

Interesujące wyniki badań poświęconych molekularnej dynamice adsorpcji kwercetyny (rys. 2D) na powierzchni amorficznej krzemionki przedstawili Raffaini i współpