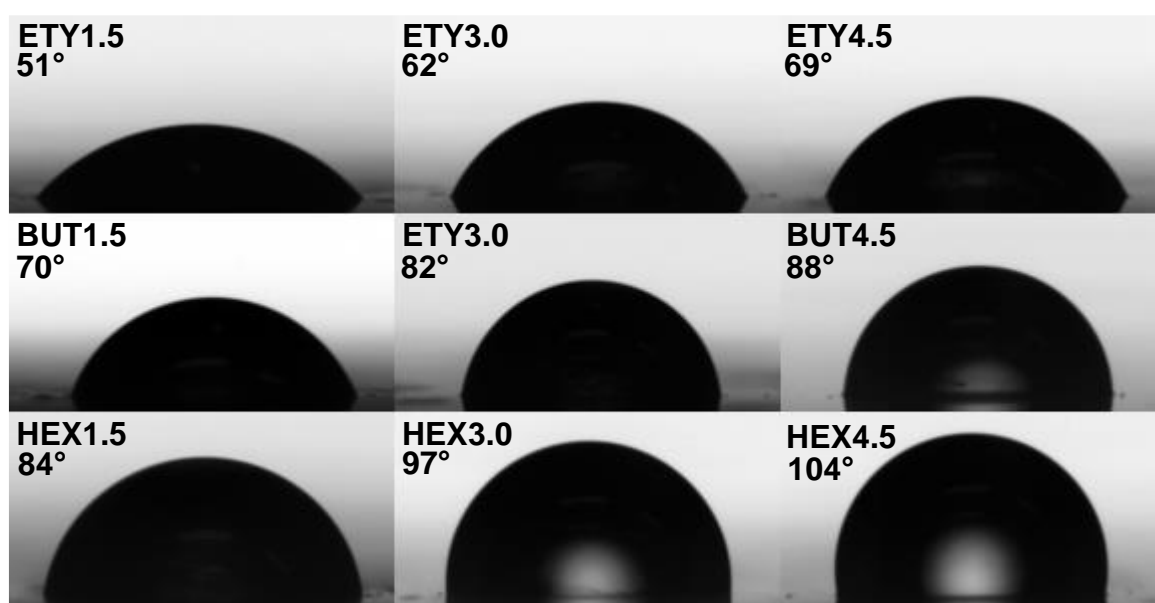
Rysunek 6.15. Wartości potencjału dzeta w zależności od pH.

6.1.5 Właściwości powierzchniowe aminowanych nanostruktur celulozy

Kluczowym parametrem powierzchniowym jest także hydrofobowość, której stopień regulowano poprzez dołączanie do cząsteczki celulozy łańcuchów alkilowych pochodzących od wykorzystanych amin.

Na rysunku 6.16 przedstawiono fotografie kropli wody posadzonej na powierzchni filmów z otrzymanych aminowanych nanostruktur celulozy. Pomiary przeprowadzono bezpośrednio po położeniu kropli na filmie tak, aby nie doszło do hydratacji lub pęcznienia filmu, co mogłoby istotnie wpłynąć na miarodajność eksperymentu (Luner i Oh, 2001). Najmniejsze uzyskane wartości kąta zwilżania wodą (θ_{SD}), wynoszące około 51° , zaobserwowano dla celulozy 2,3-dietyloaminowanej o najniższym stopniu podstawienia (ETY-1.5) – jest to materiał umiarkowanie hydrofilowy. Wzrost stopnia podstawienia skutkuje stopniowym zwiększaniem hydrofobowości, tak że dla materiału ETY-4.5 θ_{SD} wynosi 69° . Materiał BUT-1.5 osiągnął θ_{SD} równy 70° , podczas gdy dla materiału BUT-4.5 wartość ta wyniosła 88° . Największe jednak wartości kąta zwilżania zaobserwowano dla materiałów serii HEX. Zmienność tego parametru zawierała się w zakresie od 84° do blisko 104° . Zbliżone wartości odnaleziono w literaturze [2.2.2].

Zatem hydrofobowość powierzchni rośnie wraz ze wzrostem długości przyłączonego łańcucha alkilowego oraz wraz ze wzrostem ilości grup aminowych. Jak widać na rysunku 6.16 metoda funkcjonalizacji jest skuteczna i pozwala w kontrolowany sposób uzyskiwać materiały o pożądanej hydrofobowości w zakresie od około 50 do około 100° średnio co $6,6^\circ$. Jest to również kolejny dowód na efektywne zajście reakcji redukcyjnego aminowania.



Rysunek 6.16. Obrazy kropli wody posadzonych na powierzchni filmów ANC.

Wielkością, która dostarcza informacji o właściwościach powierzchniowych materiałów, w sposób bardziej szczegółowy niż sama wartość kąta zwilżania wodą, jest swobodna energia powierzchniowa – SFE (ang. *Surface Free Energy*). Wielkość ta uwzględnia różne oddziaływania międzycząsteczkowe, takie jak oddziaływania van der Waalsa (składowa dyspersyjna – γ^{LW}), czy oddziaływania polarne związane z tworzeniem wiązań wodorowych (składowa kwasowo-zasadowa – γ^{AB}) (Jańczuk i Białopiotrowicz, 1989). Aby wyznaczyć wartość SFE wykorzystano model van Ossa, który wymaga wykonania pomiarów kąta zwilżania przez trzy ciecze referencyjne. W tabeli 6.7 przedstawiono wyniki tych pomiarów dla wytworzonych ANC z wykorzystaniem wody, diiodometanu i formamidu.

Tabela 6.7. Kąty zwilżania filmów aminowanych nanomateriałów celulozowych przez wodę (W), diiodometan (D) oraz formamid (F), a także obliczone wartości swobodnej energii powierzchniowej i jej składowych.

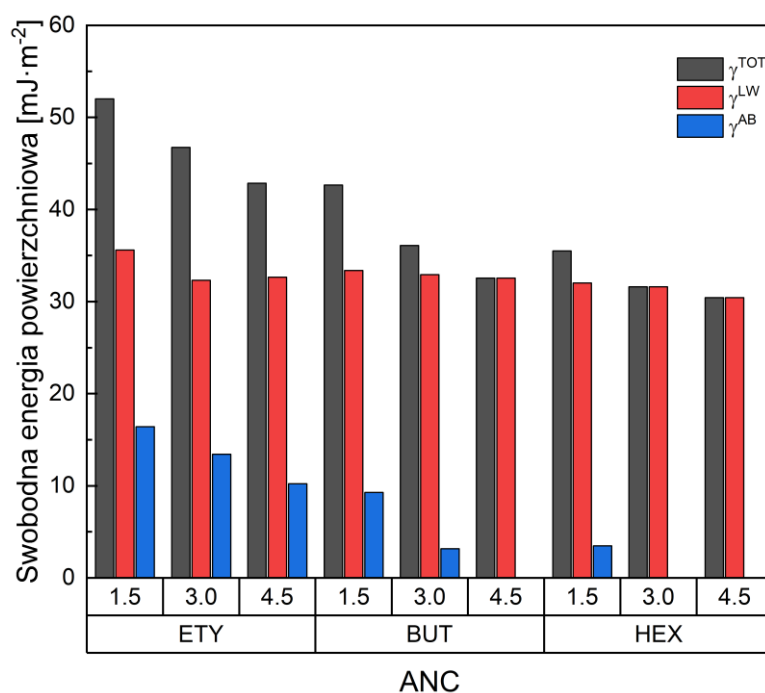
Material	Kąt zwilżania						Energia powierzchniowa					
	[°]						[mJ·m ⁻²]					
	W	±	D	±	F	±	SFE	γ^{LW}	γ^{AB}	γ_+	γ_-	
ETY-1.5	51	2	48	1	23	2	52,01	35,60	16,40	3,55	18,95	
ETY-3.0	62	1	52	1	26	2	46,75	32,32	13,43	5,45	8,27	
ETY-4.5	69	1	53	2	30	1	42,87	32,64	10,23	5,80	4,51	
BUT-1.5	70	1	52	1	35	2	42,66	33,38	9,29	4,63	4,66	
BUT-3.0	82	1	52	2	42	1	36,09	32,93	3,18	4,76	0,53	
BUT-4.5	88	2	53	1	44	2	32,54	32,54	0,00	4,97	0,00	
HEX-1.5	84	2	54	1	51	2	35,50	32,02	3,48	2,61	1,16	
HEX-3.0	97	2	55	1	58	1	31,62	31,62	0,00	1,81	0,00	
HEX-4.5	104	1	57	2	65	1	30,42	30,42	0,00	1,71	0,00	

Jak widać, swobodna energia powierzchniowa aminowanych nanostruktur celulozy oraz jej składowe wykazują specyficzną zmienność zależną od stopnia podstawienia odpowiednią aminą – zatem wyraźnie zależą zarówno od długości łańcucha alkilowego, jak i ilości przyłączonych grup w danym materiale (por. także z rysunkiem 6.10). Wraz ze wzrostem stopnia podstawienia obserwuje się obniżenie wielkości swobodnej energii powierzchniowej, co koreluje pozytywnie z hydrofobowością materiałów. Najwyższa wartość SFE jest właściwa dla materiału ETY-1.5 i wynosi 52,01 mJ·m⁻², podczas gdy wartość kąta zwilżania wodą wynosi 51°. Materiał o największym stopniu podstawienia, a zatem ETY-4.5, charakteryzował się SFE wynoszącą 42,87 mJ·m⁻² ($\theta_{SD} = 69^\circ$).

Wartość składowej dyspersyjnej jest dominująca we wszystkich próbkach i utrzymuje się na stałym poziomie z niewielką tendencją spadkową wraz ze stopniem przetworzenia materiału. Jest to skutkiem osłabienia oddziaływań międzycząsteczkowych. Przykładowo, wartość γ^{LW} dla

materiału ETY-1.5 wyniosła $35,6 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ natomiast dla ETY-4.5 wyniosła już tylko $32,64 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.

Istotne zmiany zauważyć można również dla składowej kwasowo-zasadowej dostarczającej informacji związanych ze zdolnością powierzchni do tworzenia wiązań wodorowych oraz oddziaływań donorowo-akceptorowych (rysunek 6.17). Dla materiału ETY-1,5 wartość ta wynosi $16,40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ i kolejno spada do wartości $10,23 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (dla ETY-4,5). Skrajną sytuację zaobserwować można dla materiałów o największej zawartości butylo- i heksyloaminy, dla których wartość składowej γ^{AB} równa jest $0 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Wskazuje to na całkowitą eliminację oddziaływań kwasowo-zasadowych, do czego przyczyniły się z pewnością dłuższe łańcuchy alkilowe, które zasłaniają grupy hydroksylowe obecne na powierzchni nanostruktur. Do podobnych wniosków doszedł Chen i współpracownicy (Chen i in., 2021), badając SFE dla silanizowanych nanocząstek krzemionki. Również składowe donorowe (γ^+) i akceptorowe (γ^-) wyniosły w tym wypadku $0 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.



Rysunek 6.17. Wartości całkowitej swobodnej energii powierzchniowej oraz jej składowych w zależności od długości łańcucha alkilowego oraz ilości przyłączonej aminy.

W literaturze można znaleźć tylko jedną pracę, w której zbadano filmy z nanomateriałów celulozowych zawierających w swej strukturze fragment butylo- oraz heksyloaminy (Laitinen i in., 2016). Raportowane wartości kątów zwilżania wynosiły odpowiednio: dla wody $84 \pm 3^\circ$ i $93 \pm 1^\circ$ oraz dla diiodometanu $40 \pm 4^\circ$ i $48 \pm 3^\circ$. Stopień podstawienia aminami, zaś wynosił 4,0 i 7,0%. Materiały wytworzono z celulozy 2,3-dialdehydowej o zawartości $[CHO]$ równej

3,86 mmol·g⁻¹. Można zauważyć, że wartości kąta zwilżania przez ciecze referencyjne były podobne. Autorzy obliczyli swobodną energię powierzchniową metodą Owensa, Wendta, Rabela i Kälblego, przy użyciu czterech cieczy (dodatkowo glicerol oraz glikol etylenowy). Doszli oni jednak do wniosku, że całkowita energia powierzchniowa fimów ANC jest niezależna od długości łańcucha alkilowego. Dostępna jest również praca (Sirviö i in., 2016), w której przedstawiono wartość θ_{SD} materiału zawierającego etyloaminę wynoszącą θ_{SD} około $64 \pm 3^\circ$ ($[CHO] = 3,86 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, zaś stopień podstawienia aminą wynosił 3,4%).

Podsumowując, obniżenie SFE oraz jej składowych można przypisać wzrostowi hydrofobowości i stopnia modyfikacji aminowanych nanomateriałów celulozowych. Im większa jest hydrofobowość, tym mniej na powierzchni miejsc aktywnych niezbędnych do zajęcia oddziaływań międzycząsteczkowych. Niskie wartości SFE predysponują wytworzone materiały do wybranych zastosowań, w których wymagana jest modyfikacja fizykochemii powierzchni.

6.2 Właściwości powierzchniowe cząstek mineralnych

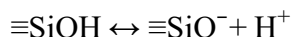
Do przeprowadzonych badań wybrano dwa minerały o różnych właściwościach, najliczniej występujące w reprezentowanych przez siebie grupach, to jest tlenków (kwarc) oraz siarczków (piryt). Pod względem zwilżalności powierzchni kwarc jest minerałem naturalnie hydrofilowym o znakomitej stabilności chemicznej, zaś piryt – hydrofobowym, który łatwo ulegać może utlenianiu.

6.2.1 Potencjał dzeta

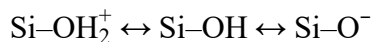
Potencjał dzeta jest istotną wielkością opisującą stan elektryczny powierzchni w układzie, gdzie cząstka ciała stałego zanurzona jest w wodzie. Znajomość jego wartości pozwala nie tylko przewidywać stabilność dyspersji, ale także oceniać mechanizmy oddziaływań z innymi substancjami.

Cząstki kwarcu cechowały się ujemnym potencjałem elektrokinetycznym w całym zakresie badanego pH, to jest od 3 do 10 (rysunek 6.18). Wraz ze wzrostem odczynu elektrolitu wartość potencjału dzeta rośnie w kierunku wartości ujemnych, zatem charakter powierzchni należy uznać za kwasowy. O potencjale kwarcu decyduje względne stężenie jonów H⁺ oraz OH⁻ w roztworze (Fuerstenau i Pradip, 2005). W warunkach równowagi, w zależności od pH elektrolitu, na powierzchni minerału obecne są charakterystyczne ugrupowania hydroksylowe, takie jak $\equiv\text{SiOH}^{2+}$, $\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{SiO}^-$ (Nogueira i in., 2023). Skutkiem deprotonacji

powierzchniowych grup silanolowych ($\equiv\text{SiOH}$), powstają ujemnie naładowane grupy $\equiv\text{SiO}^-$ i do roztworu uwalniany jest proton (Raju i in., 1991):

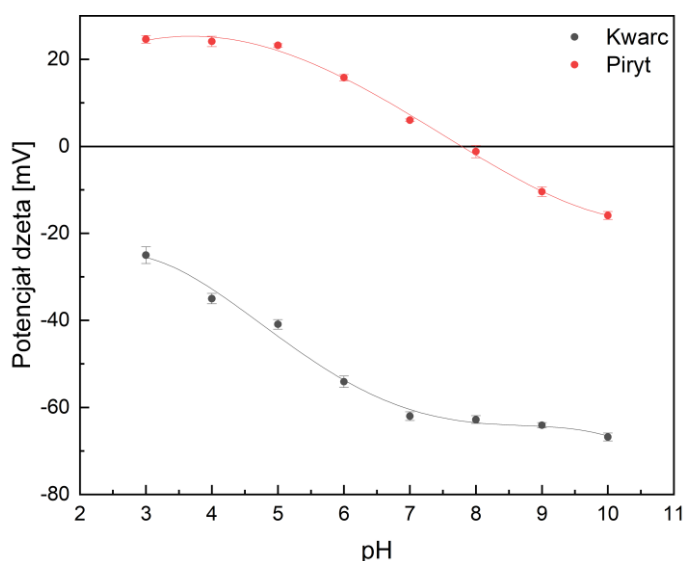


Relację między wspomnianymi grupami uwzględniając transfer jonu wodorowego w związku ze zmianą pH można zapisać również w następujący sposób (Kruszelnicki, 2023):



Punkt izoelektryczny dla kwarcu obserwuje się zwykle w zakresie pH 1-2 (na przykład Fan i in., 2020), a więc dla wartości poza badanym zakresem pH.

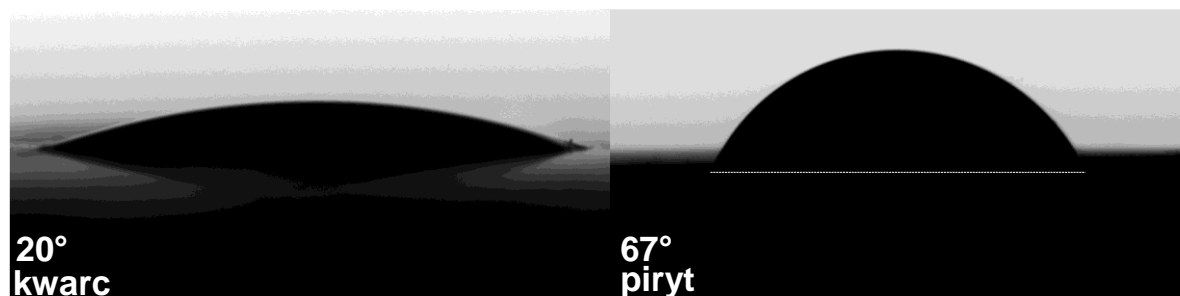
Inny, amfoteryczny, charakter powierzchni reprezentuje piryt. W środowisku kwasowym potencjał dzeta jest dodatni i stopniowo maleje, by osiągnąć punkt izoelektryczny w pH około 8. W literaturze podaje się mniejsze wartości pH_{iep} w zakresie od 2 do 7,5 (Fuerstenau i in., 1990; Ignatkina i in., 2017; López-Valdivieso i in., 2018). Różnica ta może wynikać z szeregu czynników. Po pierwsze powierzchnia minerału mogła ulec utlenieniu w kontakcie z tlenem obecnym w powietrzu atmosferycznym lub rozpuszczonym w roztworze wodnym. Wówczas dochodzi do tworzenia hydrofilowych tlenków oraz wodorotlenków żelaza, a także hydrofobowych siarczków (Fornasiero i in., 1992). Nie bez znaczenia jest też fakt, iż jest to materiał pochodzenia naturalnego, zawierający w swym składzie inne pierwiastki (tabela 5.3) co znacząco wpływa na właściwości próbki mineralnej. Tak więc, pomimo podjętych starań, aby przeprowadzić badania w jak najkrótszym czasie od mielenia próbki, mogło dojść do zmiany charakteru powierzchni. Naturalnie, powyżej pH_{iep} obserwowano ujemne wartości potencjału dzeta.



Rysunek 6.18. Zmiany potencjału dzeta w zależności od pH środowiska dla użytych próbek kwarcu oraz pirytu.

6.2.2 Swobodna energia powierzchniowa minerałów

Badanie swobodnej energii powierzchniowej przeprowadzono, podobnie jak w przypadku filmów aminowanych nanomateriałów celulozy, to jest dokonując pomiaru wartości kątów zwilżania powierzchni przez trzy ciecze referencyjne z tą różnicą, że badany materiał miał postać proszku mineralnego sprasowanego do pastylki.



Rysunek 6.19. Krople wody posadzone na pastylkach kwarcu oraz pirytu (poziomą linią kreskowaną oznaczono perymetr kontaktu kropli z powierzchnią).

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 6.8. Średnie wartości kątów zwilżania kwarcu wynosiły 20° dla wody (zob. także rysunek 6.19), 30° dla dijdometanu oraz 18° dla formamidu. Stosunkowo mała wartość kąta zwilżania wodą wskazuje na hydrofilowy charakter powierzchni kwarcu, co związane jest z jego wysoką energią powierzchniową oraz zdolnością do oddziaływania z cząsteczkami wody. Obliczona całkowita swobodna energia powierzchniowa (γ^{TOT}) wyniosła 53,81 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Wartość składowej elektrono-donorowej (γ^-) była znacznie wyższa od składowej elektrono-akceptorowej (γ^+) co wskazuje na wysoką zdolność do oddawania elektronów i tworzenie wiązań wodorowych. Wartości te mieszczą się w przedziałach raportowanych przez Zdziennicką i współpracowników (Janczuk i Zdziennicka, 1994; Zdziennicka i in., 2009, 2023) z wyjątkiem składowych γ^+ oraz γ^- (tabela 6.9).

Tabela 6.8. Wartości kątów zwilżania powierzchni minerałów przez ciecze referencyjne (W – woda, D – dijdometan, F – formamid) i obliczone wartości składowych swobodnej energii powierzchniowej.

Minerał	Kąt zwilżania [°]			Swobodna energia powierzchniowa [$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$]				
	W	D	F	γ^{TOT}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Kwarc	20 ± 1	30 ± 1	18 ± 1	53,81	44,26	9,49	0,44	51,19
Piryt	67 ± 1	38 ± 1	43 ± 1	45,07	40,70	4,36	0,40	11,87

Średnie wartości kątów zwilżania dla pirytu wynosiły 67°, 38° oraz 48° odpowiednio dla wody, dijdometanu i formamidu. Całkowita swobodna energia powierzchniowa została oszacowana na 45,07 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Wartości γ^+ i γ^- wyniosły 0,40 oraz 11,87 $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, co wskazuje na słabszy charakter interakcji kwasowo-zasadowych na powierzchni pirytu. Podobne wartości

do otrzymanych można znaleźć w literaturze (tabela 6.9). Może to sugerować słabsze właściwości zasadowe materiału, czego przyczyną są zanieczyszczenia bądź częściowe utlenienie powierzchni.

Tabela 6.9. Zestawienie literaturowych wartości składowych energii powierzchniowej dla badanych minerałów

Material	Metoda pomiaru	Swobodna energia powierzchniowa [mJ·m ⁻²]					Źródło
		γ^{TOT}	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	
Kwarc	Siedząca kropla	57,20	36,08	21,12	9,40	11,86	(Janczuk i Zdziennicka, 1994)
		59,06	41,30	17,76	2,21	35,68	(Zdziennicka i in., 2009)
		47,70	38,07	9,63	1,61	14,36	(Zdziennicka i in., 2023)
Piryt	Podsiąkanie	53,75	43,87	9,88	4,01	6,08	(Vilinska i Rao, 2021)
	Siedząca kropla	42,46	41,22	1,24	0,02	20,34	(Farahat i in., 2010)
		42,33	39,72	2,61	0,039	45,33	(Jańczuk i Zdziennicka, 2020)
		42,52	34,50	8,02	0,58	27,72	(Gu i in., 2008)
	Odwrócona chromatografia gazowa	61,75	52,19	9,56	3,81	5,99	(Mohammadi-Jam i Waters, 2016)

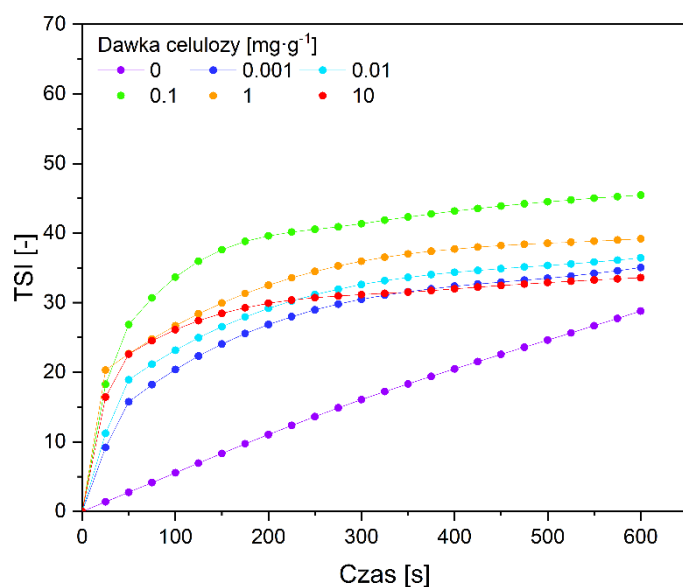
6.3 Procesy agregacyjne w układzie dwufazowym (ciecz-ciało stałe)

W skali makroskopowej, zasadniczym celem prowadzenia procesu flokulacji jest utworzenie agregatów cząstek. Agregaty te, charakteryzujące się większą masą nie podlegają już – jak w przypadku roztworu koloidalnego – ruchom Browna, które utrzymują zawiesinę we względnej stabilności, lecz sile grawitacji (Drzymała, 2009). Zatem głównym celem niniejszego rozdziału będzie nie tylko zbadanie mechanizmów rządzących procesami agregacyjnymi drobnych cząstek mineralnych wykorzystującymi nanostruktury celulozy, ale także odnalezienie optymalnych parametrów prowadzenia procesu flokulacji, w których sedymentacja zachodzi najefektywniej. Następnym tego jest podejście, w którym najpierw zostanie zbadany wpływ ANC na stabilność zawiesin mineralnych, a dopiero później dokona się wnikliwej analizy procesów zachodzących na granicy fazowej ciecz-ciało stałe.

6.3.1 Definiowanie kinetyki sedymentacji

W aparacie wielokrotnego rozproszenia światła Turbiscan dynamika destabilizacji reprezentowana jest w postaci wskaźnika destabilizacji *TSI*, obliczanego na podstawie zmian wartości rozproszenia wstecznego w czasie.

Na rysunku 6.20 przedstawiono przykładowe zależności *TSI* od czasu dla zawiesiny pirytu o pH 3 do której dodano różne dawki ANC typu BUT-3.0. Dawki podano w miligramach na gram proszku mineralnego. Z przebiegu tych krzywych (z wyjątkiem krzywej referencyjnej, to jest zawiesiny o pH 3, do której nie dodano ANC) wywnioskować można, że proces sedymentacji w badanym układzie cechuje się dwoma stadiami. W stadium I trwającym od 0 do 50-75 s obserwuje się znaczne zmiany współczynnika destabilizacji wskazujące na dynamiczne zmiany w próbce. Agregaty utworzone przez cząstki stałe, w wyniku flokulacji, charakteryzują się większą masą niż cząstki rozproszone w zawieszynie, przez co migrują (opadają) w kierunku dna naczynia ze znacznie większą prędkością. W stadium II nachylenie krzywej jest już mniejsze, a co za tym idzie zmiany *TSI* nie są już tak znaczące. Przyczyną takiego zjawiska jest opadanie niezagregowanych cząstek, których liczebność, a także rozmiar jest znacznie mniejsza niż tych, których opadanie zarejestrowano w stadium pierwszym. Przykładem może być tu krzywa dla układu, do którego dodano $0,01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Podobne zjawisko zaobserwować można w układzie z dawką nanostruktur wynoszącą $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, gdzie między I a II stadium następuje znaczne zmniejszenie nachylenia krzywej, która po 300 s pomiarów osiąga niemal plateau. Oznacza to, że w cieczy nad osadem znajduje się już tak mało cząstek, że ich obecność nie powoduje znaczących zmian, albo w sytuacji pełnego plateau – spoczywają już one nieruchomo na dnie celi pomiarowej.



Rysunek 6.20. Przykładowy profil kinetyki sedymentacji – $TSI(t)$.
 Układ: piryty; pH 3; $I_{KCl}=1 \cdot 10^{-3} M$; flokulant BUT-3.0.

Jak można zatem wydedukować, im większa jest wartość wskaźnika TSI , tym badany układ dyspersyjny jest mniej stabilny (Wiśniewska, 2010). Sam proces sedymentacji może przebiegać jednak z różną szybkością. Typowo w analizie stabilności zawiesin porównuje się wartość wskaźnika TSI w danej chwili, na przykład w czasie końcowym analizy, co daje dobrze korelujące wyniki z rozważaniami stabilności opartymi o inne techniki, na przykład pomiar potencjału elektrokinetycznego, czy też wnioskowaniem na podstawie izoterm adsorpcji (Legawiec i in., 2021). Wiarygodność takiego porównania maleje jednak w przypadkach skrajnych, to znaczy wtedy, gdy duże agregaty opadają ze znaczną prędkością na dno naczynia, a w zawieszeniu pozostaje pewna ilość drobnych cząstek, która opadając wolniej, powoduje dalsze zmiany w próbce. Szczególnym przypadkiem jest sytuacja, w której agregaty opadają na dno w czasie krótszym bądź równym 25 s (krok pomiarowy). Wówczas, pomimo znakomitej destabilizacji, współczynnik TSI po czasie przyjmuje wartości o wiele mniejsze niżby to wynikało z właściwości badanego układu. Przykładowo, układ, do którego dodano 0,001 oraz 0,01 $mg \cdot g^{-1}$ flokulantu osiąga w chwili $t = 600$ TSI równe odpowiednio 73 i 35 jednostek, podczas gdy układ, do którego dodano 10 $mg \cdot g^{-1}$ nanostruktur wykazuje niższą wartość TSI wynoszącą 29. Zjawisko to ma miejsce w układach, w których agregacja nastąpiła wyjątkowo efektywnie i doszło do widocznego gołym okiem wydzielenia cząstek ciała stałego i powstania klarownej fazy ciągłej. Aspekt fizyczny tego zjawiska jest zatem wynikiem zarówno szybkości migracji jak i stężenia fazy rozproszonej (Φ) Krytyczne znaczenie parametru Φ wynika bezpośrednio z równania (5.26) i pośrednio z równania (5.27). Opieranie się na maksymalnej wartości wskaźnika TSI , może dawać niemiernodajne wyniki, jeśli chodzi o opadające cząstki

o relatywnie dużej wielkości. Powstałe flokuły sedymentują w krótkim czasie (do 1 minuty), co powoduje początkowe szybkie zmiany wartości *TSI*.

Wobec powyższego, aby uzyskać miarodajny opis efektywności procesu sedymentacji flokuł i uwzględniając ograniczenia urządzenia pomiarowego, posłużono się nie samą wielkością *TSI* w danym czasie, a *parametrem destabilizacji* opisującym dynamikę zmian tego współczynnika:

$$\frac{dT_{SI}}{dt} \left[\frac{T_{SI}}{s} \right] \quad (5.1)$$

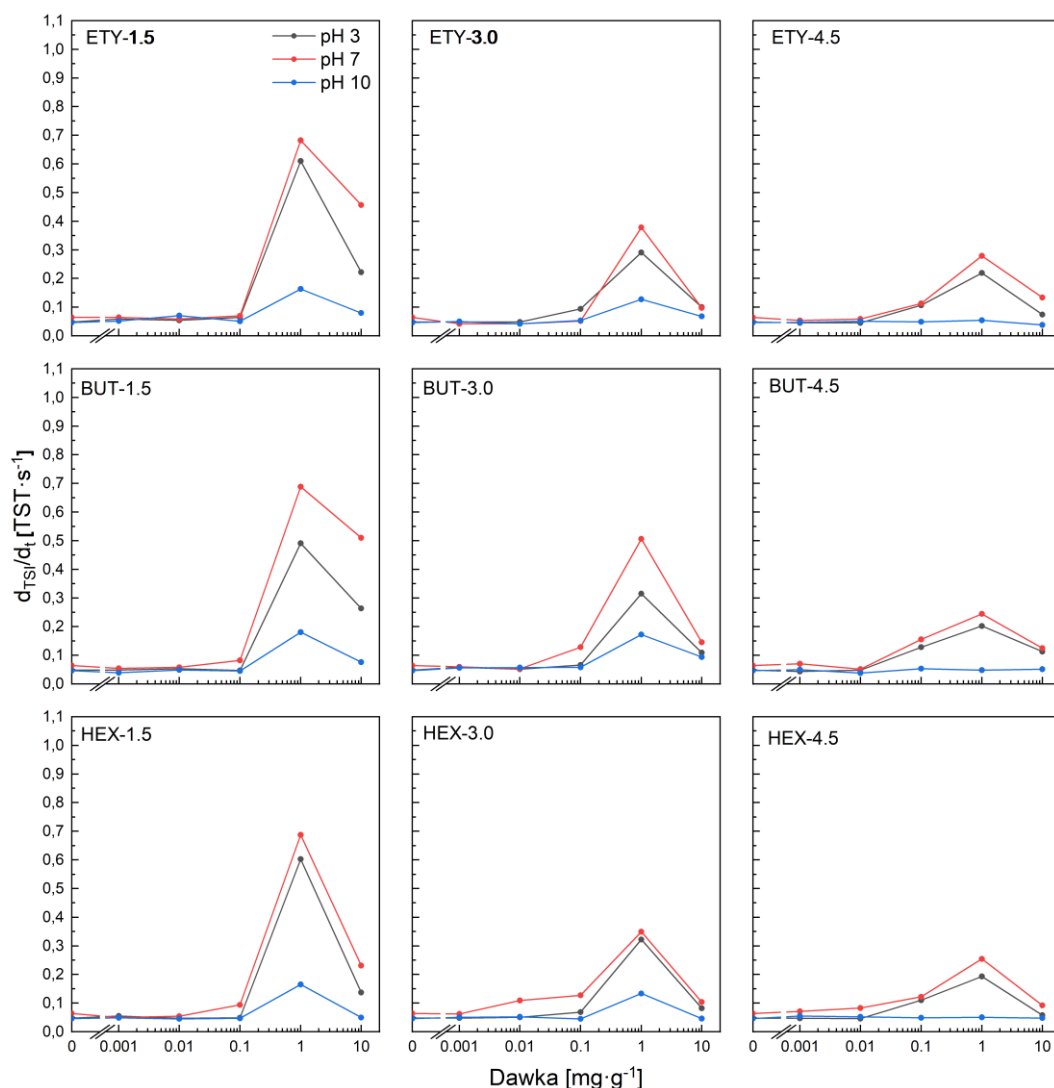
Wartość parametru destabilizacji określono dla zakresu czasu odpowiadającego pierwszemu stadium sedymentacji, to jest odpowiada ona nachyleniu zależności *TSI* od czasu w pierwszej minucie pomiaru (dla 4 następujących po sobie pomiarów). W wyjątkowych przypadkach, kiedy dynamika zmian jest bardzo duża do obliczeń użyto jedynie 3 wartości *TSI*. Takie podejście pozwoliło na scharakteryzowanie szybkości zmian zachodzących w próbce związanych wyłącznie z opadaniem flokuł.

6.3.2 Kinetyka sedymentacji cząstek w obecności aminowanych nanostruktur celulozy

Po dodaniu aminowanych nanostruktur celulozy do zawiesin mineralnych zawierających drobne cząstki kwarcu oraz pirytu dochodzi do zmian stabilności tych układów. Proces ten zależy od szeregu czynników, takich jak pH środowiska, długość łańcucha alkilowego przyłączonego do nanostruktury biopolimeru oraz stopnia podstawienia odpowiednią aminą. Oznacza to, że na efektywność destabilizacji krytyczny wpływ ma nie tylko zmiana parametrów fizykochemicznych środowiska procesu, ale także chemiczna modyfikacja zastosowanych nanomateriałów. Przeprowadzone badania stanowią także pierwszy krok niezbędny do wyjaśnienia natury procesów destabilizacji zawiesin mineralnych zawierających aminowane nanostruktury celulozy.

Wpływ pH zawiesiny

Istotną zależność można odnaleźć analizując wpływ pH układu. W przypadku zawiesiny kwarcu, do największej destabilizacji dochodzi w pH 7 (rysunek 6.21). W tych warunkach wartości parametru destabilizacji są największe. Jest to widoczne również w próbie referencyjnej (bez dodatku ANC). W pH 3 natomiast wartości parametru destabilizacji są zbliżone, lecz mniejsze od tych w środowisku neutralnym. Najsłabszą destabilizację obserwuje się dla pH 10.



Rysunek 6.21. Zależność parametru destabilizacji od dawki ANC dla kwarcu w zależności od pH zawiesiny.

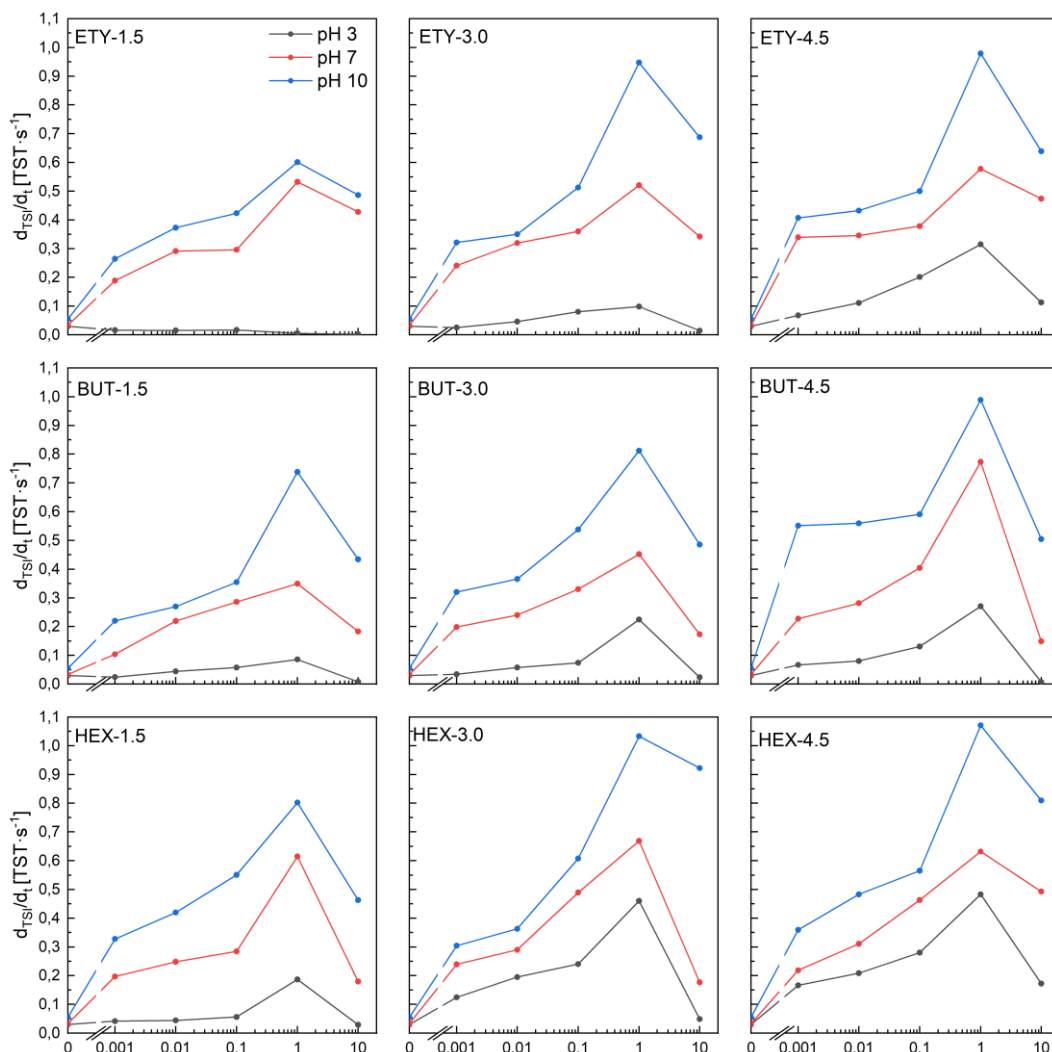
Odwrótne tendencje reprezentuje zawiesina mineralna drobnych cząstek pirytu (rysunek 6.22). Najintensywniejsza destabilizacja następuje w pH 10, co wskazuje, iż zasadowe środowisko sprzyja agregacji cząstek pirytu (koagulacja). Z kolei w przypadku odczynu kwasowego (pH 3), zawiesina wykazuje większą stabilność.

Przeciwny charakter zachowań obu badanych zawiesin podkreśla zasadność dokonanego wyboru minerałów oraz wskazuje na duży wpływ pH na efektywność procesów agregacyjnych.

Wpływ długości łańcucha alkilowego

Kolejnym czynnikiem wpływającym na efektywność destabilizacji badanych układów jest długość łańcucha alkilowego, który został dołączony do biopolimeru. W przypadku kwarcu (rysunek 6.21) zaobserwować można, że im dłuższy jest łańcuch alkilowy, tym słabszy jest efekt destabilizacji. Dłuższe łańcuchy alkilowe mogą tworzyć barierę steryczną, która utrudnia

zbliżanie się cząstek kwarcu, a co zna tym idzie, ich agregację. W przeciwieństwie do kwarcu, piryt wykazuje zwiększoną destabilizację zawiesiny wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego przyłączonej aminy. Najwyższe wartości parametru destabilizacji zaobserwować można dla nanostruktur podstawionych heksyloaminą, a najniższe dla podstawionych etyloaminą. Sugeruje to, że w przypadku pirytu dłuższe łańcuchy alkilowe mogą promować agregację, prawdopodobnie na skutek oddziaływań hydrofobowych między łańcuchami amin obecnych na powierzchni ANC, a naturalnie hydrofobową powierzchnią pirytu.



Rysunek 6.22. Zależność parametru destabilizacji od dawki ANC dla pirytu w zależności od pH zawiesiny.

Wpływ stopnia podstawienia aminą

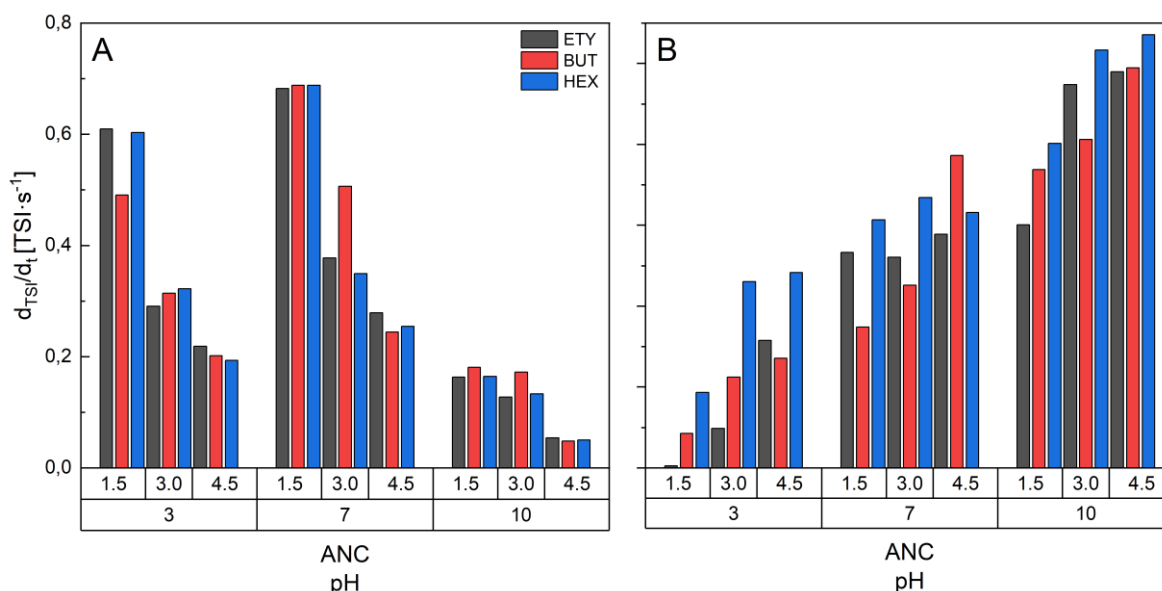
Stopień podstawienia aminą jest kolejnym analizowanym czynnikiem. Dla kwarcu, wraz ze wzrostem stopnia podstawienia (to jest odpowiednio dla materiałów oznaczonych symbolami 1.5, 3.0 oraz 4.5), obserwowano słabszą destabilizację. Wyższy stopień podstawienia oznacza obecność większej liczby grup aminowych na powierzchni nanostruktur celulozy, co może

zwiększać stabilność zawiesiny poprzez wytworzenie dodatkowych odpychających oddziaływań elektrostatycznych.

Jeśli analogicznie rozważyć zawiesinę pirytu, to tendencja jest odwrotna. Im większy jest stopień podstawienia aminą, tym intensywniejsza jest destabilizacja. Najlepsze warunki destabilizacji odnaleziono dla nanostruktur serii 4.5. Prawdopodobnie nanostruktury o większym stopniu podstawienia aminą charakteryzują się zwiększonym powinowactwem do hydrofobowych cząstek pirytu, przez większą zawartość hydrofobowych łańcuchów co sprzyja agregacji i w efekcie przyspiesza proces sedymentacji.

Wpływ dawki nanostruktur

Analizując kolejną zmienną, czyli dawkę nanostruktur, wyraźnie widać, że destabilizacja z reguły rozpoczyna się, gdy do układu dodana zostaje ANC w ilości $0,1-1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (rysunek 6.21). Dla kwarcu, powyżej tej dawki dochodzi do ponownego osłabienia efektu destabilizacji. W przypadku pirytu wartość maksymalna parametru destabilizacji również osiągana jest dla takiej samej dawki jak dla kwarcu. Jednakże po jej przekroczeniu nie obserwuje się w tym wypadku aż tak gwałtownego spadku efektywności destabilizacji. Zależności te podsumowano na rysunku 6.23, gdzie zaprezentowano zmienność wartości parametru destabilizacji w punkcie maksimum (dla dawki nanostruktur wynoszącej $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) uwzględniając długość łańcucha alifatycznego, stopień podstawienia aminą oraz pH układu.



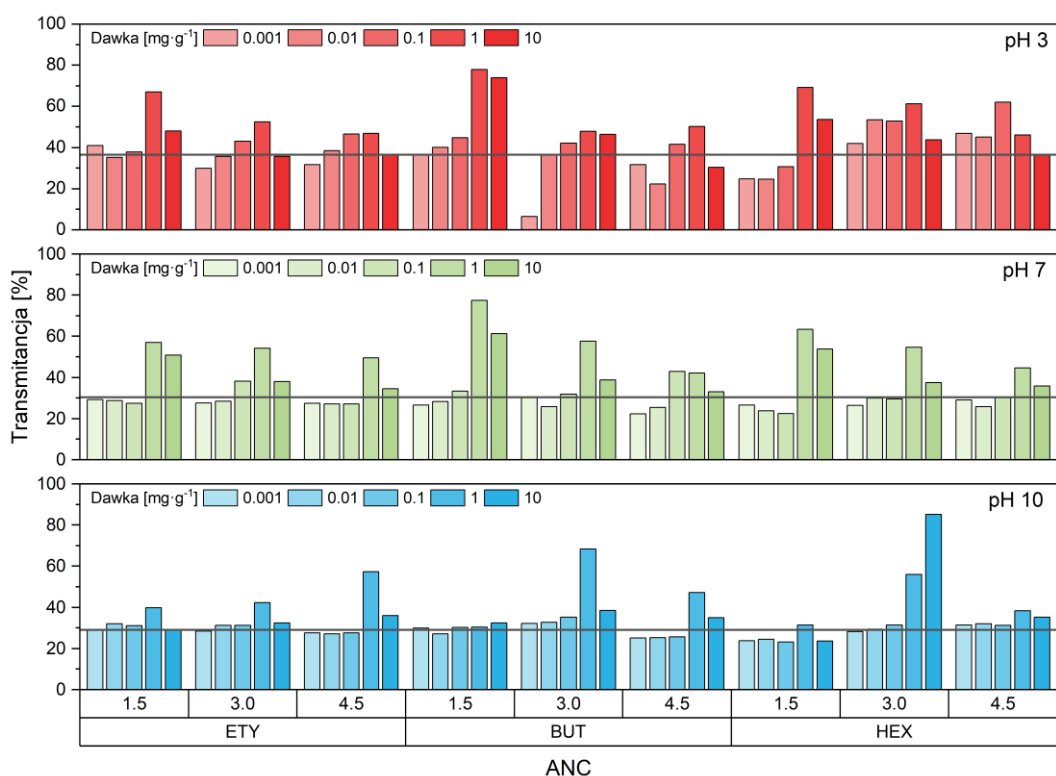
Rysunek 6.23. Wartość parametru destabilizacji w układach z $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ANC. Zawiesina kwarcowa (A) oraz pirytu (B).

Podsumowując, najefektywniejsza destabilizacja zawiesiny kwarcu następuje w układzie o pH 7, przy udziale nanostruktury o najkrótszym łańcuchu alkilowym (ETY) i o najniższym stopniu podstawienia aminą (1.5). Natomiast w przypadku pirytu, sedymentacja zachodzi najefektywniej w pH 10, przy udziale nanostruktur o najdłuższym łańcuchu alkilowym i o najwyższym stopniu podstawienia aminą (4.5). Tak wyraźne różnice wynikają z indywidualnych charakterystyk fizykochemicznych wybranych do badań minerałów. Wspólną cechą badanych układów jest dawka nanomateriałów, dla której zachodzi najefektywniejsza destabilizacja wynosząca $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ciała stałego. Otrzymanych w tym paragrafie wyników nie sposób porównać z danymi literaturowymi, ponieważ dotychczas nikt nie przeprowadzał tego typu badań kinetycznych.

6.3.3 Efektywność usunięcia drobnych cząstek z zawiesin mineralnych

Efektywność usunięcia drobnych cząstek z zawiesiny w wyniku dodania celulozy oceniano na podstawie transmitancji światła przechodzącego przez próbkę (T), w jej górnej części, tj. 2 mm poniżej menisku, w obszarze o wysokości 5 mm. Transmitancja, wyrażona w procentach służyła jako miara klarowności roztworów. Im wyższa była jej wartość, tym skuteczniejsze było usunięcie cząstek z zawiesiny. W aparacie statycznego wielokrotnego rozpraszania światła maksymalna wartość transmitancji wynosi około 90% (taka wartość uzyskiwana jest dla próbki czystej wody umieszczonej w szklanym naczyniu pomiarowym).

Wartości transmitancji po 10 minutach procesu sedymentacji, odpowiednio dla zawiesiny kwarcu oraz pirytu uwzględniając różne warunki przedstawiają odpowiednio rysunek 6.24 i 6.25. Podobnie jak w poprzedniej serii eksperymentalnej, określono zależność T od: wartości pH, stężenia ANC oraz ich typu. Pozioma linia na każdym z wykresów oznacza transmitancję odniesienia – wartość transmitancji dla próby zerowej, czyli takiej zawiesiny drobnych cząstek mineralnych, do której nie dodano flokulantu.

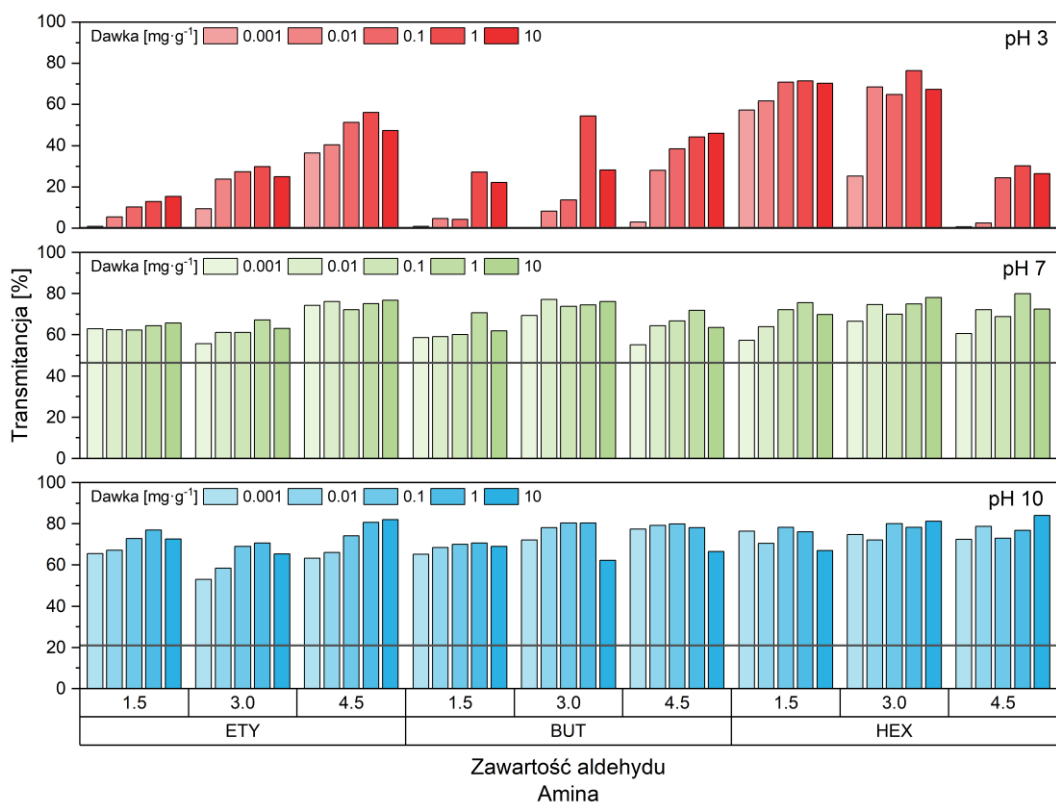


Rysunek 6.24. Wartości transmitancji dla zawiesin kwarcu w górnej części próbki, to jest 2 mm poniżej menisku, w obszarze o wysokości 5 mm. Pozioma linia oznacza transmitancję dla zawiesiny bez dodatku flokulantu.

W przypadku zawiesiny kwarcu, w pH 3 wartość transmitancji dla próby kontrolnej wynosiła 36,5%. Dla nanomateriału ETY-1.5 jej wartość wzrastała wraz ze zwiększeniem dawki ANC, osiągając maksimum 67,0% przy dawce 1 mg·g⁻¹. Oznaczało to poprawę o około 30 punktów procentowych w porównaniu z próbą kontrolną. Dalsze zwiększenie dawki, do 10 mg·g⁻¹, prowadziło jednak do spadku transmitancji. Dla nanomateriałów z przyłączoną butylo- i heksyloaminą można było obserwować podobne tendencje. Najwyższą wartość transmitancji wynoszącą 77,9% zaobserwowano dla układu, w którym jako flokulantu użyto nanostruktury BUT-1.5 – o średniej długości łańcucha alkilowego i o najniższym stopniu podstawienia aminą – w ilości 1 mg·g⁻¹, co stanowiło wzrost o około 40 punktów procentowych. W pH 7 transmitancja próby kontrolnej wyniosła 30,3%. Dodatek ANC znacząco zwiększył wartość parametru. Zastosowanie materiału BUT-1.5 w dawce 1 mg·g⁻¹ pozwoliła na uzyskanie 77,4% transmitancji (wzrost niemal o połowę, względem próby kontrolnej). W przypadku materiałów serii HEX, przy tej samej dawce, dało 63,4% transmitancji. W tym odczynie, materiały serii ETY okazały się najmniej efektywne. W odczynie zasadowym wartość transmitancji próby ślepej wyniosła 29,0%. Najefektywniejsze usunięcie zarejestrowano w przypadku zastosowania materiału HEX-3.0 – transmitancja osiągnęła wartość 85,2% co stanowiło wzrost niemal o 60% punktów procentowych w stosunku do próby kontrolnej w przypadku, w którym

do układu dodano $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ nanostruktur. Zadowalający wynik uzyskano również w przypadku zastosowania materiału BUT-3.0 ($T = 68,4\%$).

Piryt reprezentował inny typ charakterystyki usunięcia cząstek z zawiesiny. Dla układu o pH 3 wartość transmitancji dla próby kontrolnej była bardzo mała i wynosiła 0,2%, co wskazuje na jednoznaczną stabilność zawiesiny w tych warunkach. Z tego względu linia wskazująca wartość odniesienia transmitancji jest niewidoczna na wykresie (rysunek 6.25). Jednak po dodaniu do układu ANC udało się uzyskać znaczny stopień usunięcia. Najlepsze efekty osiągnięto w przypadku zastosowania materiału HEX-1.5 w dawce $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, gdzie wartość transmitancji wrosła do poziomu 71,4%. Dla materiałów podstawionych etylo- i butyloaminą wzrost transmitancji był mniejszy. W tym wypadku najkorzystniejsze efekty osiągnięto stosując materiały o najwyższym stopniu podstawienia. W pH 7 transmitancja próby ślepej wyniosła 46,3%. Efektywność flokulantu była na znaczącym poziomie dla wszystkich materiałów, choć i w tym wypadku najkorzystniej działać wydają się materiały o najwyższym stopniu podstawienia aminą (wartość T powyżej 70% dla wybranych nanomateriałów i dawek). Wartość ekstremalną osiągnięto stosując materiał HEX-4.5 w dawce $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. W najwyższym z badanych pH wartość transmitancji dla próby ślepej wyniosła 21,0%. Podobnie jak w pH neutralnym, tak i tutaj największą efektywność zaobserwowano w przypadku zastosowania materiału HEX-4.5 w dawce $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ osiągając transmitancję na poziomie 84,0% (co oznacza wzrost o około 63 punkty procentowe). Również podobna była efektywność ANC serii ETY i BUT. W tym wypadku, w kilku przypadkach uzyskiwano wartości transmitancji bliskie 80%.



Rysunek 6.25. Wartości transmitancji dla zawiesin pirytu w górnej części próbki, to jest 2 mm poniżej menisku, w obszarze o wysokości 5 mm. Pozioma linia oznacza transmitancję dla zawiesiny bez dodatku flokulantu.

Podsumowując, w przypadku kwarcu najwyższą efektywność usunięcia drobnych cząstek uzyskano przy pH 7 i 10, szczególnie stosując materiały o dłuższych łańcuchach alkilowych i o wyższej zawartości aminy. Dla pirytu najlepsze wyniki osiągnięto przy pH 10, gdzie modyfikacja HEX o wysokim stopniu podstawienia aminą i w odpowiedniej dawce nanomateriału pozwoliła na znaczne zwiększenie wartości transmitancji. Wartości te odpowiadają wynikom badań kinetyki destabilizacji. Tam, gdzie osiągnięto najwyższe wartości transmitancji, tam wielkość parametru destabilizacji była największa.

Również Coelho Braga de Carvalho wraz ze współpracownikami (2021) w swojej pracy określili efektywność usunięcia drobnych cząstek z zawiesiny przy użyciu flokulantów bazujących na celulozie opierając się na pomiarze mętności. Materiał stanowiły nanostruktury z przyłączonym chlorkiem(3-chloro-2-hydroksypopylo)trimetyloamoniowy (CHAPTAC) oraz (3-merkaptopropylo)trimethoksysilan (MTPS). Dodatek nanostruktur z przyłączonym CHPTAC (CNC-EPTMAC, o charakterze kationowym) oraz silylowanych nanoceluloz tiolowych (SiCNF) znacząco zwiększał efektywność flokulacji poprzez redukcję zmętnienia w zawiesinach minerałów siarczkowych, takich jak chalkopiryt i piryt, osiągając wysoką skuteczność usuwania zmętnienia (do 90–99%). Badanie to przeprowadzono w pH 8, 9 oraz 10. Wartość zmętnienia różniła się nieznacznie. W przypadku kwarcu efektywność była znacznie

niższa, z maksymalną redukcją zmętnienia około 30%. SiCNF wymagały znacznie wyższych dawek flokulantu (około 4000-8000 mg·dm⁻³) w porównaniu z komercyjnym flokulantem SFA130 (około 50 mg·dm⁻³), co wynikało z ich większych rozmiarów cząstek i niższego stopnia podstawienia. Zwiększenie stopnia podstawienia i gęstości ładunku kationowego w nanostrukturach celulozowych, takich jak CNC-EPTMAC, poprawiało efektywność flokulacji, szczególnie przy niższych dawkach flokulantu.

Istota dylematów w zakresie porównywania dawek ANC z dawkami tradycyjnie stosowanych flokulantów molekularnych leży w ich strukturze. Tradycyjne flokulanty, nazywane nieraz molekularnymi, są rozpuszczalne w wodzie i o ile ich średnica hydrodynamiczna może być podobna do średnicy hydrodynamicznej nanostruktur celulozy, to powierzchnia z dostępnymi grupami funkcyjnymi umożliwiającymi interakcję z cząstkami mineralnymi jest dla ANC niepomrotnie mniejsza. Z drugiej strony ograniczeniem jest również sam stopień podstawienia grupami funkcyjnymi. Jak wiadomo z poprzednich rozważań [6.1] im intensywniejsza jest obróbka celulozy w kierunku otrzymania użytecznych pochodnych, tym niższa jest wydajność procesu. Źródłem tego spadku jest degradacja struktury biopolimeru. W kontekście wytwarzania nanostruktur zjawiska związane z degradacją/rozpuszczaniem są rozumiane negatywnie, bowiem mogą doprowadzić nie tylko do zaniku nanostruktury jako takiej, ale i do utraty unikatowych właściwości.

6.3.4 Wpływ obecności nanostruktur na wielkość powstających agregatów

Wielkość agregatów powstających w procesie flokulacji jest kluczowym czynnikiem, determinującym dynamikę sedymentacji. Oczywistym jest, że większe agregaty opadają szybciej pod wpływem siły grawitacji, co przyspiesza klarowanie zawiesiny. Pojawienie się takich agregatów w próbce przesuwa górną część rozkładu wielkości cząstek w kierunku wyższych rozmiarów. Dlatego też analiza wpływu ANC na rozmiar cząstek opierała się na porównaniu wielkości dziewiątego decyla rozkładu wielkości cząstek (d_{90}), który wyraźnie odzwierciedla wzrost wielkości cząstek wynikający z dodania flokulantu. Celem tego badania było scharakteryzowanie powstających agregatów. Pomiarów dokonywano dla tych samych prób, których użyto do pomiarów parametru destabilizacji.

W przypadku kwarcu (rysunek 6.26) stwierdzono, że w próbie ślepej wartość d_{90} wynosiła około 42 μm. Przy małych dawkach ANC (0,001 i 0,01 mg·g⁻¹) wartości d_{90} pozostawały na podobnym poziomie w zakresie od 40 μm do 45 μm. Oznacza to, w tych warunkach nie zaobserwowano wpływu na rozmiar agregatów. Dopiero przy większych dawkach flokulantu zauważyć można istotne zmiany. Przy dawce 0,1 mg·g⁻¹ wartości wzrastały nieznacznie

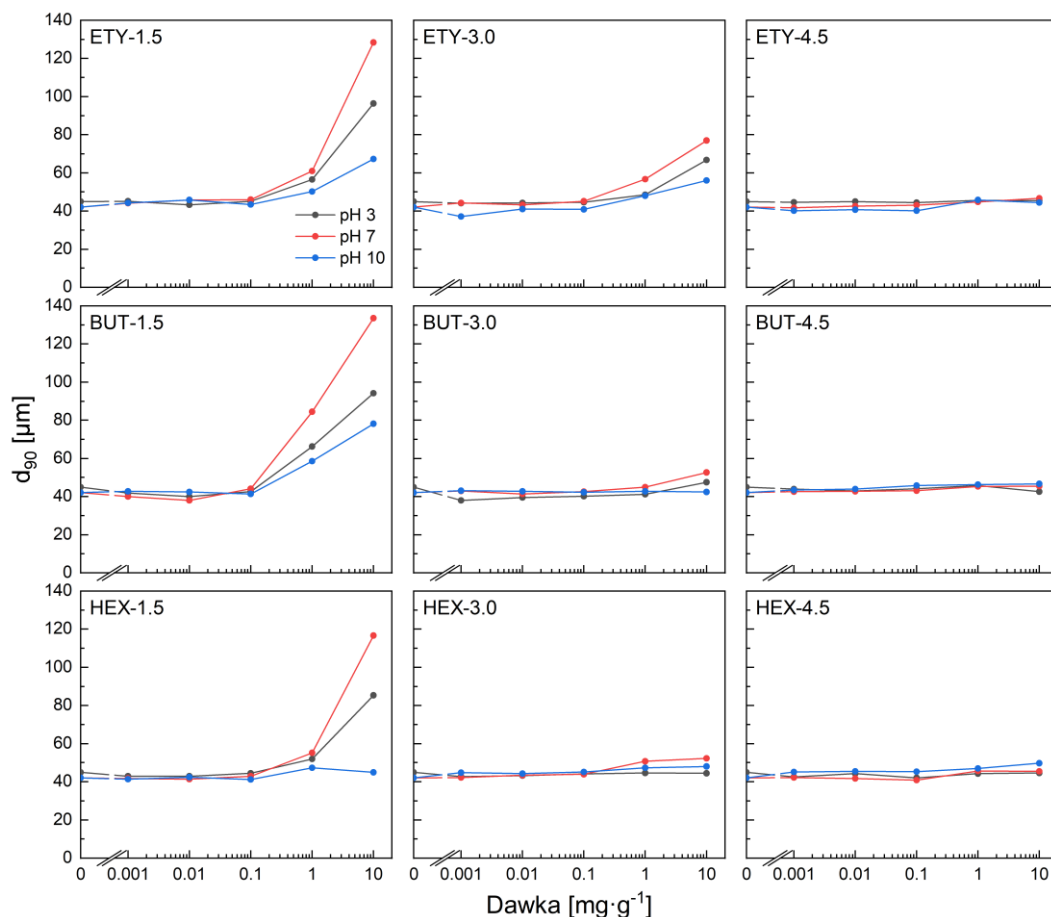
osiągając 45-47 μm w zależności od typu nanomateriału i pH układu. Natomiast dla dawki 10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ następował wyraźny wzrost rozmiaru agregatów. Wartości zmierzone d_{90} osiągały wartość do 134 μm w układzie, do którego dodano materiał BUT o najniższym stopniu podstawienia aminą (1.5) w pH 7. Podobnie dla materiału podstawionego etyloaminą o najniższym stopniu podstawienia w pH 3, wartość d_{90} wyniosła 96 μm .

Wpływ stopnia podstawienia aminą oraz długości łańcucha alkilowego nanocelulozy stał się wyraźny dopiero przy większych stężeniach nanomateriałów w układzie. Dodanie nanocelulozy modyfikowanej butylo- i heksyloaminą sprzyjało tworzeniu większych agregatów kwarcu w porównaniu z mniejszymi strukturami uzyskanymi w obecności nanocelulozy modyfikowanej etyloaminą. Na przykład, w środowisku neutralnym (pH 7), przy dawce 10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, zastosowanie ANC z grupą butyloaminową (BUT-1.5) prowadziło do powstania większych agregatów kwarcu niż przy użyciu nanocelulozy etyloaminowej (ETY-1.5), co wskazuje, że dłuższe łańcuchy alkilowe wspomagają tworzenie większych struktur. Do podobnych wniosków doszła Grenda i współpracownicy (Grenda i in., 2020a), którzy badali agregację nanocząstek krzemionki w obecności kationowego polielektrolitu wytworzonego poprzez redukcję celulozy 2,3-dialdehydowej odczynnikami Girarda T (GT). Zauważyła ona, iż im wyższy jest stopień kationizacji, tym efektywniejsza jest destabilizacja zawiesiny. Dawka polielektrolitu, dla której uzyskiwano pożądany efekt, była tym niższa im wyższy był stopień podstawienia celulozy przez GT. Sugeruje to, że głównym mechanizmem destabilizacji jest neutralizacja ładunków.

Chociaż wpływ pH na agregację drobnych cząstek kwarcu był znaczny, zauważono tendencję, że neutralne pH 7 sprzyja największej agregacji. Dla nanocelulozy ETY-1.5 w pH 7 uzyskano największe agregaty kwarcu, podczas gdy w środowisku kwasowym (pH 3) i zasadowym (pH 10) agregaty były mniejsze. Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku nanocelulozy BUT-1.5, gdzie pH 7 sprzyjało powstawaniu większych agregatów niż w pH 3 i pH 10. Również nanoceluloza heksyloaminowa (HEX-1.5) wykazywała największą zdolność do tworzenia dużych agregatów w pH 7, przy czym wartości te były znacznie wyższe niż te uzyskane w pH 3 i 10, co sugeruje, że dłuższe łańcuchy alkilowe wspomagają tworzenie większych agregatów w optymalnych warunkach pH. Obrazy mikroskopowe drobnych cząstek kwarcu i flokuł powstałych w układach, do których dodano 1 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nanostruktur o najniższym stopniu podstawienia przedstawiono na rysunku 6.27.

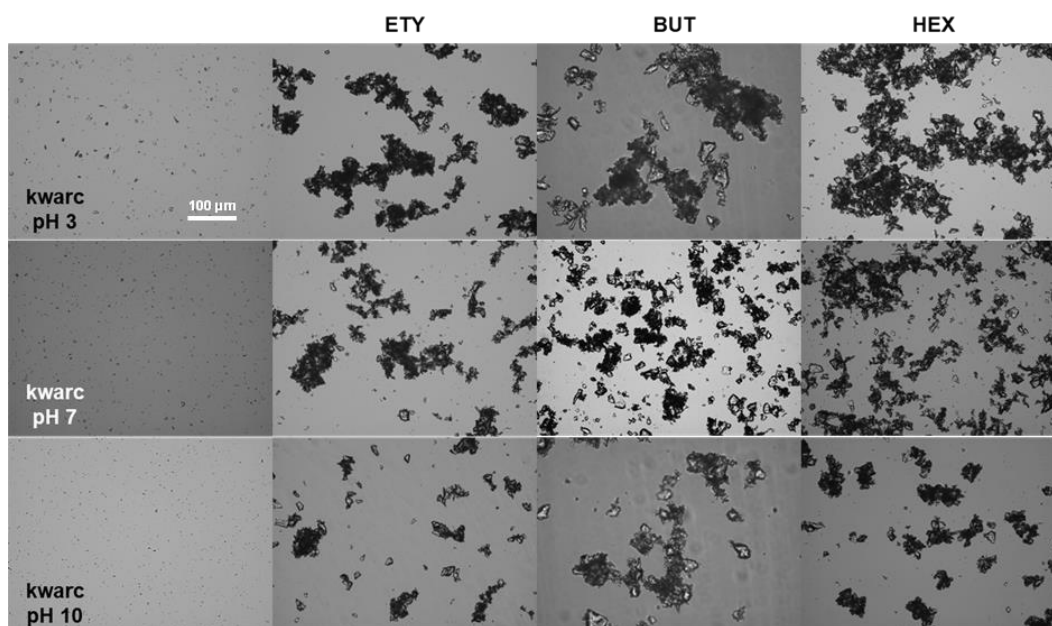
W przypadku nanostruktur o wyższym stopniu podstawienia aminą, wynoszącym 3.0, także zaobserwowano tworzenie się większych agregatów w neutralnym pH. Jednakże różnice te nie były już aż tak duże, jak w przypadku ANC o podstawieniu 1.5. Potwierdza to, że neutralne

warunki sprzyjają powstawaniu większych agregatów kwarcu w obecności ANC. Natomiast zastosowanie materiału o największym podstawieniu nie skutkowało wyraźnym powstawaniem agregatów o większych rozmiarach, bez względu na wartość pH zawiesiny.



Rysunek 6.26. Wartość dziewiątego decyli rozkładu wielkości agregatów drobnych cząstek kwarcu.

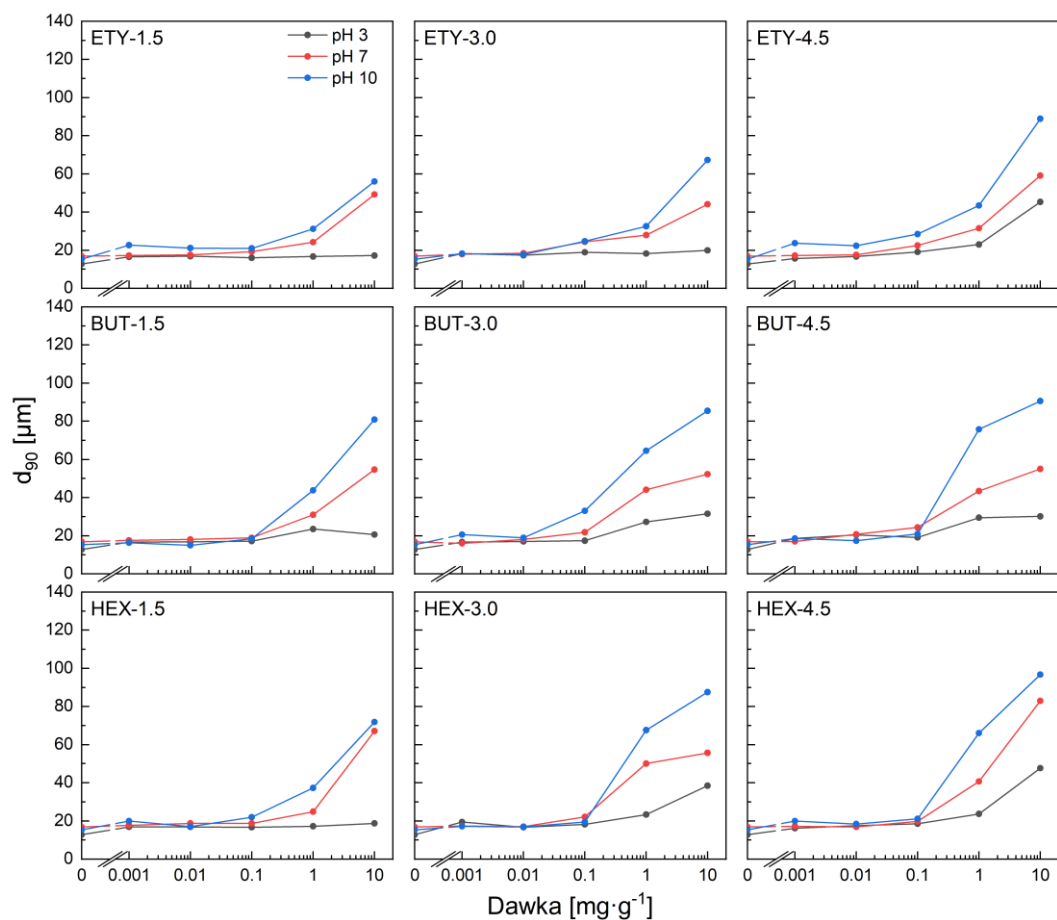
Wielkość agregatów pirytu przedstawiono na rysunku 6.28. Dla próby ślepej zaobserwowano niewielki wzrost wraz ze wzrostem pH. Wartość d_{90} wniosła około 13 μm . Przy małych dawkach ANC (0,001 i 0,01 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) wartości d_{90} pozostawały zbliżone do tej wartości, oscylując między 15 μm a 23 μm . Oznacza to, że dodatek nanostruktur w tak niskich stężeniach nie wpływał istotnie na rozmiar agregatów pirytu w porównaniu z układem referencyjnym.



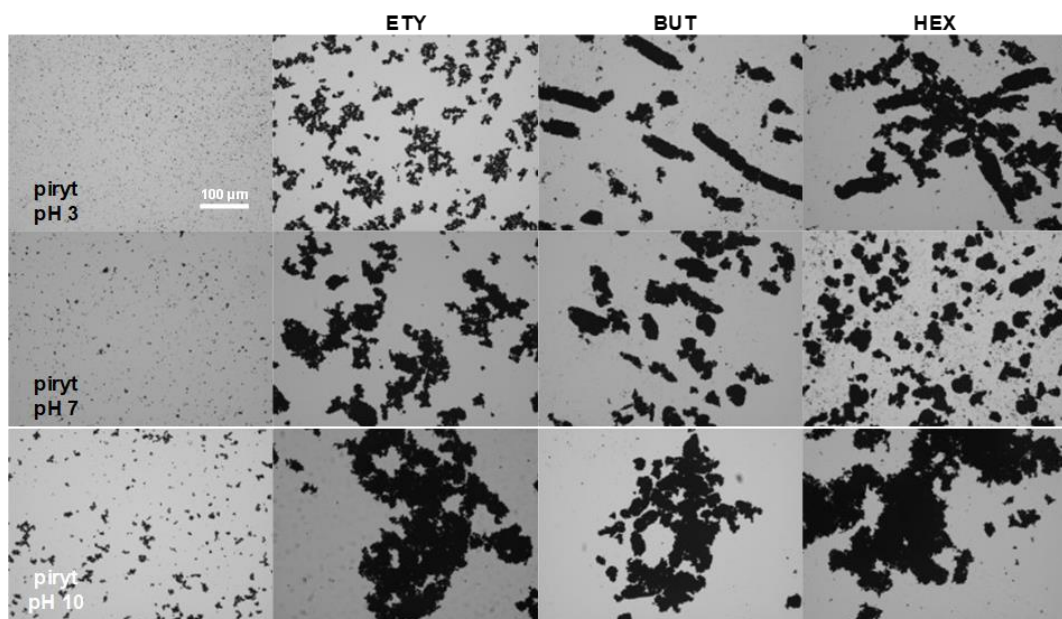
Rysunek 6.27. Obrazy mikroskopowe drobnych cząstek oraz zagregowanych drobnych cząstek kwarcu w zależności od pH oraz rodzaju przyłączonej aminy o najniższym stopniu podstawienia (1.5) i dawce $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Powiększenie dwudziestokrotne.

Istotne zmiany zauważono dopiero po dodaniu większej ilości ANC. Przy dawce $0,1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ wartości d_{90} wzrastały osiągając wartości między 16 a $38 \text{ }\mu\text{m}$ w zależności od zastosowanego nanomateriału i pH. Natomiast przy najwyższej dawce, $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, następował wyraźny wzrost rozmiaru agregatów. Największe agregaty pirytu uzyskano w układzie o pH 10, przy zastosowaniu nanocelulozy modyfikowanej heksyloaminą (HEX) o najwyższym stopniu podstawienia aminą (4.5). W tym układzie wartość d_{90} osiągnęła aż $97 \text{ }\mu\text{m}$. Podobnie, w środowisku zasadowym i przy dawce $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, zastosowanie nanocelulozy podstawionej butyloaminą (BUT-4.5) także prowadziło do powstania dużych agregatów pirytu ($91 \text{ }\mu\text{m}$). Można powiedzieć, że największe agregaty pirytu powstają w pH 10, przy zastosowaniu nanomateriałów z dłuższymi łańcuchami alkilowymi (BUT i HEX) oraz o wyższym stopniu podstawienia aminą (4.5). Wpływ pH na agregację drobnych cząstek pirytu był znaczący, w niższych wartościach pH uzyskiwano mniejsze agregaty (np. $d_{90} = 45 \text{ }\mu\text{m}$ w pH 3 i $59 \text{ }\mu\text{m}$ w pH 7). Podobny efekt zaobserwowano w przypadku materiału BUT-4.5, gdzie pH 10 sprzyjało powstawaniu większych agregatów ($d_{90} = 91 \text{ }\mu\text{m}$) niż w pH 3 ($d_{90} = 30 \text{ }\mu\text{m}$) i pH 7 ($d_{90} = 55 \text{ }\mu\text{m}$). Badanie wpływu nanostruktur o niższym stopniu podstawienia aminą (na przykład 1.5) również wykazało, że zasadowe pH sprzyjało tworzeniu większych agregatów, choć różnice były mniej wyraźne. Dla nanomateriału HEX-1.5 przy dawce $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, wartość d_{90} wynosiła $72 \text{ }\mu\text{m}$ w pH 10, w porównaniu z $19 \text{ }\mu\text{m}$ w pH 3 i $67 \text{ }\mu\text{m}$ w pH 7.

mikroskopowe flokuł drobnych cząstek pirytu, w zależności od pH układu, przedstawiono na rysunku 6.29. W układach tych użyto $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ANC o najwyższym stopniu podstawienia (4.5).

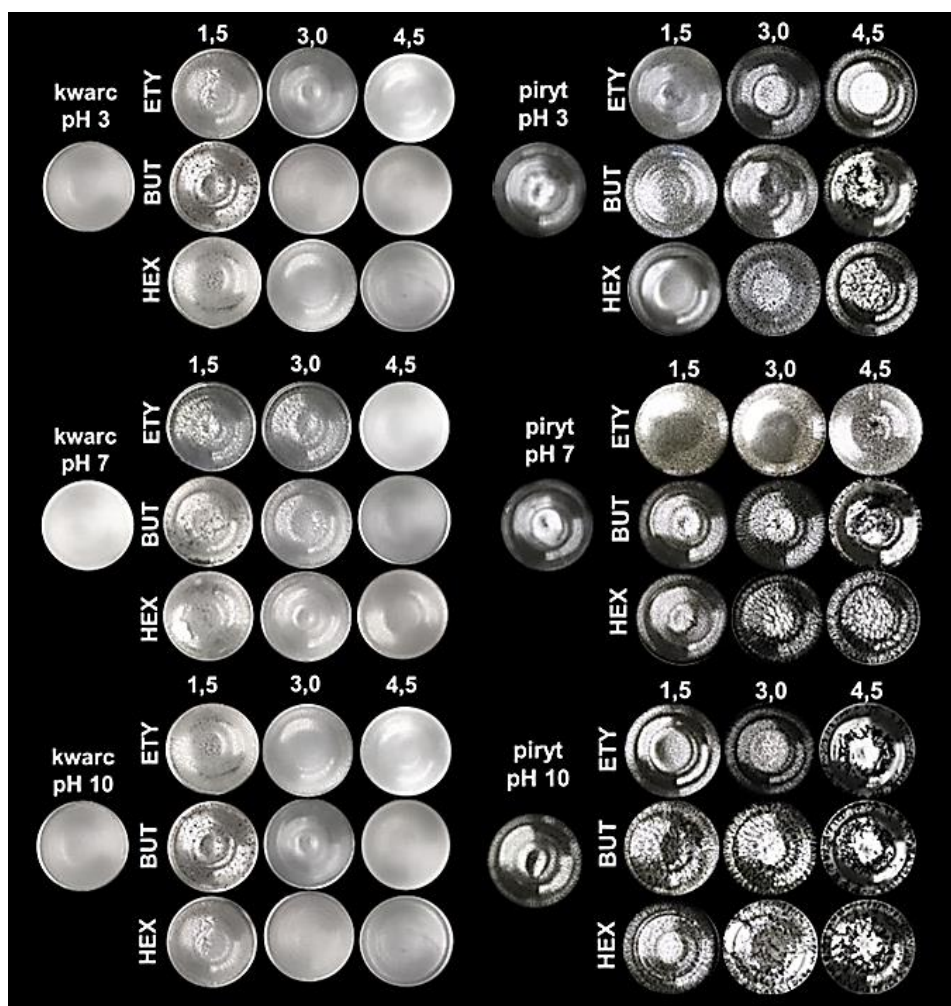


Rysunek 6.28. Dziewiąty decyl rozkładu wielkości agregatów drobnych cząstek pirytu.



Rysunek 6.29. Obrazy mikroskopowe drobnych cząstek oraz zagregowanych drobnych cząstek pirytu w zależności od pH oraz rodzaju przyłączonej aminy o najwyższym stopniu podstawienia (4.5) i dawce $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Powiększenie dwudziestokrotne.

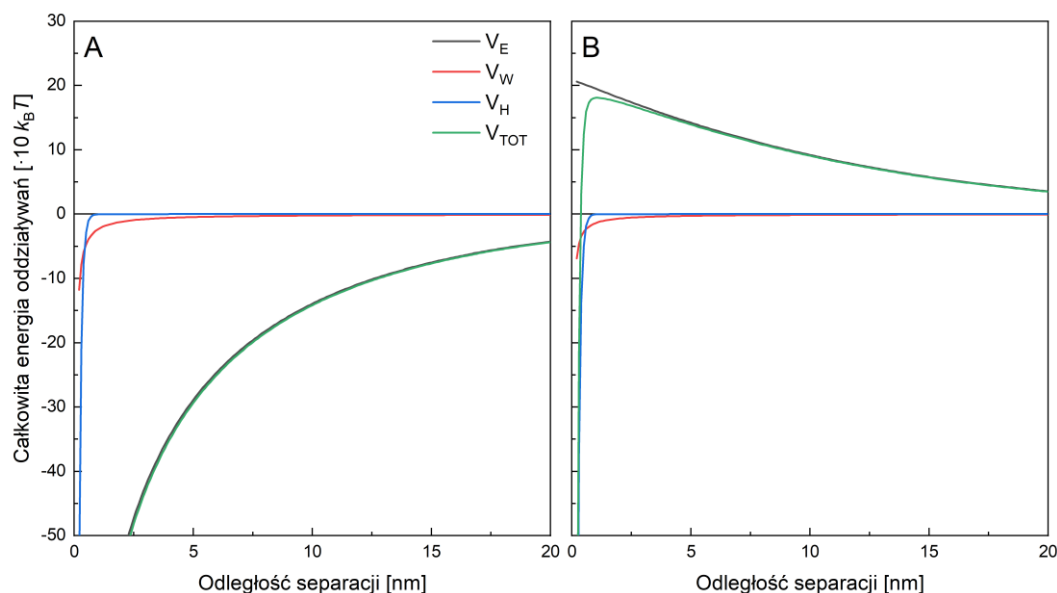
Podsumowując otrzymane wyniki badań wielkości agregatów można stwierdzić, że piryt jest bardziej podatny na agregację w obecności ANC niż kwarc. Strukturę agregatów opadłych na dno celi pomiarowej przestawiono na rysunku 6.30. W przypadku pirytu dodanie nanostruktur, szczególnie o wysokim stopniu podstawienia aminą prowadzi do znacznego wzrostu agregatów. Największe wartości d_{90} zaobserwowano w pH 10 oraz dla nanostruktury HEX-4.5. W przypadku kwarcu największe agregaty uzyskano stosując ANC o najniższym stopniu podstawienia aminą w środowisku o neutralnym (pH 7) oraz kwasowym (pH 3). Wpływ długości podstawionego łańcucha nie był znaczący, jednak największe wartości zaobserwowano dla materiału serii BUT. We wszystkich przypadkach spostrzeżono, że największe agregaty powstawały w układach o największym stężeniu nanomateriału.



Rysunek 6.30. Widok dna celi pomiarowej aparatu SMLS. Ilość ANC wносиła 1 mg·g⁻¹.

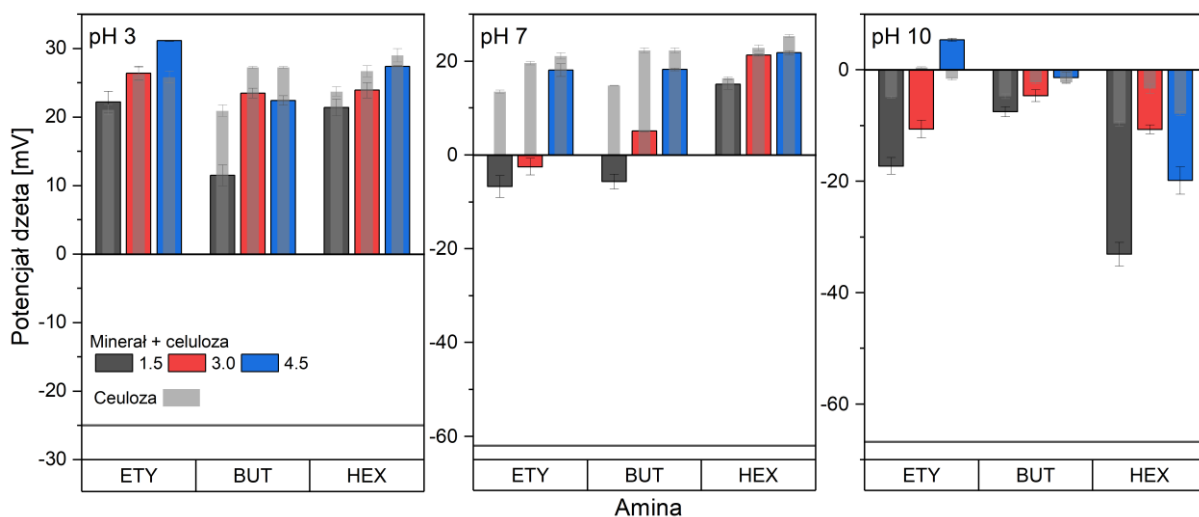
6.3.5 Natura i mechanizm oddziaływań cząstek mineralnych z nanostrukturami celulozy

W celu dokładnego opisu natury oddziaływań w badanych układach dokonano wyznaczenia potencjału dzeta zarówno samych materiałów, jak i cząstek mineralnych kontaktowanych z ANC. W badaniach szczególną uwagę poświęcono wpływowi pH na potencjał dzeta i jego konsekwencje dla adsorpcji ANC na powierzchni kwarcu i pirytu. Pomiarów te wykonano w optymalnym stężeniu, za jakie uznano, to w którym destabilizacja zawiesiny mineralnej następowała najszybciej. Wyniki badań przedstawione w [6.2.3] jasno wskazują, że do najistotniejszych zmian dochodziło w układach, do których dodawano $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ nanostruktur. Dodatkowo uzyskane wartości potencjału dzeta oraz wyznaczone wcześniej składowe swobodnej energii powierzchniowej wykorzystano do przeprowadzenia obliczeń energii oddziaływań zgodnie z rozszerzoną teorią DLVO. Przykładowe zależności poszczególnych składowych całkowitej energii oddziaływań przedstawia rysunek 6.31. Przeprowadzone obliczenia wykazały, że wartości odpychających oddziaływań van der Waalsa różniły się nieznacznie między próbkami i w żadnym z przypadków nie były mniejsze niż $-120 k_B T$ co oznacza, że siły te miały nieznaczny wpływ na całkowitą energię oddziaływań. Również przyciągające oddziaływania hydrofobowe, okazały się wielokrotnie mniejsze niż oddziaływania elektrostatyczne. Ze tego względu oraz z uwagi na dużą liczbę badanych układów opis zawarty w dalszej części pracy oparty jest jedynie o całkowitą energię oddziaływań.



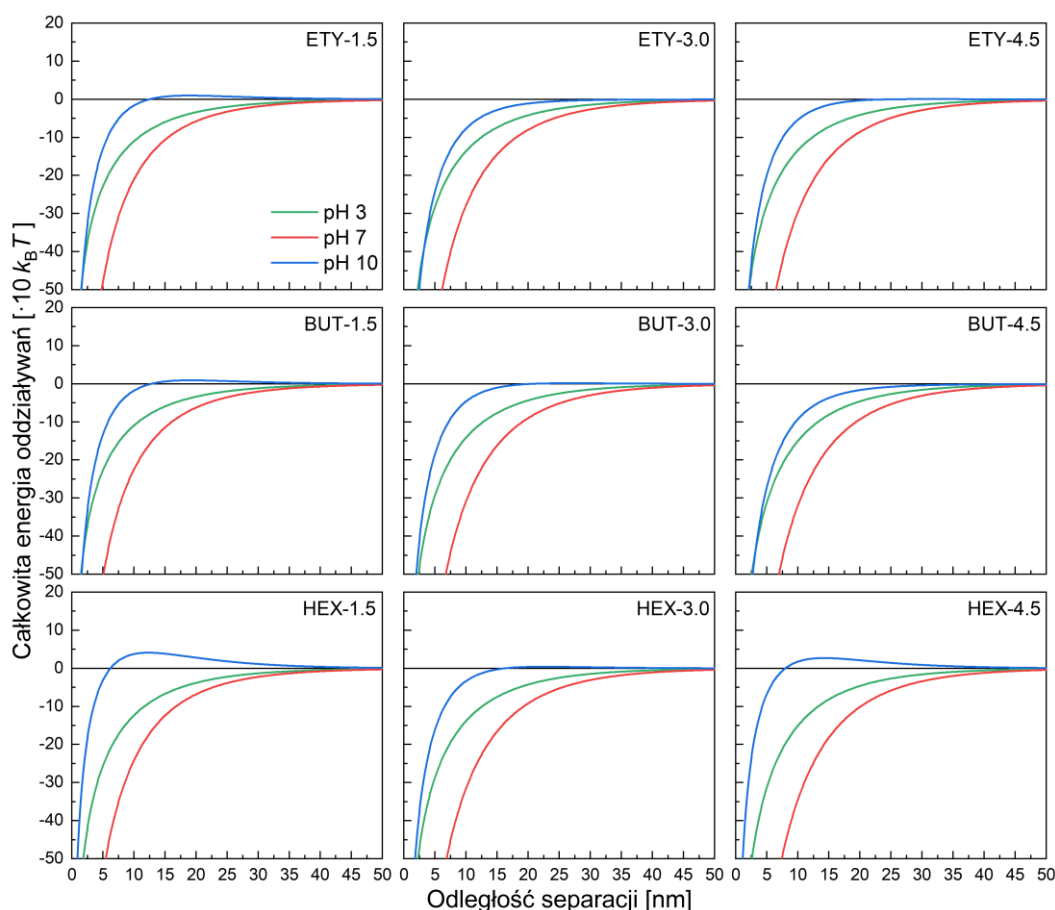
Rysunek 6.31. Przykładowe zależności całkowitej energii oddziaływań (V_{TOT}) oraz składowych oddziaływań elektrostatycznych (V_E), van der Waalsa (V_W) i hydrofobowych (V_H) dla układu kwarc-BUT-3.0 (A) i piryt-BUT-3.0 (B) w pH 3.

W przypadku kwarcu można zaobserwować, iż w badanych wartościach pH charakteryzuje się on ujemną wartością potencjału dzeta wynoszącą -25 , -62 i -67 mV odpowiednio dla pH 3, 7 i 10 (rysunek 7.32).



Rysunek 6.32. Potencjał dzeta drobnych cząstek kwarcu po skontaktowaniu minerału z $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ aminowanych nanostruktur celulozy w zależności od pH. Czarna linia pozioma wskazuje wartość referencyjną potencjału dzeta minerału.

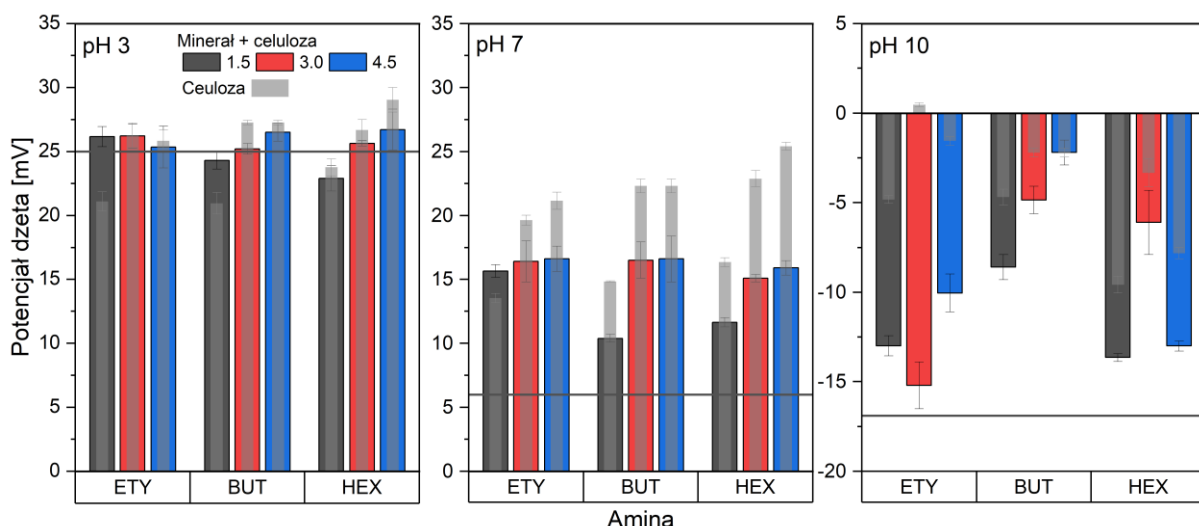
Szczególnie jest to widoczne w pH neutralnym, gdzie potencjał dzeta cząstek kwarcu osiąga wartość -62 mV. W tych warunkach, potencjał ANC ma wartości dodatnie w zakresie od około $+13$ do $+25$ mV. Sprawia to, że całkowita energia oddziaływań ma charakter przyciągający i jest największa spośród badanych układów (rysunek 6.33). Tym samym zachodzi tutaj najsilniejsze przyciąganie spośród wszystkich badanych układów. Są to preferowane warunki adsorpcji. W pH 3 potencjał dzeta ANC osiągał największe wartości (w zakresie od około $+21$ do $+29$ mV) ze względu na najsilniejsze protonowanie przyłączonych amin. Powierzchnia kwarcu była naładowana ujemnie, jednak wartość bezwzględna potencjału była najmniejsza w porównaniu z wartościami w pH 7 oraz 10. Mimo to warunki te sprzyjały elektrostatycznemu przyciągnięciu. Można również zauważyć, że wyższy stopień podstawienia aminą (4.5) niesie za sobą obecność większej liczby grup aminowych, co może zwiększać dodatni potencjał dzeta w środowisku o kwasowym odczynie, sprzyjając silniejszemu przyciągnięciu do ujemnie naładowanego kwarcu. Z kolei w pH zasadowym, gdzie zarówno kwarc jak i ANC osiągały ujemne wartości potencjału dzeta (z wyjątkiem materiałów ETY-3.0 dla którego wartość potencjału była bliska 0 mV) ujawnia się odpychanie elektrostatyczne. Niesie ono za sobą osłabienie oddziaływań, co w konsekwencji przyczynia się do znaczącego ograniczenia adsorpcji, a demonstrowane jest przez pojawienie się niewielkiej bariery energetycznej.



Rysunek 6.33. Całkowita energia oddziaływań pomiędzy drobnymi cząstkami kwarcu a aminowanymi nanostrukturami celulozy w różnych warunkach pH układu.

W literaturze odnaleźć można pracę Hartmanna i współpracowników (Hartmann i in., 2018), w której dyskutowano na temat oddziaływań celulozy 2,3-dibutylo- oraz -diheksyloaminowanej z kwarcem. W przywołanej pracy stwierdzono, że adsorpcja ANC na powierzchni kwarcu była najbardziej efektywna w środowisku kwasowym, gdzie ujemny potencjał zeta kwarcu oraz dodatni potencjał dzeta ANC sprzyjały silnym przyciągającym oddziaływaniom elektrostatycznym. Jednak w przypadku badanego przez nich układu wyniki wskazują, że siła przyciągania między ANC a kwarcem była najwyższa w najmniejszym z badanych pH. Wyjaśniono to większą protonacją grup aminowych obecnych w strukturze ANC, w niskim pH, wzmacniała przyciąganie elektrostatyczne. Badano również oddziaływania w pH 9, co także doprowadziło do wniosku, że w odczynie zasadowym zarówno oddziaływania elektrostatyczne, jak i adsorpcja są o wiele słabsze. Ilościowego opisu adsorpcji dokonano w oparciu o badania z użyciem mikrowagi kwarcowej.

W przypadku pirytu można zaobserwować, że jego potencjał dzeta zmienia się w zależności od pH układu w taki sposób, że przyjmuje zarówno dodatnie, jak i ujemne wartości, od +25 mV przy pH 3 do -16,9 mV przy pH 10 (rysunek 7.34).

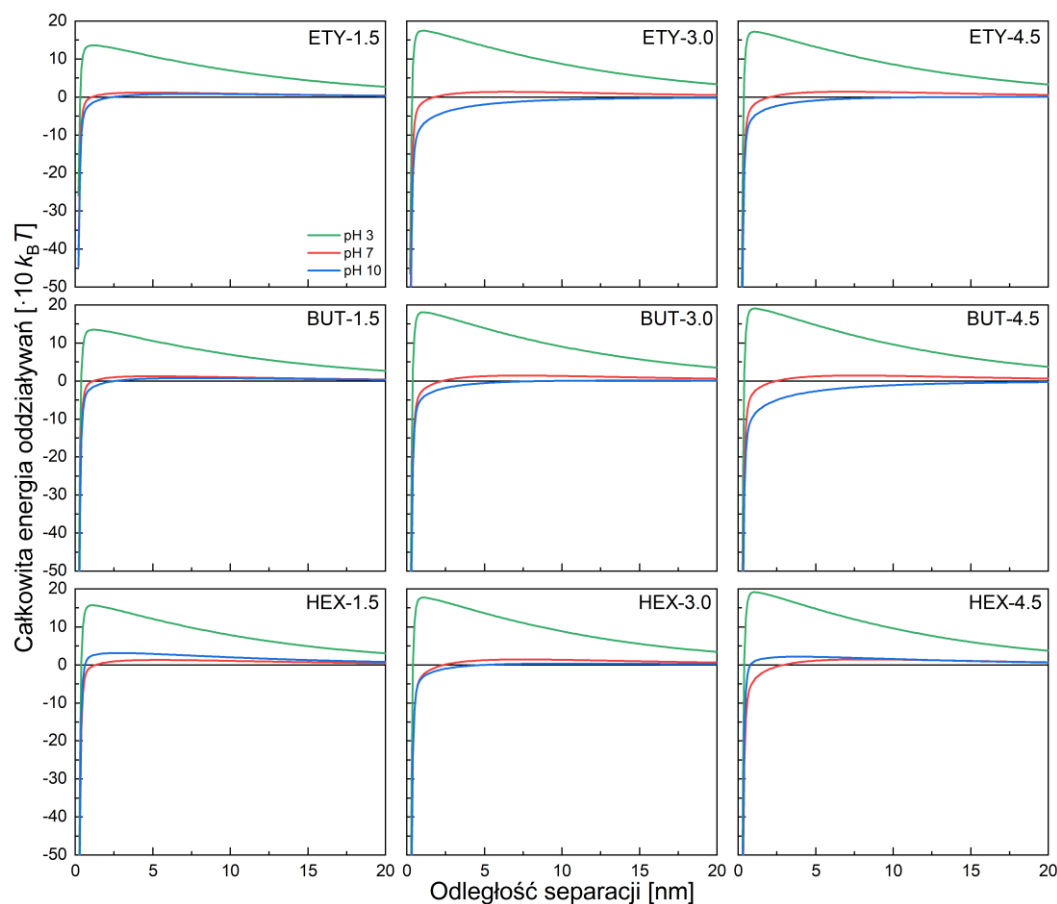


Rysunek 6.34. Potencjał dzeta drobnych cząstek pirytu po skontaktowaniu minerału z $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ aminowanych nanostruktur celulozy w zależności od pH. Czarna linia pozioma wskazuje wartość referencyjną potencjału dzeta pirytu.

Analizując wykresy całkowitej energii oddziaływań (rysunek 6.35) dla pirytu, można stwierdzić, że charakter tych oddziaływań z ANC, podobnie jak dla kwarcu, był zależny od pH. W pH 3 dominowało elektrostatyczne odpychanie, ponieważ piryt charakteryzował się dodatnim potencjałem dzeta, podobnie jak ANC (od +21 do +29 mV), co ograniczało możliwość adsorpcji. Widoczna jest wyraźna i wysoka bariera energetyczna. W neutralnym pH potencjał zeta pirytu był dodatni, ale znacznie niższy (+6 mV), co zmniejszało odpychanie elektrostatyczne. W tych warunkach powierzchnia nanostruktur również była dodatnio naładowana (od +13 do +25 mV), co nadal sprzyjało odpychaniu, choć już znacznie słabszemu. Można założyć, że w tych warunkach mniejsza odpychająca energia oddziaływań umożliwia osiągnięcie pewnego stopnia adsorpcji, co potwierdzają obserwowane zmiany potencjału dzeta pirytu.

W pH 10 piryt osiągał ujemne wartości potencjału zeta ($-16,9 \text{ mV}$), co zmieniało charakter oddziaływań z ANC, która charakteryzowała się różnymi wartościami potencjału dzeta w zależności od stopnia podstawienia amin (większość materiałów, jak np. HEX-1.5, wykazywała ujemny potencjał dzeta, podczas gdy dla ETY-3.0 był on dodatni). W tych warunkach można zaobserwować, że oddziaływania elektrostatyczne mogły przechodzić od przyciągania do odpychania w zależności od rodzaju podstawionej aminy. Wnioski wyprowadzone dla interakcji z pirytem wskazują, że przy pH zasadowym pojawiają się sprzyjające warunki adsorpcji, szczególnie dla materiałów o dodatnim potencjale dzeta. Niemniej jednak, w większości układów dominują odpychające oddziaływania

elektrostatyczne, szczególnie przy wyższych wartościach pH, co prowadzi do ograniczenia adsorpcji.



Rysunek 6.35. Całkowita energia oddziaływań pomiędzy drobnymi cząstkami pirytu a aminowanymi nanostrukturami celulozy w różnych warunkach pH układu.

Tak więc, w badanych układach dominującym mechanizmem flokulacji jest neutralizacja ładunków. Jednak warto w tym miejscu rozważyć również istnienie mechanizmu mostkującego. Aby wiązanie tego typu wystąpiło najistotniejszym warunkiem jest taka długość łańcucha polimeru, aby był on w stanie rozwinąć się do dwukrotności rozmiaru podwójnej warstwy elektrycznej flokułowanej cząstki mineralnej, a zatem przekraczać długość Debay'a tej cząstki (Vajihinejad i in., 2019). Naturalnie, polimery takie charakteryzują się wysoką masą cząsteczkową. W literaturze flokulację przez mostkowanie opisuje się dla polimerów o masie cząsteczkowej przekraczającej 800-12000 kDa w zależności od źródła (Leong i Ong, 2015). Podobny pogląd prezentują inni autorzy (Sirviö i in., 2011; Liimatainen i in. 2011; Grenda i in., 2020). Zaistnienie flokulacji przez mostkowanie nie jest zatem możliwe w przypadku, gdy łańcuch polimeru jest relatywnie krótki. Inną sytuacją, w której mostkowanie nie może wystąpić jest równomierne przyleganie łańcucha polimeru do cząstki.

W procesie syntezy, na pierwszym etapie użyto nadjodanu sodu, który to skutecznie zmniejsza masę cząsteczkową celulozy. W etapie drugim, to jest reduktywnej aminacji może również dochodzić do betaeliminacji. Reakcje te prowadzą do depolimeryzacji. Biorąc pod uwagę relatywnie nieduże wartości średnicy hydrodynamicznej każdego z materiałów oraz dostępne dane literaturowe związane z masą cząsteczkową celulozy, na przykład praca Simona i współpracowników (Simon i in., 2023), w której wyznaczona średnia masa cząsteczkowa celulozy 2,3-dibutyloaminowej oraz 2,3-diheksyloaminowej wyniosła odpowiednio 108 i 182 kDa (stopień podstawienia aminą odpowiednio 8,4 i 9,8%) należy uznać, że otrzymane nanostruktury nie mają wystarczającej wielkości, aby do flokulacji mogło dochodzić przez mostkowanie. Tym bardziej, że wydajność flokulacji każdorazowo wzrastała wraz ze wzrostem stopnia podstawienia. Tak efektywną flokulację można wytłumaczyć specyfiką materiałów polimerowych z kationowymi grupami powierzchniowymi. Zarówno związki polimerowe o niskiej jak i wysokiej masie cząsteczkowej są w stanie wywoływać proces flokulacji (Drzymała, 2009).

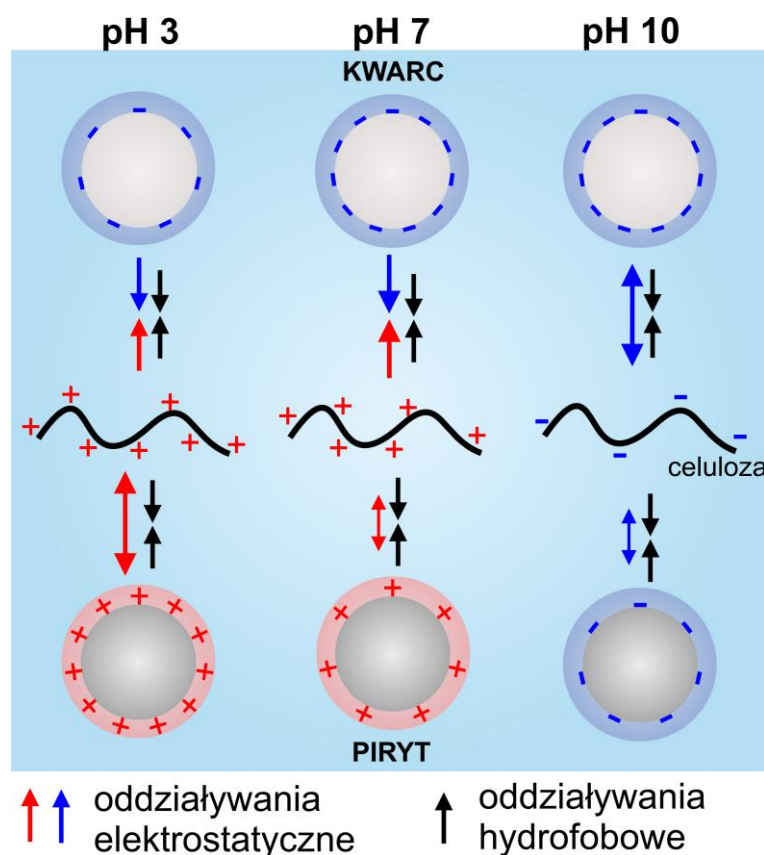
Podsumowując, adsorpcja ANC na powierzchni minerałów jest silnie zależna od pH układu oraz stopnia podstawienia aminą. Najlepsze warunki adsorpcji na powierzchni kwarcu występują przy pH 3, gdzie ujemny potencjał dzeta kwarcu i dodatni potencjał ANC sprzyjają silnym przyciągającym oddziaływaniom elektrostatycznym. W pH 10, odpychanie elektrostatyczne znacząco ogranicza adsorpcję. W przypadku pirytu, adsorpcja jest bardziej korzystna przy pH 10, gdy piryt ma ujemny potencjał dzeta, a niektóre warianty ANC mogą wykazywać dodatni potencjał, sprzyjając przyciąganiu. Przy pH 3 odpychanie ogranicza adsorpcję.

ANC może także wpływać na stabilność minerałów przez zmiany ich struktury powierzchniowej i powstawanie warstw adsorpcyjnych. Warstwy te mogą tworzyć *barierę ochronną* wokół cząstek minerału, co może zmniejszać ich zdolność do agregacji. Dodatkowo, ANC, podobnie jak nanostruktury celulozy, mają zdolność do tworzenia sieci strukturalnych w wodzie, które mogą powodować stabilizację zawiesiny (Solhi i in., 2023).

Podsumowanie opisanych powyżej oddziaływań przedstawia rysunek 6.36. W przypadku kwarcu obserwuje się przyciąganie pomiędzy cząstkami minerału a ACN wynikające z różnoimiennych ładunków w pH neutralnym oraz kwasowym. W środowisku zasadowym natomiast ujawnia się odpychanie elektrostatyczne, będące konsekwencją tego, że zarówno kwarc, jak i ACN charakteryzują się ujemnym potencjałem dzeta.

Natomiast w układzie zawierającym piryt, kwasowe środowisko sprawia, że zarówno minerał, jak i ACN posiadają zbliżony dodatni potencjał, co przeciwdziała adsorpcji

nanostruktur. W pozostałych przypadkach piryt i ACN również cechują się jednoimiennym potencjałem, ale różnica w jego wartości umożliwia adsorpcję w efekcie dodatkowego działania przyciągających oddziaływań hydrofobowych, pomimo ich słabego charakteru.



Rysunek 6.36. Schematyczne przedstawienie mechanizmu oddziaływań w badanych układach.

6.4 Badanie procesów agregacyjnych w układzie trójfazowym gaz-ciecz-ciało stałe

Flotacja to proces separacji cząstek ciała stałego rozproszonych w cieczy, które poprzez przyłączenie się do pęcherzyków gazu unoszone są ku górze aparatu flotacyjnego i odbierane w warstwie piany. Jest to oczywiście uproszczony opis tego dość skomplikowanego procesu, jednak wskazuje on, że występujące we flotacji oddziaływania muszą być zatem rozważane jako oddziaływanie w układzie gaz-ciecz-ciało stałe (Pryor, 1965). Aby doszło do przyłączenia cząstki ciała stałego do pęcherzyka gazu konieczne jest przerwanie cienkiego filmu cieczy, jaki powstaje pomiędzy tymi bytami w momencie ich kolizji. Zjawisko to nazywa się utworzeniem kontaktu trójfazowego i prawdopodobieństwo jego zaistnienia w układzie flotacyjnym wpływa ściśle na powodzenie procesu flotacji (Kowalczyk i in., 2016). Do kontrolowania przebiegu tego procesu i poprawy wydajności stosuje się różne substancje chemiczne klasyfikowane najczęściej jako kolektory, spieniacze oraz modyfikatory. Kolektory wykorzystywane są do zwiększania hydrofobowości ciała stałego poprzez selektywną

adsorpcję na jego powierzchni. Natomiast speniacze, mające najczęściej budowę typową dla związków powierzchniowo czynnych, stosowane są w celu ułatwienia dyspergowania gazu – umożliwiają tworzenie mniejszych pęcherzyków gazu, co zwiększa powierzchnię kontaktu międzyfazowego, ale także umożliwia wytworzenie warstwy piany o pożądanym stopniu stabilności (Legawiec i in., 2023; Nguyen, 2013). W niniejszym rozdziale opisano wpływ ANC na modyfikację granic fazowych w układzie trójfazowym w celu przypisania funkcji ANC do jednej z klasycznych grup odczynników flotacyjnych oraz wyjaśnienia natury oddziaływań nanostruktur w układzie trójfazowym. Jak wynika bowiem z [6.3.5], w układzie dwuskładnikowym – ciecz-ciało stałe dominują oddziaływania o charakterze elektrostatycznym. Tym samym należy oczekiwać, że ANC wykażą również wpływ na efektywność tworzenia kontaktu trójfazowego. Skutkiem tego założenia będzie można domniemywać obecności innych oddziaływań w tym hydrofobowych.

6.4.1 Wpływ aminowanych nanostruktur celulozy na właściwości granicy fazowej ciecz-gaz

Kluczowym parametrem opisującym zdolność substancji do modyfikacji właściwości granicy fazowej ciecz-gaz jest napięcie powierzchniowe. W kontekście flotacji jest to parametr niezwykle użyteczny, bowiem pozwala prowadzić rozważania na temat interakcji pęcherzyków gazu z cząstkami mineralnymi, a przede wszystkim przewidywać wpływ składu roztworu flotacyjnego na formowanie i stabilność piany.

W tabeli 6.10. przedstawiono wyniki pomiarów napięcia powierzchniowego dyspersji ANC o różnych stężeniach. Badania przeprowadzono w pH naturalnym (około 6,4). Odchylenie standardowe wartości napięcia powierzchniowego dla żadnej z badanych próbek nie przekroczyło $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Przy małych stężeniach ANC ($1\cdot 10^{-6} - 1\cdot 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$) wielkość napięcia powierzchniowego pozostawała zbliżona do wartości uzyskanej dla wody (to jest około $71 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Zatem obecność ANC nie powoduje istotnych zmian napięcia powierzchniowego. Jednak, gdy stężenie ANC wzrastało do poziomu $1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$, obserwowano każdorazowo znaczący spadek wartości napięcia. I tak na przykład dla materiału ETY-1.5 napięcie powierzchniowe przy wspomnianym stężeniu wyniosło $59,2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, podczas gdy dla dyspersji HEX-4.5 było to $58,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Widać zatem, że im dłuższy jest przyłączony łańcuch alkilowy (materiały serii BUT oraz HEX), tym zdolność do redukcji napięcia powierzchniowego jest nieco większa. Sugeruje to, że im bardziej hydrofobowa jest nanostruktura, tym łatwiej ulega migracji w kierunku granicy międzyfazowej – podobnie jak w przypadku surfaktantów. Należy bowiem uwzględnić fakt, że nanostruktury celulozy mają zdolność do wiązania wody. Zdolność ta ostatecznie definiuje rozmieszczenie nanostruktur

i ich agregatów, zarówno w rdzeniu fazy ciągłej, jak i na jej krańcach – granicach międzyfazowych (Bettotti i in., 2022; Solhi i in., 2023). Dodatkowo zauważyć należy, iż stopień podstawienia aminą nie ma wpływu na zmianę napięcia powierzchniowego. Na przykład dla materiałów serii BUT wartości napięcia powierzchniowego wynosiły 58,5; 58,9 oraz 58,8 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (stopień podstawienia odpowiednio 1.5; 3.0 oraz 4.5) przy stężeniu $1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Tabela 6.10. Wartości napięcia powierzchniowego zmierzone metodą pierścieniową. pH naturalne (około 6,4).

Stężenie dyspersji	Material								
	ETY-1.5	ETY-3.0	ETY-4.5	BUT-1.5	BUT-3.0	BUT-4.5	HEX-1.5	HEX-3.0	HEX-4.5
	Napięcie powierzchniowe*								
[$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$]	[$\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$]								
0,000001	71,0	70,9	71,0	70,8	70,8	70,7	70,7	70,7	70,5
0,00001	71,0	70,9	70,9	70,6	70,5	70,6	70,6	70,7	70,5
0,0001	70,5	70,5	70,3	70,5	70,5	70,5	70,5	70,3	70,3
0,001	70,3	70,2	70,2	70,4	70,4	70,5	70,2	70,3	70,3
0,01	70,3	70,2	70,2	70,4	70,4	70,3	70,1	70,1	70,0
0,1	70,1	70,1	70,0	70,1	70,3	70,1	70,0	69,9	69,8
1,0	59,2	58,9	59,0	58,5	58,9	58,8	59,1	58,9	58,5

*Odchylenie standardowe dla żadnej z próbek nie przekroczyło $0,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

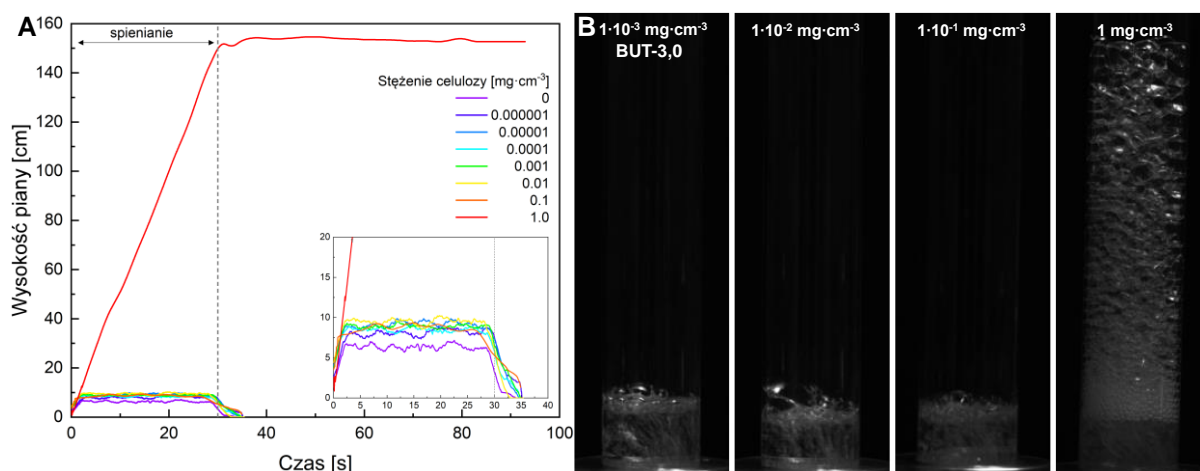
Zdolność pianotwórcza

Istnienie bezpośredniej relacji między napięciem powierzchniowym, a zdolnością pianotwórczą dyspersji wytworzonych ANC zweryfikowano eksperymentalnie. Na rysunku 6.37.A przedstawiono przykładowy wykres wysokości piany tworzonej przez roztwory nanostruktury BUT-3.0 w zależności od stężenia. Wyraźnie widoczne jest, że jedynie w przypadku roztworu o najwyższym z badanych stężeń, to jest $1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ dochodzi do powstawiania wysokiej i stabilnej w czasie piany.

W mniejszych stężeniach wysokość powstającej piany nie przekracza 10 mm, gdzie dla czystej wody wartość ta wyniosła 5 mm. Piany te nie charakteryzują się również jakąkolwiek stabilnością. Bezpośrednio po zaprzestaniu napowietrzania roztworu dochodzi do ich zaniku. (rysunek 6.37.B). Dla tego materiału zmierzono również lepkość dynamiczną. Jedynie dla stężenia $1,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ wyznaczona wartość lepkości wyniosła $1,4 \pm 0,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$, a zatem była ona nieznacznie większa niż dla czystej wody, co pokrywa się z obserwowaną zwiększoną pianotwórczością. Dla pozostałych próbek lepkość odpowiadała lepkości wody, co uzasadnia brak znaczącego efektu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można powiedzieć, że ANC w zakresie małych stężeń, odpowiadającym zakresowi wykorzystywanemu do prowadzenia flokulacji ziaren mineralnych, na pewno nie pełni funkcji spieniacza w układzie flotacyjnym. Dostępne badania (Hartmann i in., 2021a; Nuorivaara i Serna-Guerrero, 2020) wskazują, że nanostruktury

celulozy mogą pełnić funkcję speniacza jedynie, gdy są elementem mieszaniny ze związkami powierzchniowo czynnymi. Same bowiem nanostruktury nie powodują tworzenia wystarczająco stabilnych filmów w strukturze komórek piany, gdyż nie wykazują odpowiednich właściwości adsorpcyjnych na granicy faz gaz-ciecz, które zapewnia surfaktant. W przypadku piany stabilizowanej surfaktantami, nanostruktury celulozy zwiększają lepkość i opóźniają odwadnianie piany, co poprawia stabilność takich układów (Li i in., 2024). Podobną synergię zaobserwowano w układzie z nanostrukturami celulozy 2,3-diheksyloaminowanej i popularnym speniaczem, eterem metylowym glikolu propylenowego o nazwie handlowej Dowfroth250 (Hartmann i in., 2021).



Rysunek 6.37. Zdolność pianotwórcza nanostruktury BUT-3.0 w zależności od stężenia. Wysokość piany (A) oraz jej struktura (B).

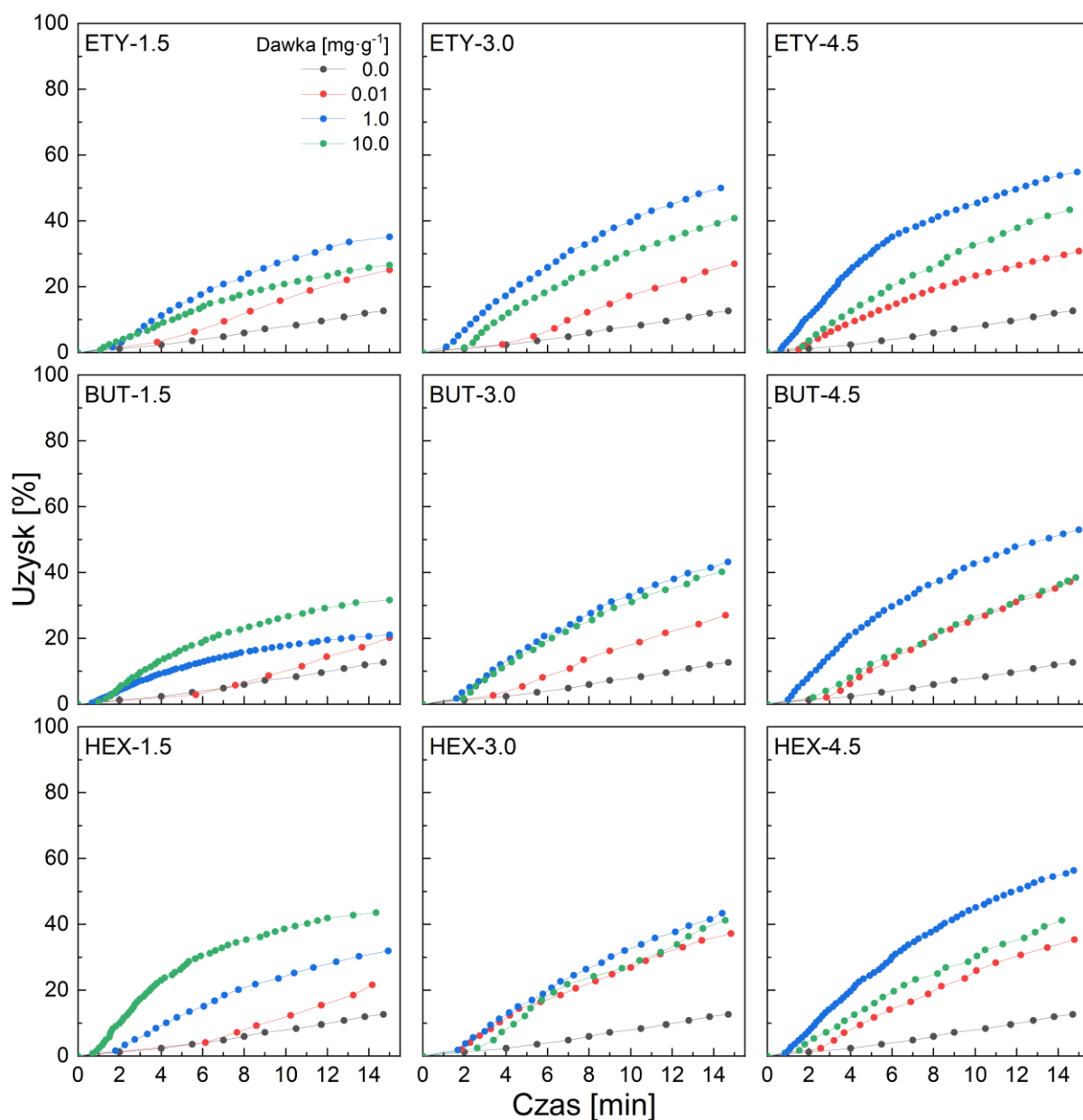
6.4.2 Badanie odpowiedzi flotacyjnej

Pomimo, że efektywność modyfikacji granicy fazowej ciecz-gaz jest niewielka w badanym zakresie stężeń to, jak wykazano w przeprowadzonych badaniach flokulacji, w przypadku granicy ciało stałe-ciecz osiągnęte efekty wprowadzenia ANC do układu są już znaczące. Tak więc, aby móc ocenić potencjalne zastosowanie badanych materiałów jako odczynników flotacyjnych postanowiono zbadać odpowiedź flotacyjną układów zawierających kwarc oraz piryt. Opierając się na uzyskanych wynikach badań flokulacji, zdecydowano się na przeprowadzenie tych badań odpowiednio w pH 3 i 10, a więc w warunkach, w których występują najsilniejsze oddziaływania w rozpatrywanych układach. Wybór pH 3 zamiast 7 w przypadku kwarcu podyktowany był trudnością w utrzymaniu neutralnego odczynu w warunkach procesu flotacji. Jako zastosowane dawki wybrano tę, przy której osiągnano najlepszą destabilizację zawiesiny, tj. $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ oraz dawkę większą ($10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) i mniejszą ($0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) od tej wartości. W przypadku tej mniejszej zdecydowano się na wskazaną

wartość, aby dodatkowo sprawdzić, czy już tak niewielka ilość ANC będzie miała wpływ na proces flotacji.

Na rysunku 6.38. przedstawiono krzywe uzysku flotacyjnego dla kwarcu w pH 3 w zależności od dawki nanomateriału oraz jego typu, zaś wartości uzysku flotacyjnego po 15 minutach prowadzenia procesu zebrano i przedstawiono poglądowo na rysunku 6.39.A. W większości układów największe wartości uzysku otrzymywano stosując ANC w ilości 1 mg na 1 g minerału. Jedynie w przypadku materiałów BUT i HEX o najniższym stopniu podstawienia największy uzysk osiągnięty był dla dawki ANC wynoszącej 10 mg·g⁻¹.

Warto zwrócić uwagę na fakt, że właściwa flotacja rozpoczyna się z pewnym opóźnieniem. Jest to szczególnie widocznej w układach, w których zastosowano materiały o średnim stopniu podstawienia, a wynika to z faktu tworzenia się dużych agregatów kwarcu, które nie mogły zostać efektywnie wyflutowane. Dla materiałów serii ETY największy uzysk wynosi 54,8% (ETY-4.5; 1 mg·g⁻¹), a najmniejszy to 25,2% (ETY-1.5; 0,1 mg·g⁻¹). W przypadku nanostruktur podstawionych butyloaminą, uzysk waha się od 20,2% (BUT-1.5; 0,01 mg·g⁻¹) do 53% (BUT-4.5; 1 mg·g⁻¹). W układach, w których zastosowano materiały serii HEX, uzysk osiąga maksymalną wartość równą 56,4% (HEX-4.5; 1 mg·g⁻¹), a minimalną równą 21,6% (HEX-1.5; 0,01 mg·g⁻¹). Tym samym, najlepsze efekty flotacji uzyskuje się przy najwyższym stopniu podstawienia aminą (4.5) i dawce nanostruktur wynoszącej 1 mg na gram kwarcu.

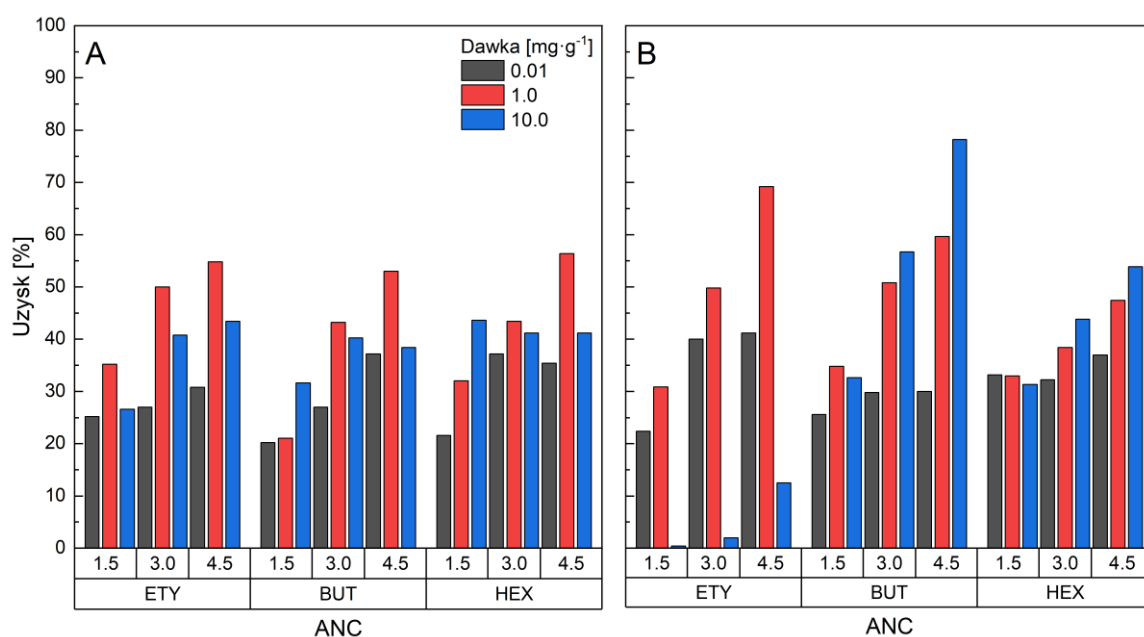


Rysunek 6.38. Kinetyka flotacji drobnych cząstek kwarcu w zależności od dawki i typu ANC.

Flotację kwarcu z użyciem nanostruktur przeprowadził również Laitinen i współpracownicy (2014). Badali oni wpływ nanostruktur celulozy podstawionych izomerami butyloaminy: *n*- oraz *izo*-butyloaminą, a także nanocelulozy dikarboksyłowej na flotację kwarcu. Wartości uzysku flotacyjnego w pH 3 wyniosły odpowiednio 60, 54 oraz 36%, po 20 minutach, dla dawki nanostruktur wynoszącej 0,5%. Stopień podstawienia aminami wynosił około 4,5%. Uzysk dla czystego kwarcu wyniósł 46%. Należy zaznaczyć, że podczas flotacji stosowany był spieniacz Dowfroth 250, a wartość mediany średnicy cząstek kwarcu (d_{50}) wynosiła około 70 μm (dla przypomnienia w niniejszej pracy użyto cząstek o $d_{50} = 20 \mu\text{m}$). Wnioski wysunięte przez Laitinena wskazują, że ANC działają w tym wypadku jako kolektory

dla kwarcu, lecz są efektywne jedynie w wysokich wartościach pH (10; wartość uzysku: 98%). Prawdopodobnie jednak, tak wysoki uzysk spowodowany jest dodatkową obecnością spieniacza w układzie, a nie samych kationowych nanostruktur celulozy.

W innej pracy autor ten przebadał cząstki kwarcu o takim samym rozmiarze stosując stężenie ANC wynoszące 1% wagowy (Laitinen i in., 2016), stosując nanostruktury podstawione między innymi etylo-, butylo- oraz heksyloaminą (stopnie podstawienia odpowiednio około 3,4; 4 i 7%). Odpowiedź flotacyjną badano w zakresie pH 6-10. W tym wypadku, w pH 10 wartości uzysku wynosiły około 52, 94 oraz 47% (odpowiednio ETY, BUT oraz HEX). Pogorszenie uzysku flotacyjnego w układzie z materiałem podstawionym powiązано z flokulacją kwarcu. Zmierzony rozkład wielkości zagregowanych cząstek dla układu HEX w pH 10 wykazał, że mediana rozmiaru wyniosła 36 μm , podczas gdy dla kwarcu (bez ANC) w pH neutralnym wynosiła 0,070 μm . Autorzy stwierdzają, że zmniejszona efektywność flotacji związana jest właśnie z zaistnieniem flokulacji. Z drugiej strony silnie zasadowe pH powodowało niewystarczającą adsorpcję HEX-kwarc.

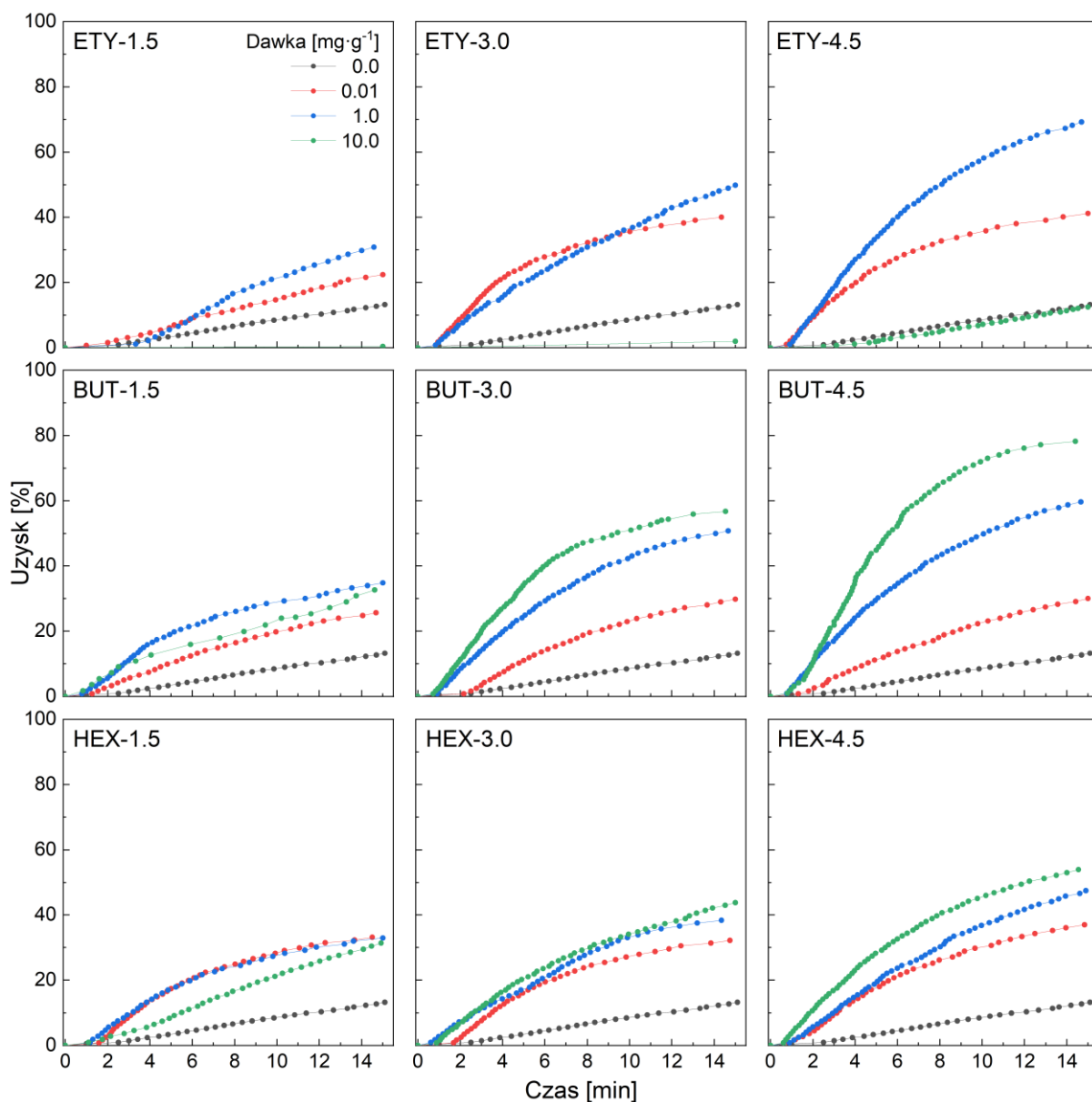


Rysunek 6.39. Osiągane wartości uzysku flotacyjnego kwarcu (A) i pirytu (B) w zależności od typu ANC.

Lepszą charakterystykę procesu można zaobserwować dla pirytu, jednak i w przypadku tego minerału zauważalne jest, że właściwy proces flotacji rozpoczyna się dopiero po około minucie od rozpoczęcia dyspergowania powietrza we flotowniku (rysunek 6.40). Zastosowanie nanostruktur o najkrótszym łańcuchu pozwala na uzysk wynoszący 54,8% pod warunkiem zastosowania materiału o najwyższym stopniu podstawienia (ETY-4.5), w ilości 1 mg na gram

pirytu. Można zauważyć, że im większy jest stopień podstawienia tym lepsza odpowiedź flotacyjna (rysunek 6.39.B).

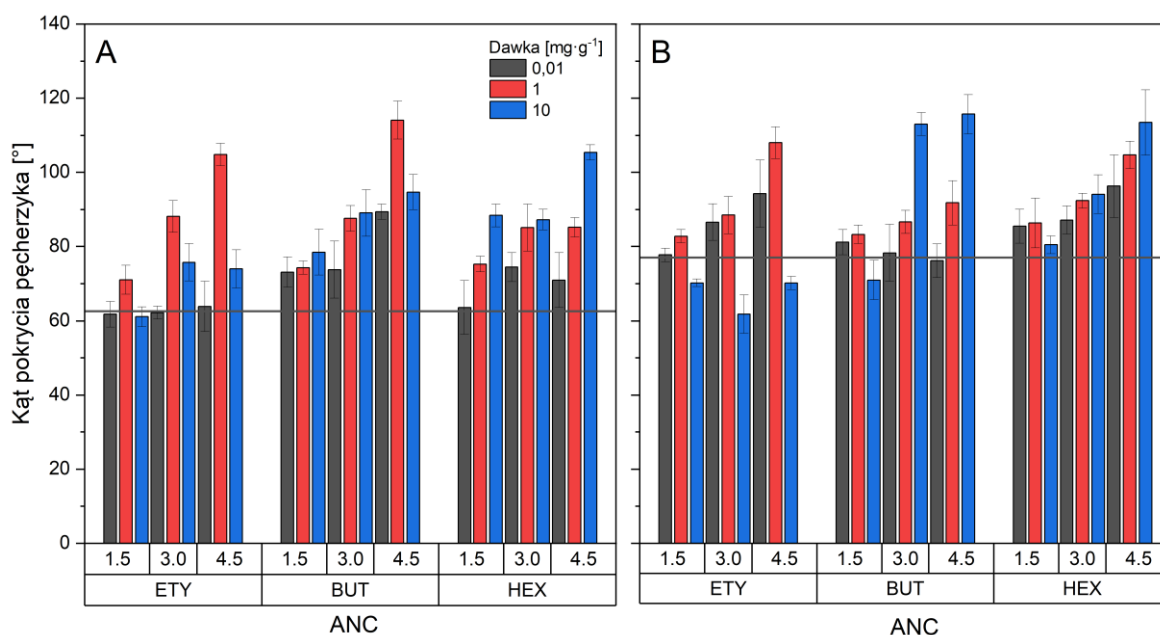
W przypadku materiałów serii BUT o średnim i najwyższym stopniu podstawienia aminą, optymalną dawką była ta najwyższa, a zatem wynosząca $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. W układzie, gdzie zastosowano nanomateriał BUT-4.5 wartość uzysku wyniosła 78,2%, co jest najlepszym wynikiem spośród wszystkich materiałów. W przypadku nanostruktur podstawionych heksyloaminą ujawniają się podobne tendencje, jak w materiałach typu BUT. Wartość uzysku rośnie wraz ze wzrostem stężenia oraz stopnia podstawienia aminą. Jednakże, w przypadku serii HEX nie osiągnęte są aż tak duże uzyski, jak w przypadku ETY oraz BUT.



Rysunek 6.40. Kinetyka flotacji drobnych pirytu w zależności od dawki i typu ANC.

6.4.3 Analiza kąta pokrycia pęcherzyka

Kąt pokrycia pęcherzyka (θ_B ; ang. *wrap angle*) jest jednym z parametrów odzwierciedlających zdolność cząstek mineralnych do przyczepiania się do pęcherzyków powietrza. Definiuje on średni kąt pokrycia powierzchni pęcherzyka przez cząstki i jest bezpośrednio związany z flotowalnością materiału – im większa jest wartość θ_B tym lepsza flotowalność cząstek (Rong i in., 2019). Analizując wartość tego parametru możliwe staje się zrozumienie mechanizmu interakcji między cząstkami ciała stałego, a pęcherzykami.



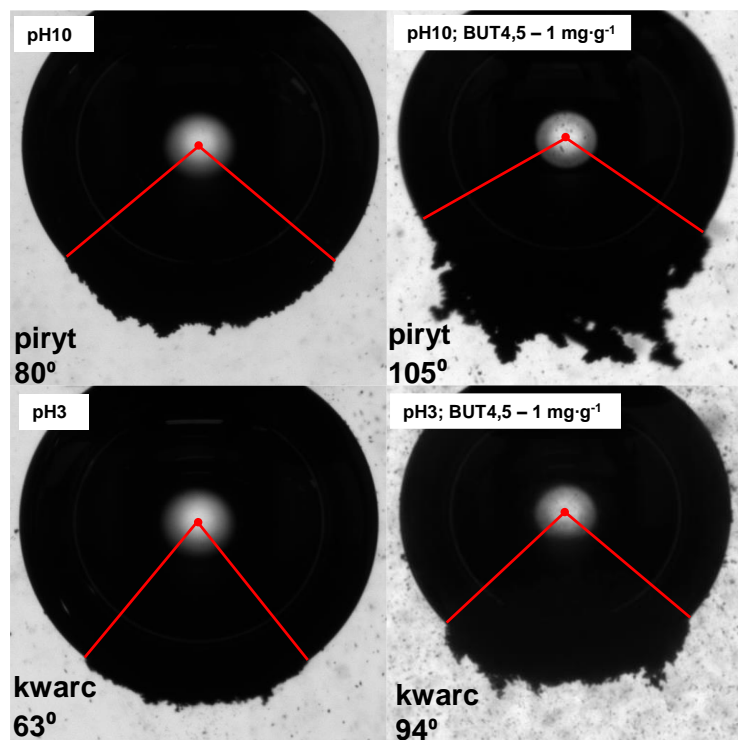
Rysunek 6.41. Kąt pokrycia pęcherzyka kwarcu w pH 3 (A) oraz pirytu w pH 10 (B) w zależności od stężenia ANC. Linia pozioma oznacza wartość kąta pokrycia pęcherzyka dla układu bez ANC.

Kąt pokrycia pęcherzyka przez kwarc badano w pH 3 (rysunek 6.41.A). Wartość θ_B dla próby kontrolnej wynosiła 63° i została ukazana linią poziomą. Ujawniają się istotne zależności między dawką a cechami strukturalnymi ANC. Dla materiałów serii ETY kąt pokrycia pęcherzyka utrzymuje się na stosunkowo małym poziomie, szczególnie przy małej dawce – widać, że wartości oscylują wokół kąta zmierzonego dla próby referencyjnej (63°), na przykład dla dawki $0,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ i stopnia podstawienia 1,5 $\theta_B = 62^\circ$, podczas gdy dla dawki $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ $\theta_B = 61^\circ$. W przypadku zastosowania materiałów o wyższym stopniu podstawienia, w szczególności dla stężenia ANC wynoszącego $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, wartość kąta pokrycia rośnie znacząco, osiągając poziom 88° dla stopnia podstawienia 3,0 oraz 105° dla 4,5. Sugeruje to, że im większa jest zawartość grup aminowych, tym większa zdolność cząstek mineralnych do przyczepienia do pęcherzyka, co prowadzi do wyraźnego wzrostu stopnia pokrycia pęcherzyka. W przypadku materiałów serii BUT kąt pokrycia osiąga wyraźnie większe wartości niż dla

materiałów ETY, szczególnie dla dawki 1 i 10 mg·g⁻¹. Na przykład dla nanostruktury BUT-1.5 w dawce 1 mg·g⁻¹ $\theta_B = 74^\circ$, podczas gdy w dawce 10 mg·g⁻¹ wartość tego kąta wzrasta do 79°. Nanostruktury serii BUT indukują lepszą adhezję kwarcu do pęcherzyków w porównaniu do ETY, co wskazuje na bardziej intensywne oddziaływania pomiędzy tymi bytami. W tym przypadku także obserwowany jest wzrost kąta pokrycia wraz ze zwiększającym się stopniem podstawienia aminą. Na przykład dla materiału BUT-3.0 zastosowanego w stężeniu 1 mg·g⁻¹ kąt wynosi 87°, a dla materiału BUT-4.5 o tym samym stężeniu kąt wynosi 92°. Wzrost stężenia do 10 mg·g⁻¹ nie prowadzi do pożądanego zwiększenia zdolności kwarcu do przyczepienia do pęcherzyka. Wynika to nie tyle ze zmniejszenia hydrofobowości cząstek, co ze zwiększenia wielkości agregatów kwarcu (im więcej dodanego nanomateriału tym większy rozmiar agregatów). Obecność większych agregatów zmniejsza szansę na skuteczne utworzenie optymalnego agregatu flotacyjnego. Z drugiej strony, istotą utworzenia kontaktu trójfazowego jest istnienie specyficznej równowagi oddziaływań (Hartmann i in., 2021) występujących między pęcherzykiem a cząstką.

Podobne zależności kąta pokrycia pęcherzyka obserwuje się w przypadku pirytu (rysunek 6.41.B). Dla nanostruktury ETY kąt pokrycia pęcherzyka przy mniejszej dawce (0,01 mg·g⁻¹) i stopniu podstawienia 1.5 wynosi 78°, a przy dawce 1 mg·g⁻¹ wzrasta do 83°, co sugeruje intensyfikację interakcji pirytu z zaadsorbowaną ANC z pęcherzykami. Przy dawce 10 mg·g⁻¹ θ_B zmniejsza się do poziomu 70°, co może wskazywać na mniejsze oddziaływanie nanostruktur przy wyższych stężeniach. Po zastosowaniu materiału ETY-3.0 o dawce 0.01 mg·g⁻¹ kąt wynosi 87°, a przy dawce 1 mg·g⁻¹ rośnie do 88°. Z kolei dla stopnia podstawienia 4.5 kąt przy dawce 1 mg·g⁻¹ wynosi aż 108°, co wskazuje na optymalne warunki modyfikacji powierzchni cząstek pirytu, jednak dla dawki 10 mg·g⁻¹ kąt pokrycia spada do 70°, co jest wynikiem zbyt dużej masy (rozmiaru) zagregowanych cząstek.

W przypadku materiałów serii BUT kąt pokrycia wynosi 81° i 83° dla stopnia podstawienia 1,5 i dawek odpowiednio 0,01 mg·g⁻¹ i 1 mg·g⁻¹. Dla dawki 10 mg·g⁻¹ wartość kąta wynosi 71°, co również wskazuje na spadek efektywności agregacji w badanym układzie dla wyższych stężeń modyfikatora. Dla materiału BUT-3.0 kąt wzrasta od 78° do 113° ze wzrostem dawki z 0,01 do 10 mg·g⁻¹.



Rysunek 6.42. Pęcherzyk powietrza pokryty cząstkami mineralnymi kwarcu oraz pirytu w układzie bez (strona lewa) i z (strona prawa) ANC.

Zatem dawka, w której uzyskano największe wartości θ_B wynosi $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ przy zastosowaniu materiału BUT-4.5. Na rysunku 6.42 przedstawiono kąt pokrycia pęcherzyka cząstkami kwarcu oraz pirytu. Jak widać po skontaktowaniu minerałów z nanostrukturami celulozy, w przypadku kwarcu, wartość θ_B wzrosła o 31° , zaś w przypadku pirytu o 33° .

Ostatecznie maksymalny kąt pokrycia był podobny dla obu materiałów i wynosił około 113° . W przypadku kwarcu największą zmianę w stosunku do cząstek niemodyfikowanych zaobserwowano w układzie z $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ nanostruktur BUT-4.5. Wartość kąta pokrycia wzrosła o około 51° . Jeśli tak samo rozważyć piryt, to największy wzrost kąta pokrycia (o 33°) odnotowano w układzie zawierającym $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ materiału BUT-3.0.

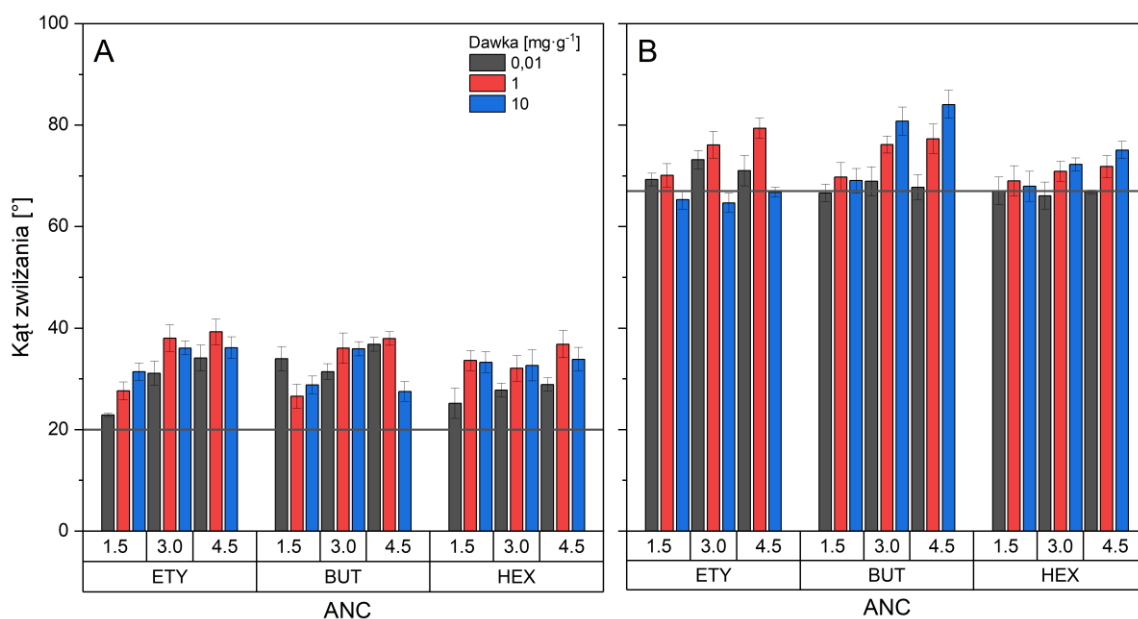
6.4.4 Kąt zwilżania

Zbadano także kąt zwilżania wodą cząstek mineralnych po ich skontaktowaniu z różnymi stężeniami ANC w odpowiednim pH. W tym celu wykorzystano pastylki otrzymane przez sprasowanie cząstek mineralnych. Jak można wywnioskować z rysunku 6.43, większy stopień modyfikacji powierzchni osiągnięto dla kwarcu, co sugeruje, że stopień adsorpcji ANC był wyższy niż w przypadku pirytu.

W przypadku kwarcu przebieg zmienności kąta zwilżania wodą jest podobny, jak w przypadku kąta pokrycia pęcherzyka. Wraz ze wzrostem stopnia podstawienia aminą rosła hydrofobowość, zaś największe wartości osiągnęto stosując $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ANC. Pomimo

niewielkich zmian można stwierdzić, że długość łańcucha alkilowego nie wpływała w tym przypadku znacząco na hydrofobowość powierzchni. Największy kąt zwilżania zarejestrowano w układzie z 1 mg·g⁻¹ materiału ETY-4.5 i wyniósł on 39°. Dla analogicznych układów, ale ze strukturą BUT-4.5 i HEX-4.5 wartości kąta zwilżania wynosiły odpowiednio 38° oraz 37°. Zatem różnica była niewielka. Średnia zmiana kąta zwilżania względem czystego kwarcu wynosiła około 38%.

W przypadku pirytu zaobserwować można, że modyfikacja kąta zwilżania była znacznie niższa niż w przypadku kwarcu i wyniosła średnio około 6%. Ogólnie, hydrofobowość wzrastała wraz z rosnącym stężeniem i stopniem podstawienia ANC w przypadku materiałów serii ETY oraz BUT. Wyjątkiem były nanostruktury serii ETY, dla których w najwyższym stężeniu zaobserwowano zjawisko odwrotne – doszło do spadku wartości kąta zwilżania wodą o około 2°. Dla materiałów serii HEX modyfikacja powierzchni była najslabsza. Największą wartość kąta zwilżania uzyskano, dla układu, w którym do modyfikacji powierzchni cząstek pirytu użyto 10 mg·g⁻¹ nanostruktury BUT-4.5 uzyskując 84°.



Rysunek 6.43. Kąt zwilżania pastylki kwarcu (A) oraz pirytu (B) wodą w zależności od stężenia ANC.

7. Podsumowanie i perspektywy

W ostatnich latach przemysł stoi przed wyzwaniem pogodzenia intensywnego rozwoju technologicznego z rosnącymi wymaganiami ochrony środowiska. W sektorze przetwórstwa minerałów wzrastające zapotrzebowanie na metale wymusza eksploatację coraz mniej zasobnych złóż, charakteryzujących się drobnym rozproszeniem użytecznych minerałów. Konsekwencją tego jest konieczność intensywniejszego mielenia rud, co prowadzi do powstawania stabilnych zawiesin wodnych zawierających bardzo drobne cząstki ciała stałego. Separacja takich cząstek staje się szczególnie trudna w procesie flotacji i jest wyzwaniem, na które wciąż nie odnaleziono rozwiązania pomimo, kilkunastu lat badań.

W odpowiedzi na te wyzwania rośnie zainteresowanie opracowywaniem zrównoważonych i przyjaznych środowisku alternatyw. Biopolimery, a zwłaszcza celuloza – najpowszechniejszy naturalny polimer na świecie – mogą stać się obiecującym substytutem konwencjonalnych odczynników chemicznych. Dzięki swojej biodegradowalności i możliwości modyfikacji strukturalnej, celuloza może być przetwarzana na nanostruktury o unikatowych właściwościach powierzchniowych. W niniejszej rozprawie poruszono problem modyfikacji granic fazowych w układzie gaz-ciecz-ciało stałe przez zastosowanie aminowanych nanostruktur celulozy o różnej hydrofobowości i stopniu podstawienia. Dokonano opisu ich roli w agregacji i flotacji drobnych cząstek kwarcu i pirytu. Udowodniono, że nanostruktury celulozowe, po odpowiedniej funkcjonalizacji, mogą efektywnie wspomagać agregację drobnych cząstek ciała stałego.

Pierwszym z postawionych celów badawczych było otrzymanie aminowanych nanostruktur celulozy (ANC) o kontrolowanych właściwościach powierzchniowych, takich jak hydrofobowość oraz stopień podstawienia aminą alifatyczną. Nanomateriały wytwarzano w dwuetapowej reakcji. Pierwszy z etapów polegał na regioselektywnym utlenieniu celulozy do celulozy 2,3-dialdehydowej (DAC). Drugi zaś na redukcji DAC do ANC przy udziale czynnika redukującego, 2-pikolino boranu.

Stosując statystyczne planowanie eksperymentu opracowano modele matematyczne reakcji otrzymywania DAC. Modele te w postaci wielomianów drugiego stopnia pozwoliły na przewidywanie stopnia utlenienia DAC (zawartości aldehydów – $[CHO]$) oraz wydajności reakcji (Y) bez konieczności czasochłonnej analizy fizykochemicznej. Uzyskane modele charakteryzowały się bardzo wysokim stopniem odwzorowania (współczynniki determinacji R^2 dla $[CHO]$ oraz Y wynosiły odpowiednio 0,96 oraz 0,97). Istotność statystyczną wszystkich uwzględnionych czynników potwierdzono przeprowadzając analizę wariancji. W wyniku

optymalizacji metodą powierzchni odpowiedzi odnaleziono wartości parametrów procesowych takich, jak temperatura, ilość utleniacza oraz czas prowadzenia reakcji umożliwiające uzyskanie DAC o żądanej $[CHO]$ w zakresie od 1,5 do 4,5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Pomimo, że wydajność reakcji malała wraz ze wzrostem zawartości $[CHO]$ (z 85% dla DAC o zawartości $[CHO]$ wynoszącej 1,5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ do 85% dla DAC o $[CHO]$ 4,5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), to ilość uzyskiwanego na tym etapie produktu była satysfakcjonującą, bowiem dzięki prowadzeniu reakcji w podwyższonej temperaturze skrócono znacznie czas jej trwania. Czas wynosił od 60 do 132 minut i był krótszy niż raportowano wcześniej w literaturze [3.4.1]. Następnie przeprowadzono redukcję aldehydów do odpowiedniej aminy (etylo-, n-butylo- lub n-heksyloaminy) otrzymując ANC. Wykorzystując uzyskany model matematyczny, możliwe stało się oszacowanie ilości reagentów potrzebnych do drugiego etapu syntezy na podstawie obliczeń, bez konieczności prowadzenia czasochłonnej analizy zawartości $[CHO]$ oraz określania masy substratu aminowania (DAC). Skuteczność przeprowadzonej reakcji funkcjonalizacji udowodniono poprzez analizę widm DRIFT oraz ^1H NMR. Zaproponowane i zastosowane podejście, nieopisane dotychczas w literaturze, dało możliwość opracowania metody pozwalającej na uzyskanie nanomateriałów o kącie zwilżania wodą w zakresie od około 50° do około 100° , z możliwością kontrolowania stopnia hydrofobowości co około $6,6^\circ$. Analizując wyniki badań swobodnej energii powierzchniowej ANC jej obniżenie przypisano zarówno wzrostowi hydrofobowości, jak i stopniowi podstawienia nanomateriałów aminą. Małe wartości swobodnej energii powierzchniowej, uzyskane szczególnie dla materiałów zawierających w swojej strukturze butylo- oraz heksyloaminę, predysponują wytworzone ANC do wybranych zastosowań, w których wymagana jest modyfikacja fizykochemii powierzchni.

Z analizy mechanizmu oddziaływań nanostruktur oraz cząstek mineralnych wyraźnie widać, że dominującą rolę odgrywają oddziaływania elektrostatyczne, o czym świadczą również zaobserwowane różnice w wartościach potencjału elektrokinetycznego. Krytycznym czynnikiem limitującym adsorpcję okazało się pH układu. Determinowało ono przede wszystkim ładunek na powierzchni nanostruktur i pozwalało na deprotonację aminy drugorzędowej obecnej w strukturze nanomateriałów. pH wpływało oczywiście również na ładunek powierzchniowy kwarcu i pirytu. W przypadku kwarcu, w neutralnym pH potencjał dzeta kwarcu osiągał duże wartości ujemne, podczas gdy ANC charakteryzowały się najbardziej dodatnim potencjałem dzeta. Taka konfiguracja ładunków sprzyjała silnym oddziaływaniom przyciągającym, a co za tym idzie efektywnej adsorpcji nanostruktur na powierzchni kwarcu. W pH kwasowym protonowanie ANC było co prawda silniejsze, ale potencjał elektrokinetyczny miał znacznie mniejszą wartość ujemną. Jednak takie warunki

również należy uznać za sprzyjające adsorpcji. W pH zasadowym oba składniki układu charakteryzowały się ujemnym potencjałem dzeta, zatem ujawniało się wówczas odpychanie elektrostatyczne w wyniku, którego adsorpcja była znacznie ograniczona. Jeśli chodzi o piryt to, w kwasowym pH posiadał on dodatni potencjał dzeta, podobnie jak ANC. W takiej konfiguracji ładunków w układzie, adsorpcja jest limitowana odpychaniem elektrostatycznym. Natomiast w zasadowym pH, małe wartości ujemnego potencjału dzeta zarówno pirytu, jak i wybranych nanomateriałów sprzyjały ich adsorpcji.

W przypadku kwarcu stopień podstawienia aminą koreluje z obserwowanym efektem destabilizacji. Wzrost zawartości grup aminowych wiąże się z większą liczą grup o ładunku dodatnim na powierzchni ANC. W układach z pirytem, rozważyć należy również, że im wyższy jest stopień podstawienia, tym na powierzchni celulozy znajduje się większa ilość hydrofobowych ogonów. Przyczynia się to do wzmacniania hydrofobowych oddziaływań przyciągających pomiędzy ANC oraz cząstkami minerału.

Badania napięcia powierzchniowego wykazały, że ANC w niskich stężeniach nie wpływa znacząco na modyfikację granicy faz ciec-z-gaz, co sugeruje, że nie mają one atrybutów klasycznych spieniaczy. Jednakże, w większych stężeniach, zwłaszcza przy zastosowaniu nanomateriałów o dłuższych łańcuchach alkilowych, zauważono zdolność ANC do obniżania napięcia powierzchniowego.

Testy flotacyjne wykazały, że ANC mogą pozytywnie wpływać na uzysk flotacyjny minerałów w określonych warunkach. Dla kwarcu najwyższe wartości uzysku flotacyjnego otrzymano w pH 3, stosując ANC o najwyższym stopniu podstawienia aminą w dawce 1 mg na gram minerału. Wartość uzysku wyniosła wówczas prawie 60%, podczas gdy dla samego kwarcu nie przekraczała ona około 15%. W przypadku pirytu optymalne warunki prowadzenia procesu odnaleziono w pH 10, przy zastosowaniu nanomateriałów o najwyższym stopniu podstawienia w ilości 10 mg na g minerału. Wówczas uzysk wynosił około 80% (w porównaniu do 10% dla samych drobnych cząstek).

Analiza kąta pokrycia pęcherzyka gazu przez cząstki mineralne potwierdziła przypuszczenia, że im wyższy jest stopień podstawienia tym większa zdolność cząstek do utworzenia agregatu z pęcherzykiem powietrza pod warunkiem zastosowania odpowiedniego stężenia modyfikatorów – nanostruktur. Najwyższe wartości tego parametru, sięgające około 113° uzyskano dla kwarcu modyfikowanego materiałem BUT-4.5 w ilości $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ oraz pirytu modyfikowanego BUT-4.5 w ilości $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

Badania kąta zwilżania wodą powierzchni minerałów kontaktowanych z ANC wykazały, że modyfikacja taka zwiększa hydrofobowość minerałów, szczególnie dla kwarcu, gdzie

adsorpcja była najefektywniejsza i największa. Wzrost wartości kąta zwilżania potwierdza skuteczność modyfikacji właściwości powierzchniowych minerałów.

Zatem stopień adsorpcji ANC na powierzchni minerałów jest silnie zależny od pH układu, stopnia podstawienia aminą ANC oraz co za tym idzie, ilości użytego do modyfikacji granic fazowych nanomateriału. Mimo, że nie ANC samodzielnie nie są w stanie pełnić funkcji klasycznych speniaczy, to jednak mogą znacząco wpływać na właściwości granic fazowych w procesie flotacji.

Wobec uzyskanych wyników sformułowane hipotezy potwierdzono w pełni. Pierwsza z nich brzmiała: (H1) aminowane nanostruktury celulozy zwiększają stopień usunięcia drobnych cząstek mineralnych z zawiesin, zaś druga (H2) aminowane nanostruktury celulozy mogą skutecznie modyfikować stan granic fazowych w układzie faz gaz – ciało stałe – ciecz, zwiększając efektywność flotacji drobnych cząstek ciała stałego.

Udowodniono, że wytworzone nanomateriały są zdolne do poprawy efektywności zarówno samego przyczepienia zagregowanych cząstek kwarcu oraz pirytu, a w szerszym kontekście do poprawy ogólnej efektywności procesu flotacji drobnych cząstek ciała stałego. Dzięki przeprowadzonym, systematycznym badaniom uzyskano nowy obraz wpływu ANC na właściwości granic fazowych, a także w części uporządkowano obecną, szczątkową wiedzę na temat przebiegu procesów w układach drobne cząstki ciała stałego – nanostruktury celulozy. Przyszłe kierunki badań mogły obejmować problematykę selektywnej separacji w przebadanych układach. Jak widać otrzymane nanomateriały charakteryzują się zdolnością do intensyfikacji procesu flotacji, zatem zasadne mogłyby okazać się próby odnalezienia synergicznych oddziaływań ze stosowanymi w praktyce przemysłowej odczynnikami w kierunku obniżenia zapotrzebowania na substancje o wątpliwym bądź negatywnym oddziaływaniu na środowisko i organizmy żywe.

8. Literatura

- Abarca, C., Ali, M. M., i Pelton, R. H. (2018). Choosing mineral flotation collectors from large nanoparticle libraries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 516, 423–430.
- Abarca, C., Yang, S., i Pelton, R. H. (2015). Towards high throughput screening of nanoparticle flotation collectors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 460, 97–104.
- Abdelmouleh, M., Boufi, S., Salah, A. Ben, Belgacem, M. N., i Gandini, A. (2002). Interaction of silane coupling agents with cellulose. *Langmuir*, 18(8), 3203–3208.
- Abushammala, H., Molecules, J. M.-, i 2019, undefined. (2019). A review of the surface modification of cellulose and nanocellulose using aliphatic and aromatic mono- and diisocyanates. *mdpi.com* H Abushammala, *J Mao Molecules*, 2019•*mdpi.com*, 24(15).
- Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., i Aplan, F. F. (1987). Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, III. Effect of xanthate chain length and branching. *International Journal of Mineral Processing*, 21(1–2), 141–156.
- Ackerman, P. K., Harris, G. H., Klimpel, R. R., i Aplan, F. F. (1999). Use of chelating agents as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite. *Minerals and Metallurgical Processing*, 16(1), 27–35.
- Agmo Hernández, V. (2023). An overview of surface forces and the DLVO theory. *ChemTexts*, 9(4), 1–16.
- Ahmadi, R., Khodadadi, D. A., Abdollahy, M., i Fan, M. (2014). Nano-microbubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles. *International Journal of Mining Science and Technology*, 24(4), 559–566.
- Ahmed Yassine, B., Bezbiz, M., Belachemi, L., Moreau, C., Garnier, C., Jonchere, C., Ben youcef, H., Cathala, B., i Kaddami, H. (2024). Preparation of superabsorbent composite(s) based on dialdehyde cellulose extracted from banana fiber waste. *Carbohydrate polymers*, 343.
- Ahnazarova, S. L., Kafarov, V. V., Kość, A., Przyłuski, J. S., i Różycki, C. (1982). *Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Ali, S. S. M., Heng, J. Y. Y., Nikolaev, A. A., i Waters, K. E. (2013). Introducing inverse gas chromatography as a method of determining the surface heterogeneity of minerals for flotation. *Powder Technology*, 249, 373–377.
- An, J. H., i Dultz, S. (2007). Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. *Applied Clay Science*, 36(4), 256–264.
- An, M., Liao, Y., Cao, Y., Zhao, Y., i Qiu, Y. (2019). Tetrahydrofurfuryl-functionalized polystyrene nanoparticles as collectors for low rank coal flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol. 55, iss. 2(2), 516–527.
- An, M., Liao, Y., Gui, X., Zhao, Y., He, Y., Liu, Z., i Lai, Q. (2020). An investigation of coal flotation using nanoparticles as a collector. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 40(10), 679–690.

- Arriaga, L. R., Drenckhan, W., Salonen, A., Rodrigues, J. A., Íñiguez-Palomares, R., Rio, E., i Langevin, D. (2012). On the long-term stability of foams stabilised by mixtures of nanoparticles and oppositely charged short chain surfactants. *Soft Matter*, 8(43), 11085–11097.
- Bagster, D. F., i McIlvenny, J. D. (1985). Studies in the selective flocculation of hematite from gangue using high molecular weight polymers. Part 1: Chemical factors. *International Journal of Mineral Processing*, 14(1), 1–20.
- Barnat-Hunek, D. (2016). *Swobodna energia powierzchniowa jako czynnik kształtujący skuteczność hydrofobizacji w ochronie konstrukcji budowlanych*. Politechnika Lubelska. Wydział Budownictwa i Architektury.
- Behl, S., i Moudgil, B. M. (1993). Control of Active Sites in Selective Flocculation: III. Mechanism of Site Blocking. *Journal of Colloid and Interface Science*, 161(2), 430–436.
- Bergström, L. (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70(1–3), 125–169.
- Bettotti, P., Scarpa, M., Bettotti, P., i Scarpa, M. (2022). Nanocellulose and Its Interface: On the Road to the Design of Emerging Materials. *Advanced Materials Interfaces*, 9(4), 2101593.
- Bolt, P. S., Goodwin, J. W., i Ottewill, R. H. (2005). Studies on the preparation and characterization of monodisperse polystyrene latices. VI. Preparation of zwitterionic latices. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21(22), 9911–9916.
- Box, G. E. P., i Behnken, D. W. (1960). Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. *Technometrics*, 2(4), 455–475.
- Carn, F., Colin, A., Pitois, O., Vignes-Adler, M., i Backov, R. (2009). Foam drainage in the presence of nanoparticle-surfactant mixtures. *Langmuir*, 25(14), 7847–7856.
- Chau, T. T. (2009). A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. *Minerals Engineering*, 22(3), 213–219.
- Chen, W., Karde, V., Cheng, T. N. H., Ramli, S. S., i Heng, J. Y. Y. (2021). Surface hydrophobicity: effect of alkyl chain length and network homogeneity. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 15(1), 90–98.
- Cheng, K., Wu, X., Tang, H., i Zeng, Y. (2022). The flotation of fine hematite by selective flocculation using sodium polyacrylate. *Minerals Engineering*, 176, 107273.
- Chibowski, E., i Hołysz, L. (1992). Influence of tetradecylamine chloride on the surface free-energy components and flotability of barite. *Journal of Materials Science*, 27(19), 5221–5228.
- Ciabach, J. (1990). Właściwości i zastosowanie eterów celulozy. *Ochrona Zabytków*, 4(171), 222–224.
- Dalei, G., Das, S., i Pradhan, M. (2022). Dialdehyde cellulose as a niche material for versatile applications: an overview. *Cellulose 2022 29:10*, 29(10), 5429–5461.
- Dang, X., Liu, P., Yang, M., Deng, H., Shan, Z., i Zhen, W. (2019). Production and characterization of dialdehyde cellulose through green and sustainable approach. *Cellulose*, 26(18), 9503–9515.

- DeffneriJohann. (2015). *Arbocel® BC 1000. Basic raw material Characteristics Chemical and physical properties.*
- Derjaguin, B., i Landau, L. (1941). Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 14, 633–662.
- Derjaguin, B. V., i Churaev, N. V. (1989). The current state of the theory of long-range surface forces. *Colloids and Surfaces*, 41(C), 223–237.
- Dhar, P., Thornhill, M., i Kota, H. R. (2019). Investigation of Copper Recovery from a New Copper Ore Deposit (Nussir) in Northern Norway: Dithiophosphates and Xanthate-Dithiophosphate Blend as Collectors. *Minerals 2019, Vol. 9, Page 146*, 9(3), 146.
- Drelich, J. W., i Marmur, A. (2018). Meaningful contact angles in flotation systems: critical analysis and recommendations. *Surface Innovations*, 6(1–2), 19–30.
- Drzymała, J. (2009). *Podstawy mineralurgii* (wydanie II zmienione). Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Duan, J., i Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102(SUPPL.), 475–502.
- Etchepare, R., Oliveira, H., Nicknig, M., Azevedo, A., i Rubio, J. (2017). Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation. *Minerals Engineering*, 112, 19–26.
- Fan, G., Wang, L., Cao, Y., i Li, C. (2020). Collecting Agent–Mineral Interactions in the Reverse Flotation of Iron Ore: A Brief Review. *Minerals 2020, Vol. 10, Page 681*, 10(8), 681.
- Farahat, M., Hirajima, T., i Sasaki, K. (2010). Adhesion of Ferroplasma acidiphilum onto pyrite calculated from the extended DLVO theory using the van Oss–Good–Chaudhury approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 349(2), 594–601.
- Farrokhpay, S., Filippova, I., Filippov, L., Picarra, A., Rulyov, N., i Fornasiero, D. (2020). Flotation of fine particles in the presence of combined microbubbles and conventional bubbles. *Minerals Engineering*, 155, 106439.
- Forbes, E., i Franks, G. (2013). Selective separation of hematite from quartz by flotation using a temperature responsive polymer. *Proceedings Iron Ore.*
- Fuerstenau, D. W., i Pradip. (2005). Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114–115, 9–26.
- Fuerstenau, M. C., Misra, M., i Palmer, B. R. (1990). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 2. *International Journal of Mineral Processing*, 29(1–2), 111–119.
- Fuerstenau, M., Jameson, G., i Yoon, R.-H. (2007). *Froth Flotation: A Century of Innovation.* Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Fulmer, G. R., Miller, A. J. M., Sherden, N. H., Gottlieb, H. E., Nudelman, A., Stoltz, B. M., Bercaw, J. E., i Goldberg, K. I. (2010). NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics*, 29(9), 2176–2179.

- Gardner, K. H., i Blackwell, J. (1974). The hydrogen bonding in native cellulose. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 343(1), 232–237.
- Ge, W., Li, H., Ren, Y., Zhao, F., i Song, S. (2015). Flocculation of Pyrite Fines in Aqueous Suspensions with Corn Starch to Eliminate Mechanical Entrainment in Flotation. *Minerals 2015, Vol. 5, Pages 654-664*, 5(4), 654–664.
- Gomez-Flores, A., Solongo, S. K., Heyes, G. W., Ilyas, S., i Kim, H. (2020). Bubble–particle interactions with hydrodynamics, XDLVO theory, and surface roughness for flotation in an agitated tank using CFD simulations. *Minerals Engineering*, 152, 106368.
- Górski, K., Czerwonka, D., Longwic, R., i Hernik, A. (2017). Badanie stabilności mieszaniny eteru dietylowego i oleju rzepakowego. *Autobusy: technika, eksploatacja, systemy transportowe, R. 18, nr 12*.
- Gregory, J. (2013). Flocculation Fundamentals. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*, 459–491.
- Grenda, K., Arnold, J., Gamelas, J. A. F., Cayre, O. J., i Rasteiro, M. G. (2020a). Flocculation of silica nanoparticles by natural, wood-based polyelectrolytes. *Separation and Purification Technology*, 231, 115888.
- Grenda, K., Arnold, J., Gamelas, J. A. F., Cayre, O. J., i Rasteiro, M. G. (2020b). Flocculation of silica nanoparticles by natural, wood-based polyelectrolytes. *Separation and Purification Technology*, 231, 115888.
- Gu, G. H., Wang, H., Suo, J., Qiu, G. Z., i Hao, Y. (2008). Interfacial interaction of bio-leaching of pyrite mineral. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 15(1), 49–53.
- Hajati, A., Shafaei, S. Z., Noaparast, M., Farrokhpay, S., i Aslani, S. (2016). Novel application of talc nanoparticles as collector in flotation. *RSC Advances*, 6(100), 98096–98103.
- Hajati, A., Shafaei, Z., Noaparast, M., Farrokhpay, S., i Aslani, S. (2019). Investigating the effects of particle size and dosage of talc nanoparticles as a novel solid collector in quartz flotation. *International Journal of Mining and Geo-Engineering*, 53(1), 1–6.
- Hartmann, R. (2018). *Flotation using cellulose-based chemicals* (T. C670). University of Oulu.
- Hartmann, R., Beaumont, M., Pasquie, E., Rosenau, T., i Serna-Guerrero, R. (2022). N-Alkylated Chitin Nanocrystals as a Collector in Malachite Flotation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 10(32), 10570–10578.
- Hartmann, R., Kinnunen, P., i Illikainen, M. (2018). Cellulose-mineral interactions based on the DLVO theory and their correlation with flotability. *Minerals Engineering*, 122, 44–52.
- Hartmann, R., Rinne, T., i Serna-Guerrero, R. (2021). On the Colloidal Behavior of Cellulose Nanocrystals as a Hydrophobization Reagent for Mineral Particles. *Langmuir*, 37(7), 2322–2333.
- Hartmann, R., Rudolph, M., Ämmälä, A., i Illikainen, M. (2017). The action of cellulose-based and conventional flotation reagents under dry and wet conditions correlating inverse gas chromatography to microflotation studies. *Minerals Engineering*, 114, 17–25.

- Hartmann, R., i Serna-Guerrero, R. (2020). A Study on the Electric Surface Potential and Hydrophobicity of Quartz Particles in the Presence of Hexyl Amine Cellulose Nanocrystals and Their Correlation to Flotation. *Frontiers in Materials*, 7, 515896.
- Hartmann, R., Sirviö, J. A., Sliz, R., Laitinen, O., Liimatainen, H., Ämmälä, A., Fabritius, T., i Illikainen, M. (2016). Interactions between aminated cellulose nanocrystals and quartz: Adsorption and wettability studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489, 207–215.
- Hassanzadeh, A., Safari, M., i Hoang, D. H. (2021). *Fine, coarse and fine-coarse particle flotation in mineral processing with a particular focus on the technological assessments*. 9383.
- Hassanzadeh, A., Safari, M., Hoang, D. H., Khoshdast, H., Albijanic, B., i Kowalczyk, P. B. (2022). Technological assessments on recent developments in fine and coarse particle flotation systems. *Minerals Engineering*, 180, 107509.
- He, H., Hou, X., Ma, B., Zhuang, L., Li, C., He, S., i Chen, S. (2016). The oxidation of viscose fiber optimized by response surface methodology and its further amination with PEI for CO₂ adsorption. *Cellulose*, 23(4), 2539–2548.
- Heinze, T. (2015). Cellulose: Structure and Properties. *Advances in Polymer Science*, 271, 1–52.
- Herrick, F. W., Casebier, R. L., Hamilton, J. K., i Sandberg, K. R. (1983). Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.; (United States)*, 37.
- Hogg, R. (2013). Bridging Flocculation by Polymers. *KONA Powder and Particle Journal*, 30, 3–14.
- Hogg, R., Healy, T. W., i Fuerstenau, D. W. (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society*, 62(0), 1638–1651.
- Hu, Y., Yang, Q., Kou, J., Sun, C., i Li, H. (2020). Aggregation mechanism of colloidal kaolinite in aqueous solutions with electrolyte and surfactants. *PLOS ONE*, 15(9), 1–12.
- Hutten, I. M. (2016). Raw Materials for Nonwoven Filter Media. *Handbook of Nonwoven Filter Media*, 158–275.
- Ignatkina, V. A., Bocharov, V. A., Aksenova, D. D., i Kayumov, A. A. (2017). Zeta potential of the surface of ultrafine sulfides and floatability of minerals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 58(2), 95–100.
- International Organization for Standardization. (2023a). *ISO 80004-1:2023 - Nanotechnologies – Vocabulary — Part 1: Core vocabulary*. <https://www.iso.org/standard/79525.html>
- International Organization for Standardization. (2023b). *Nanotechnologies-Vocabulary for cellulose nanomaterial*.
- Ioelovich, M. (2021). Adjustment of Hydrophobic Properties of Cellulose Materials. *Polymers 2021, Vol. 13, Page 1241, 13(8)*, 1241.
- Isogai, A., i Usuda, M. (1990). CRYSTALLINITY INDEXES OF CELLULOSIC MATERIALS. *Sen'i Gakkaishi*, 46(8), 324–329.

- Israelachvili, J. N. (2010). Intermolecular and Surface Forces, Third Edition. *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*, 1–674.
- Jaffar, S. S., Saallah, S., Misson, M., Siddiquee, S., Roslan, J., Saalah, S., i Lenggoro, W. (2022). Recent Development and Environmental Applications of Nanocellulose-Based Membranes. *Membranes 2022, Vol. 12, Page 287, 12(3)*, 287.
- Janczuk, B., i Zdziennicka, A. (1994). A study on the components of surface free energy of quartz from contact angle measurements. *Journal of Materials Science*, 29(13), 3559–3564.
- Jańczuk, B., i Białłopiotrowicz, T. (1989). Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 127(1), 189–204.
- Jańczuk, B., i Zdziennicka, A. (2020). Comparison of components and parameters of some sulfide minerals surface tension with regards to stability of mineral-air bubble system. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(6), 22–31.
- Karakashev, S. I., Grozev, N. A., Ozdemir, O., Guven, O., Ata, S., Bournival, G., Batjargal, K., Boylu, F., Hristova, S., i Çelik, M. S. (2022). Physical restrictions of the flotation of fine particles and ways to overcome them. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58(5).
- Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., i Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*, 132, 368–393.
- Kemppainen, K., Suopajarvi, T., Laitinen, O., Ämmälä, A., Liimatainen, H., i Illikainen, M. (2016). Flocculation of fine hematite and quartz suspensions with anionic cellulose nanofibers. *Chemical Engineering Science*, 148, 256–266.
- Konopacka, Ż. (2005). *Flotacja mechaniczna*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Koshani, R., Eiyegbenin, J. E., Wang, Y., i van de Ven, T. G. M. (2022). Synthesis and characterization of hairy aminated nanocrystalline cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 607, 134–144.
- Koshani, R., Tavakolian, M., i Van De Ven, T. G. M. (2020). Cellulose-based dispersants and flocculants. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(46), 10502–10526.
- Kowalczyk, P. B., Zawala, J., Kosior, D., Drzymala, J., i Malysa, K. (2016). Three-Phase Contact Formation and Flotation of Highly Hydrophobic Polytetrafluoroethylene in the Presence of Increased Dose of Frothers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(3), 839–843.
- Krivoshapkina, E. F., Mikhaylov, V. I., Perovskiy, I. A., Torlopov, M. A., Ryabkov, Y. I., i Krivoshapkin, P. V. (2019). The effect of cellulose nanocrystals and pH value on the flotation process for extraction of minerals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 92(2), 319–326.

- Krozel, J. W., i Saville, D. A. (1992). Electrostatic interactions between two spheres: Solutions of the debye-hückel equation with a charge regulation boundary condition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 150(2), 365–373.
- Kruszelnicki, M. (2023). *Wpływ właściwości powierzchniowych ciała stałego na stabilność układów trójfazowych w procesie flotacji*. Rozprawa doktorska, Politechnika Wrocławska.
- Kumar, D., Jain, V., i Rai, B. (2018). Can carboxymethyl cellulose be used as a selective flocculant for beneficiating alumina-rich iron ore slimes? A density functional theory and experimental study. *Minerals Engineering*, 121, 47–54.
- Kwok, D. Y., Lam, C. N. C., Li, A., Leung, A., Wu, R., Mok, E., i Neumann, A. W. (1998). Measuring and interpreting contact angles: a complex issue. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142(2–3), 219–235.
- Laitinen, O., Hartmann, R., Sirviö, J. A., Liimatainen, H., Rudolph, M., Ämmälä, A., i Illikainen, M. (2016). Alkyl aminated nanocelluloses in selective flotation of aluminium oxide and quartz. *Chemical Engineering Science*, 144, 260–266.
- Laitinen, O., Kemppainen, K., Ämmälä, A., Antti Sirviö, J., Liimatainen, H., i Niinimäki, J. (2014). Use of chemically modified nanocelluloses in flotation of hematite and quartz. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(52), 20092–20098.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., i Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735–764.
- Lee, C. S., Robinson, J., i Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508.
- Legawiec, K. J., Kruszelnicki, M., Bastrzyk, A., i Polowczyk, I. (2021). Rhamnolipids as Effective Green Agents in the Destabilisation of Dolomite Suspension. *International Journal of Molecular Sciences* 2021, Vol. 22, Page 10591, 22(19), 10591.
- Legawiec, K. J., Kruszelnicki, M., Zawadzka, M., Basařová, P., Zawala, J., i Polowczyk, I. (2023). Towards green flotation: Investigating the effect of rhamnolipid biosurfactant on single bubble adhesion dynamics. *Journal of Molecular Liquids*, 388, 122759.
- Legawiec, K. J., i Polowczyk, I. (2020a). Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation reagents. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(6), 280–289.
- Legawiec, K. J., i Polowczyk, I. (2020b). Synergic Nanoparticles-Cationic Surfactant Interactions for Controlling Foam Systems. *Practical Aspects of Chemical Engineering: Selected Contributions from PAIC 2019*, 216–222.
- Leong, Y. K., i Ong, B. C. (2015). Polyelectrolyte-mediated interparticle forces in aqueous suspensions: Molecular structure and surface forces relationship. *Chemical Engineering Research and Design*, 101, 44–55.
- Li, Q., Li, S., Yu, Y., Yu, X., Qiu, K., Xu, M., Lu, S., i Lin, J. (2024). Synergistic enhancement of foam stability by nanocellulose and hydrocarbon surfactants. *Chemical Engineering Science*, 299, 120418.

- Lidström, L. (1968). *Surface and Bond-forming Properties of Quartz and Silicate Minerals and Their Application in Mineral Processing Techniques* (Rozprawa doktorska). Acta polytechnica Scandinavica.
- Liimatainen, H., Sirviö, J., Sundman, O., Visanko, M., Hormi, O., i Niinimäki, J. (2011). Flocculation performance of a cationic biopolymer derived from a cellulosic source in mild aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102(20), 9626–9632.
- Lippert, J. L., Robertson, J. A., Havens, J. R., i Tan, J. S. (1985). Structural Studies of Poly(N-vinylimidazole) Complexes by Infrared and Raman Spectroscopy. *Macromolecules*, 18(1), 63–67.
- Lopéz, R., Jordão, H., Hartmann, R., Ämmälä, A., i Carvalho, M. T. (2019). Study of butylamine nanocrystal cellulose in the flotation of complex sulphide ores. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 579, 123655.
- López-Valdivieso, A., Sánchez-López, A. A., Padilla-Ortega, E., Robledo-Cabrera, A., Galvez, E., i Cisternas, L. (2018). Pyrite depression by dextrin in flotation with xanthates. Adsorption and floatability studies. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(4), 1159–1171.
- Lu, Y., Tong, X., Xie, X., Yang, B., i Hua, Z. (2019). Effect of particle size on the oxidation and flotation behavior of galena particles. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55(1), 208–216.
- Lucia, A., van Herwijnen, H. W. G., Oberlerchner, J. T., Rosenau, T., i Beaumont, M. (2019). Resource-Saving Production of Dialdehyde Cellulose: Optimization of the Process at High Pulp Consistency. *ChemSusChem*, 12(20), 4679–4684.
- Ludovici, F., Hartmann, R., i Liimatainen, H. (2023). Aqueous bifunctionalization of cellulose nanocrystals through amino and alkyl silylation: functionalization, characterization, and performance of nanocrystals in quartz microflotation. *Cellulose*, 30(2), 775–787.
- Ludovici, F., Hartmann, R., Rudolph, M., i Liimatainen, H. (2023). Thiol-Silylated Cellulose Nanocrystals as Selective Biodepressants in Froth Flotation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 11(45), 16176–16184.
- Luner, P. E., i Oh, E. (2001). Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 181(1–3), 31–48.
- Madivoli, E. S., Kareru, P. G., Gachanja, A. N., Mugo, S. M., i Makhanu, D. S. (2019). Synthesis and characterization of dialdehyde cellulose nanofibers from *O. sativa* husks. *SN Applied Sciences*, 1(7), 1–7.
- Maekawa, E., i Koshijima, T. (1991). Preparation and structural consideration of nitrogen-containing derivatives obtained from dialdehyde celluloses. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(1), 169–178.
- Mallampati, S. R., Heo, J. H., i Park, M. H. (2016). Hybrid selective surface hydrophilization and froth flotation separation of hazardous chlorinated plastics from E-waste with novel nanoscale metallic calcium composite. *Journal of Hazardous Materials*, 306, 13–23.
- Marc Douillard, J., i Salles, F. (2004). Phenomenology of Water Adsorption at Clay Surfaces. *Interface Science and Technology*, 1(C), 118–152.

- Metin, C. O., Baran, J. R., i Nguyen, Q. P. (2012). Adsorption of surface functionalized silica nanoparticles onto mineral surfaces and decane/water interface. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(11), 1246.
- Miettinen, T., Ralston, J., i Fornasiero, D. (2010). The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, 23(5), 420–437.
- Mohammadi-Jam, S., i Waters, K. E. (2016). Inverse gas chromatography analysis of minerals: Pyrite wettability. *Minerals Engineering*, 96–97, 130–134.
- Mohtashami, R., i Shang, J. Q. (2019). Electroflotation for Treatment of Industrial Wastewaters: A Focused Review. *Environmental Processes*, 6(2), 325–353.
- Nagaraj, D. R., i Farinato, R. S. (2016). Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges. *Minerals Engineering*, 96–97, 2–14.
- Nakatani, H., Iwakura, K., Miyazaki, K., Okazaki, N., i Terano, M. (2011). Effect of chemical structure of silane coupling agent on interface adhesion properties of syndiotactic polypropylene/cellulose composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), 1732–1741.
- Nasirimoghaddam, S., Mohebbi, A., Karimi, M., i Reza Yarahmadi, M. (2020). Assessment of pH-responsive nanoparticles performance on laboratory column flotation cell applying a real ore feed. *International Journal of Mining Science and Technology*, 30(2), 197–205.
- Ng, W. S., Cooper, L., Connal, L. A., Forbes, E., Jameson, G. J., i Franks, G. V. (2018). Tuneable collector/depressant behaviour of xanthate-functional temperature-responsive polymers in the flotation of copper sulfide: Effect of shear and temperature. *Minerals Engineering*, 117, 91–99.
- Ng, W. S., Sonsie, R., Forbes, E., i Franks, G. V. (2015). Flocculation/flotation of hematite fines with anionic temperature-responsive polymer acting as a selective flocculant and collector. *Minerals Engineering*, 77, 64–71.
- Nguyen, A., i Schulze, H. J. (2003). Colloidal Science of Flotation. *Colloidal Science of Flotation*.
- Nguyen, A. V. (2013). Froth Flotation. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*.
- Nogueira, F., Rodrigues, K., Pereira, C., Silva, A. C., Silva, E. M. S., Azizi, A., i Hassanzadeh, A. (2023). Quartz Fine Particle Processing: Hydrophobic Aggregation by Shear Flocculation. *Minerals 2023, Vol. 13, Page 1208*, 13(9), 1208.
- Nowicki, W., i Nowicka, G. (2001). Wpływ polimerów na właściwości układów dyspersyjnych zawierających nanocząstki. *Wiadomości Chemiczne, [Z]* 55, 5-6, 547--565.
- Nuorivaara, T., i Serna-Guerrero, R. (2020). Amphiphilic cellulose and surfactant mixtures as green frothers in mineral flotation. 2. Flotation of chalcopyrite and Cu-containing tailings. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 603, 125298.
- Pang, Z., Li, N., Dong, C., Ji, H., Liao, Y., Yang, G., i Pan, X. (2024). Insights into the dissolution of cellulose in lithium bromide solution. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 7, 100522.

- Park, S., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., i Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, 3(1), 1–10.
- Patnaik, N., Menon, A., Gupta, T., i Joshi, V. (2020). Dynamics of bubble-particle interaction in different flotation processes and applications - a review of recent studies. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 56(6), 206–224.
- Pazdrowski, W., Borysiak, S., Nawrot, M., i Szymański, M. (2010). Stopień krystaliczności celulozy jako wskaźnik dojrzałości tkanki drzewnej. *Sylwan*, 12(154), 818–827.
- Prakash, R., Majumder, S. K., i Singh, A. (2018). Flotation technique: Its mechanisms and design parameters. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 127, 249–270.
- Pryor, E. J. (1965). Principles of Froth Flotation. *Mineral Processing*, 457–519. https://doi.org/10.1007/978-94-010-2941-4_17
- Rabek, J. F. (1935-), i Wydawnictwo Naukowe PWN. (2023). *Biopolimery. 1, Od podstaw do zastosowań*.
- Raju, G. B., Subrahmanyam, T. V., Sun, Z., i Forsling, W. (1991). Shear-flocculation of quartz. *International Journal of Mineral Processing*, 32(3–4), 283–294.
- Ralston, J., i Dukhin, S. S. (1999). The interaction between particles and bubbles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1–2), 3–14.
- Ran, J. cheng, Qiu, X. yang, Hu, Z., Liu, Q. jun, Song, B. xu, i Yao, Y. qing. (2019). Effects of particle size on flotation performance in the separation of copper, gold and lead. *Powder Technology*, 344, 654–664.
- Reis, A. S., Reis Filho, A. M., Demuner, L. R., i Barrozo, M. A. S. (2019). Effect of bubble size on the performance flotation of fine particles of a low-grade Brazilian apatite ore. *Powder Technology*, 356, 884–891.
- Ren, L., Zeng, W., Nguyen, A. V., i Ma, X. (2019). Effects of bubble size, velocity, and particle agglomeration on the electro-flotation kinetics of fine cassiterite. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 14(4), e2333.
- Röder, T., Morgenstern, B., Schelosky, N., i Glatter, O. (2001). Solutions of cellulose in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods. *Polymer*, 42(16), 6765–6773.
- Rong, G., Xia, Y., Zhang, Y., Guo, F., Wang, D., Zhang, R., Xing, Y., i Gui, X. (2019). Effect of Comminution Methods on Low-Rank Coal Bubble–Particle Attachment/Detachment: Implications for Flotation. *Minerals 2019, Vol. 9, Page 452*, 9(7), 452.
- Ruhaak, L. R., Steenvoorden, E., Koeleman, C. A. M., Deelder, A. M., i Wuhrer, M. (2010). 2-Picoline-borane: A non-toxic reducing agent for oligosaccharide labeling by reductive amination. *PROTEOMICS*, 10(12), 2330–2336.
- Rulyov, N. N. (2001). Turbulent microflotation: theory and experiment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 192(1–3), 73–91.
- Rulyov, N. N. (2008). Turbulent microflotation of ultrafine minerals. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117(1), 32–37.

- Sacui, I. A., Nieuwendaal, R. C., Burnett, D. J., Stranick, S. J., Jorfi, M., Weder, C., Foster, E. J., Olsson, R. T., i Gilman, J. W. (2014). Comparison of the properties of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils isolated from bacteria, tunicate, and wood processed using acid, enzymatic, mechanical, and oxidative methods. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(9), 6127–6138.
- Sajjadi, S. (2007). Nanoparticle formation by monomer-starved semibatch emulsion polymerization. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(3), 1018–1024.
- Sato, S., Sakamoto, T., Miyazawa, E., i Kikugawa, Y. (2004). One-pot reductive amination of aldehydes and ketones with α -picoline-borane in methanol, in water, and in neat conditions. *Tetrahedron*, 60(36), 7899–7906.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., i Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10), 786–794.
- Simon, J., Fliri, L., Drexler, F., Bacher, M., Sapkota, J., Ristolainen, M., Hummel, M., Potthast, A., i Rosenau, T. (2023). Debugging periodate oxidation of cellulose: Why following the common protocol of quenching excess periodate with glycol is a bad idea. *Carbohydrate Polymers*, 310, 120691.
- Simon, J., Fliri, L., Sapkota, J., Ristolainen, M., A. Miller, S., Hummel, M., Rosenau, T., i Potthast, A. (2022). Reductive Amination of Dialdehyde Cellulose: Access to Renewable Thermoplastics. *Biomacromolecules*, 24(1), 166–177.
- Simon, J., Fliri, L., Sapkota, J., Ristolainen, M., Miller, S. A., Hummel, M., Rosenau, T., i Potthast, A. (2023). Reductive Amination of Dialdehyde Cellulose: Access to Renewable Thermoplastics. *Biomacromolecules*, 24(1), 166–177.
- Siró, I., i Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17, 459–494.
- Sirviö, J. A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., i Hormi, O. (2013). Sustainable packaging materials based on wood cellulose. *RSC Advances*, 3(37), 16590–16596.
- Sirviö, J. A., Visanko, M., Laitinen, O., Ämmälä, A., i Liimatainen, H. (2016). Amino-modified cellulose nanocrystals with adjustable hydrophobicity from combined regioselective oxidation and reductive amination. *Carbohydrate Polymers*, 136, 581–587.
- Sirviö, J., Honka, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., i Hormi, O. (2011). Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 266–270.
- Sirvio, J., Hyvakko, U., Liimatainen, H., Niinimaki, J., i Hormi, O. (2011). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. *Carbohydrate Polymers*, 83(3), 1293–1297.
- Sirviö, J., Liimatainen, H., Niinimäki, J., i Hormi, O. (2011). Dialdehyde cellulose microfibers generated from wood pulp by milling-induced periodate oxidation. *Carbohydrate Polymers*, 86(1), 260–265.
- Sivamohan, R. (1990). The problem of recovering very fine particles in mineral processing — A review. *International Journal of Mineral Processing*, 28(3–4), 247–288.

- Sokolovic, J., i Miskovic, S. (2018). The effect of particle size on coal flotation kinetics: A review. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(4), 1172–1190.
- Solhi, L., Guccini, V., Heise, K., Solala, I., Niinivaara, E., Xu, W., Mihhels, K., Kröger, M., Meng, Z., Wohllert, J., Tao, H., Cranston, E. D., i Kontturi, E. (2023). Understanding Nanocellulose-Water Interactions: Turning a Detriment into an Asset. *Chemical Reviews*, 123(5), 1925–2015.
- Sonntag, H. (1982). *Koloidy* (Wydanie I). Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Soto, H., i Barbery, G. (1988). Separation of fine particles by floc flotation. *Production and Processing of Fine Particles*, 297–308.
- Sperling, R. A., i Parak, W. J. (2010). Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 368(1915), 1333–1383.
- Sultana, N., Edlund, U., Guria, C., i Westman, G. (2024). Kinetics of Periodate-Mediated Oxidation of Cellulose. *Polymers 2024, Vol. 16, Page 381*, 16(3), 381.
- Sun, B., Hou, Q., Liu, Z., i Ni, Y. (2015). Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive. *Cellulose*, 22(2), 1135–1146.
- Sun, X., i Jiang, F. (2024). Periodate oxidation-mediated nanocelluloses: Preparation, functionalization, structural design, and applications. *Carbohydrate Polymers*, 341, 122305.
- Suopajärvi, T. (2015). *Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications: T. C 526*. ACTA UNIVERSITATIS OULUENSIS.
- Suopajärvi, T., Liimatainen, H., Karjalainen, M., Upola, H., i Niinimäki, J. (2015). Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses. *Journal of Water Process Engineering*, 5, 136–142.
- Tao, H., Xu, W., i Kontturi, E. (2024). Groups transformation and small molecules grafting on nanocellulose. *Surface Modifications of Nanocellulose*, 59–104.
- Taşdemir, T., i Taşdemir, A. (2023). Optimization of floc-flotation process in the removal of suspended particles from wastewater in a Jameson cell using central composite design. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103552.
- Tavakolian, M., Mahdi Jafari, S., i M van de Ven, T. G. (2020). A Review on Surface-Functionalized Cellulosic Nanostructures as Biocompatible Antibacterial Materials Live Dead. *Nano-Micro Letters*, 12, 3.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2011). *Roadmap for the Development of International Standards for Nanocellulose*.
- Thoorens, G., Krier, F., Leclercq, B., Carlin, B., i Evrard, B. (2014). Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment—A review. *International Journal of Pharmaceutics*, 473(1–2), 64–72.
- Torlopov, M. A., Mikhaylov, V. I., Udoratina, E. V., Aleshina, L. A., Prusskii, A. I., Tsvetkov, N. V., i Krivoschepkin, P. V. (2018). Cellulose nanocrystals with different length-to-diameter ratios extracted from various plants using novel system acetic acid/phosphotungstic acid/octanol-1. *Cellulose*, 25(2), 1031–1046.

- Tortorella, S., Vetri Buratti, V., Maturi, M., Sambri, L., Comes Franchini, M., Locatelli, E., (2020). Surface-modified nanocellulose for application in biomedical engineering and nanomedicine: A review. *International journal of nanomedicine*, 15, 9909–9937.
- Toshikj, E., Tarbuk, A., Grgić, K., Mangovska, B., i Jordanov, I. (2019). Influence of different oxidizing systems on cellulose oxidation level: introduced groups versus degradation model. *Cellulose*, 26(2), 777–794.
- Trahar, W. J., i Warren, L. J. (1976). The flotability of very fine particles — A review. *International Journal of Mineral Processing*, 3(2), 103–131.
- Tripathy, T., i De, B. (2006). *Flocculation : A New Way to Treat the Waste Water*.
- Vajihinejad, V., Gumfekar, S. P., Bazoubandi, B., Najafabadi, Z. R., Soares, J. B. P., (2019). Water Soluble Polymer Flocculants: Synthesis, Characterization, and Performance Assessment. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(2), 1800526.
- Valle-Delgado, J. J., Molina-Bolívar, J. A., Galisteo-González, F., i Gálvez-Ruiz, M. J. (2003). Study of colloidal stability of an amphoteric latex. *Colloid and Polymer Science*, 281(8), 708–715.
- van Oss, C. J. (1993). Acid—base interfacial interactions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 78(C), 1–49.
- Van Oss, C. J. (2003). Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions. *Journal of molecular recognition : JMR*, 16(4), 177–190.
- van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., i Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz—van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*, 88(6), 927–941.
- Van Oss, C. J., Giese, R. F., Li, Z., Murphy, K., Norris, J., Chaudhury, M. K., i GOOD, R. J. (1992). Determination of contact angles and pore sizes of porous media by column and thin layer wicking. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(4), 413–428.
- Van Oss, C. J., Giese, R. F., i Wu, W. (1997). On the Predominant Electron-Donicity of Polar Solid Surfaces. *The Journal of Adhesion*, 63(1–3), 71–88.
- Van Oss, C. J., Good, R. J., i Chaudhury, M. K. (1986). The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2), 378–390.
- van Oss, C. J., Good, R. J., i Chaudhury, M. K. (1988). Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, 4(4), 884–891.
- Varma, A. J., i Kulkarni, M. P. (2002). Oxidation of cellulose under controlled conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 77(1), 25–27.
- Verwey, E. J. W., i Overbeek, J. T. G. (1946). Long distance forces acting between colloidal particles. *Transactions of the Faraday Society*, 42(0), B117–B123.
- Vilinska, A., i Rao, K. H. (2021). Surface Thermodynamics and Extended DLVO Theory of Acidithiobacillus ferrooxidans Cells Adhesion on Pyrite and Chalcopyrite. *AACE Clinical Case Reports*, 7(1), 1.

- Visanko, M., Liimatainen, H., Sirviö, J. A., Heiskanen, J. P., Niinimäki, J., i Hormi, O. (2014). Amphiphilic cellulose nanocrystals from acid-free oxidative treatment: Physicochemical characteristics and use as an oil-water stabilizer. *Biomacromolecules*, *15*(7), 2769–2775.
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., i Shamma, N. K. (Red.). (2005). *Physicochemical Treatment Processes*.
- Wang, Y., Peng, Y., Nicholson, T., i Lauten, R. A. (2015). The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation. *Applied Clay Science*, *114*, 48–52. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2015.05.008>
- Wang, Y., Wang, X., Xie, Y., i Zhang, K. (2018). Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose* *2018* *25*:7, 25(7), 3703–3731.
- Wąchała, R., Ramięga, T., Pyć, R., i Antczak, T. (2011). Otrzymywanie włókien nanocelulozy. *Biotechnology and Food Science*, *75*(2), 87–100.
- Wightman, E. M., Grano, S. R., i Ralston, J. (2000). Selectivity in the polymer assisted separation of galena from quartz by flotation. *Minerals Engineering*, *13*(8–9), 843–856.
- Wiśniewska, M. (2010). Influences of polyacrylic acid adsorption and temperature on the alumina suspension stability. *Powder Technology*, *198*(2), 258–266.
- Wojciechowski, Ł. (2011). Wykorzystanie pracy adhezji i składowych swobodnej energii powierzchniowej do tribologicznej analizy stanu warstwy wierzchniej. *KWARTALNIK TRIBOLOGIA*, *240*(6), 269–282.
- Wojnarowicz, J., i Opalińska, A. (2016). *Świat nanocząstek* (K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, i W. Łojkowski, Red.). WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN.
- Xing, X., Han, Y., Jiang, Q., Sun, Y., Wang, X., Qu, G., Sun, G., i Li, Y. (2021). Immobilization of laccases onto cellulose nanocrystals derived from waste newspaper: relationship between immobilized laccase activity and dialdehyde content. *Cellulose*, *28*(8), 4793–4805.
- Xu, Q., Nakajima, M., Ichikawa, S., Nakamura, N., i Shiina, T. (2008). A comparative study of microbubble generation by mechanical agitation and sonication. *Innovative Food Science i Emerging Technologies*, *9*(4), 489–494.
- Yadav, C., Lee, J. M., Mohanty, P., Li, X., i Jang, W. D. (2023). Graft onto approaches for nanocellulose-based advanced functional materials. *Nanoscale*, *15*(37), 15108–15145.
- Yan, G., Zhang, X., Li, M., Zhao, X., Zeng, X., Sun, Y., Tang, X., Lei, T., i Lin, L. (2019). Stability of Soluble Dialdehyde Cellulose and the Formation of Hollow Microspheres: Optimization and Characterization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *7*(2), 2151–2159.
- Yang, S., i Pelton, R. (2011). Nanoparticle flotation collectors II: The role of nanoparticle hydrophobicity. *Langmuir*, *27*(18), 11409–11415.
- Yang, S., Pelton, R., Abarca, C., Dai, Z., Montgomery, M., Xu, M., i Bos, J. A. (2013). Towards nanoparticle flotation collectors for pentlandite separation. *International Journal of Mineral Processing*, *123*, 137–144.

- Yang, S., Pelton, R., Montgomery, M., i Cui, Y. (2012). Nanoparticle flotation collectors III: The role of nanoparticle diameter. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4(9), 4882–4890.
- Yang, S., Pelton, R., Raegen, A., Montgomery, M., i Dalnoki-Veress, K. (2011). Nanoparticle flotation collectors: Mechanisms behind a new technology. *Langmuir*, 27(17), 10438–10446.
- Yang, Z., Yuan, B., Huang, X., Zhou, J., Cai, J., Yang, H., Li, A., i Cheng, R. (2012). Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant. *Water Research*, 46(1), 107–114.
- Yoon, R. H., i Mao, L. (1996). Application of Extended DLVO Theory, IV: Derivation of Flotation Rate Equation from First Principles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 181(2), 613–626.
- Yotsumoto, H., i Yoon, R. H. (1993). Application of Extended DLVO Theory: I. Stability of Rutile Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 157(2), 426–433.
- You, J., Zhang, X., Mi, Q., Zhang, J., Wu, J., i Zhang, J. (2022). Mild, rapid and efficient etherification of cellulose. *Cellulose*, 29(18), 9583–9596.
- Young, T. (1805). III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65–87.
- Yu, Y., Ma, L., Cao, M., i Liu, Q. (2017). Slime coatings in froth flotation: A review. *Minerals Engineering*, 114, 26–36.
- Zdziennicka, A., Szymczyk, K., i Jańczuk, B. (2009). Correlation between surface free energy of quartz and its wettability by aqueous solutions of nonionic, anionic and cationic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 340(2), 243–248.
- Zdziennicka, A., Szymczyk, K., i Jańczuk, B. (2023). Wettability of Quartz by Ethanol, Rhamnolipid and Triton X-165 Aqueous Solutions with Regard to Its Surface Tension. *Colloids and Interfaces*, 7(4), 71.
- Zhang, T., i Qin, W. qing. (2015). Floc flotation of jamesonite fines in aqueous suspensions induced by ammonium dibutyl dithiophosphate. *Journal of Central South University*, 22(4), 1232–1240.
- Zhao, H., i Heindel, N. D. (1991). Determination of Degree of Substitution of Formyl Groups in Polyaldehyde Dextran by the Hydroxylamine Hydrochloride Method. *Pharmaceutical Research: An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 8(3), 400–402.
- Zhou, Z. A., Xu, Z., i Finch, J. A. (1994). On the role of cavitation in particle collection during flotation - a critical review. *Minerals Engineering*, 7(9), 1073–1084.

9. Charakterystyka dorobku naukowego

9.1. Publikacje w czasopismach

1. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Michalina Zawadzka, Pavlína Basařová, Jan Zawała, Izabela Polowczyk, *Towards green flotation: investigating the effect of rhamnolipid biosurfactant on single bubble adhesion dynamics*. Journal of Molecular Liquids. 2023, vol. 388, art. 122759, s. 1-14. MNiSW 100, IF 6.000.
2. Mateusz Kruszelnicki, Ahmad Hassanzadeh, **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, Przemysław B. Kowalczyk, *Effect of ultrasound pre-treatment on carbonaceous copper-bearing shale flotation*. Ultrasonics Sonochemistry. 2022, vol. 84, art. 105962, s. 1-10. MNiSW 140, IF 8.400.
3. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Anna Bastrzyk, Izabela Polowczyk, *Rhamnolipids as effective green agents in the destabilisation of dolomite suspension*. International Journal of Molecular Sciences. 2021, vol. 22, nr 19, art. 10591, s. 1-18. MNiSW 140, IF 6.208.
4. Justyna Ulatowska, **Krzysztof J. Legawiec**, Jowita Drzyzga, Izabela Polowczyk, *Studies on removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption on fly ash agglomerates*. Desalination and Water Treatment. 2020, vol. 207, s. 287-299. MNiSW 100, IF 1.254
5. **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, *Evolution of ideas towards the implementation of nanoparticles as flotation reagents*. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2020, vol. 56, nr 6, s. 280-289. MNiSW 70, IF 1.213.
6. Anna Bastrzyk, Marta Fiedot-Toboła, Izabela Polowczyk, **Krzysztof J. Legawiec**, Grażyna Płaza, *Effect of a lipopeptide biosurfactant on the precipitation of calcium carbonate*. Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces. 2019, vol. 174, s. 145-152. MNiSW 100, IF 4.389.

9.2. Rozdziały w monografiach

1. **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, *Synergic nanoparticles-cationic surfactant interactions for controlling foam systems*. Practical aspects of chemical engineering: selected contributions from PAIC 2019. Eds. Marek Ochowiak [i in]. Cham: Springer, cop. 2020. s. 216-222.

2. **Krzysztof J. Legawiec**, Justyna Ulatowska, *Metody usuwania jonów metali ciężkich: arsen*. Nauki techniczne i inżynieryjne. Cz. 7. Red. nauk. Jędrzej Nyckowiak, Jacek Leśny. Poznań: Młodzi Naukowcy, 2018. s. 117-123.
3. Mateusz Kruszelnicki, **Krzysztof J. Legawiec**, Maja Skrzyszowska, *Wpływ flokulacji drobnoziarnistej frakcji łupka miedzionośnego na jego flotację w celce Hallimonda*. Łupek miedzionośny. 4. Red. nauk. Tomasz Ratajczak, Jan Drzymała. Wrocław: Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, 2018. s. 38-47.
4. Marta Łomińska, **Krzysztof J. Legawiec**, Anna Bastrzyk, *Biosurfaktanty lipopeptydowe: produkcja, właściwości i zastosowanie*. Nauki techniczne i inżynieryjne. Cz. 3. Red. nauk. Jędrzej Nyckowiak, Jacek Leśny. Poznań: Młodzi Naukowcy, 2018. s. 111-118.

9.3. Udział w konferencjach naukowych

1. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Izabela Polowczyk. *Using ionic surfactant mixtures as a promising approach to designing novel flotation chemistry collector systems*. W: Interdisciplinary Doctoral Symposium: Rajd Doktoranta 2024, Przesieka, 17-19 May 2024.
2. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Radosław G. Stanisławski, Dominika A. Benkowska-Biernacka, Agnieszka Gawin-Mikołajewicz, Izabela Polowczyk. *Development of functionalized cellulose nanostructures for controlled and efficient aggregation of fine mineral particles towards sustainable mineral engineering*. W: Saxony meets Lower Silesia: Science across Borders Conference, Dresden, 17.-18 June 2024.
3. **Mateusz Kruszelnicki**, Krzysztof J. Legawiec, Pavlína Basařová, Jan Zawala, Michalina Zawadzka, Izabela Polowczyk. *Sustainable flotation solutions: investigating the impact of biological origin surfactants on bubble-particle interactions*. W: Saxony meets Lower Silesia: science across Borders Conference, Dresden, 17-18 June 2024.
4. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Izabela Polowczyk, *Optimization of regioselective oxidation reaction investigated for the obtaining of n-alkyl-aminated cellulose nanostructures with controlled hydrophobicity*. W: ChemBiotIC, Chemistry i Biotechnology International Conference, Wrocław 2023.

5. **Krzysztof J. Legawiec**, Alicja Wiśniewska, Monika Perek, Mateusz Kruszelnicki, Izabela Polowczyk, *Nanokryształy celulozy oraz ich zastosowanie w procesie flokulacji drobnych cząstek ciała stałego*. W: Innowacje w praktyce: X Konferencja Naukowa, Lublin, 15-16 VI 2023.
6. Mateusz Kruszelnicki, Ahmad Hassanzadeh, **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, Przemysław B. Kowalczyk, *Wpływ zastosowania wstępnej obróbki ultradźwiękowej na proces flotacji łupka miedzionośnego*. W: Innowacje w praktyce: X Konferencja Naukowa, Lublin, 15-16 VI 2023.
7. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Pavlína Basařová, Jan Zawala, Michalina Zawadzka, Izabela Polowczyk, *Dynamika adhezji pęcherzyka gazu na powierzchniach o różnej hydrofobowości estryfikowanych n-alkoholami w obecności biosurfaktantu glikolipidowego*. W: Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lublin, 16-20 kwietnia 2023.
8. **Krzysztof J. Legawiec**, Mateusz Kruszelnicki, Izabela Polowczyk, *Optymalizacja reakcji regioselektywnego utleniania w procesie otrzymywania celulozy funkcjonalizowanej n-alkilowymi aminami: scenariusze optymalizacyjne*. W: Fizykochemia granic faz – metody instrumentalne, Lublin, 16-20 kwietnia 2023.
9. **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, *Procesy agregacyjne siarczków metali w układach zawierających hydrofilowe nanostruktury celulozy oraz biosurfaktant glikopeptydowy*. W: FGF Fizykochemia Granic Faz - metody instrumentalne, Lublin 22-26 sierpnia 2021.
10. **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, *Wpływ nanocząstek ditlenku krzemu na stabilność układów pianowych*. W: Drugie Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC-2019, Zaniemyśl, 16-17 września, 2019.
11. Anna Bastrzyk, Izabela Polowczyk, **Krzysztof J. Legawiec**, Joanna Chojniak, K. Paraszkiwicz, Grażyna Płaza, *Biominingalization of calcium carbonate controlled by biomolecules produced by Bacillus sp.* W: Mineral Engineering Conference, 26-29 September 2018, Zawiercie.
12. Izabela Polowczyk, Justyna Ulatowska, Jowita Drzyzga, **Krzysztof J. Legawiec**: *Removal of copper from aqueous solution by adsorption on fly ash agglomerates*. W: Separation science - theory and practice 2018: proceedings of the 5th International Conference on Methods and Materials for Separation Processes, 26-30 August 2018, Kudowa Zdrój, Poland.

9.4. Opracowania technologiczne dla otoczenia społeczno-gospodarczego

1. **Krzysztof J. Legawiec**, *Wykonanie i analiza wyników pomiarów stabilności kosmetyków samochodowych*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2018, Ser. SPR nr 20, [11] s.
2. Mateusz Kruszelnicki, Izabela Polowczyk, **Krzysztof J. Legawiec**, *Opracowanie analizy nt. stabilności fizykochemicznej i optymalizacji składu koncentratu płynu do tworzenia baniek mydlanych*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2020, Ser. SPR nr 8, 26 s.
3. Mateusz Kruszelnicki, Justyna Ulatowska, **Krzysztof J. Legawiec**, Izabela Polowczyk, *Oznaczenia właściwości pianotwórczych surfaktantu z dodatkiem preparatów przeciwpieniących*. Raporty Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. 2022, Ser. SPR nr 5, 6 s.

10.5. Projekty badawcze

1. *Synergia związków powierzchniowo czynnych we flotacji: Badanie wpływu mieszanin anionowych i kationowych surfaktantów na stabilność cienkiego filmu cieczy*, 2023/49/N/ST8/04259, Narodowe Centrum Nauki, kierownik projektu.
2. *Badania wpływu nowych lipopeptydowych biosurfaktantów na trwałość cienkiego filmu cieczy i tworzenie kontaktu trójfazowego w aspekcie ich wykorzystania w procesie flotacji*, 2022/47/B/ST8/03392, Narodowe Centrum Nauki, stypendysta.
3. *Opracowanie formułacji innowacyjnych kosmetyków samochodowych zawierających funkcjonalne nanomateriały*, Dolnośląski Bon na Innowacje i Soda Pluss sp. z o.o., wykonawca.
4. *Wpływ hydrofobowości powierzchni ciała stałego na stabilność cienkich filmów zwilżających w układzie flotacyjnym ciało stałe-ciecz-gaz*, 2019/33/N/ST8/03026, Narodowe Centrum Nauki, udział.
5. *Rola biosurfaktantów w procesie powstawania uporządkowanych mikro- i nanostruktur węgla wapnia*, 2014/15/D/ST8/00544, Narodowe Centrum Nauki, udział.

9.6. Staże badawcze

1. 2021, Praga, Republika Czeska, VŠCHT-Praha, University of Chemistry and Technology.
2. 2019, Kraków, Polska, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera.
3. 2018, Gdynia, Polska, Pomorski Park Naukowo-Technologiczny.
4. 2018, Kraków, Poland, Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im. Jerzego Habera.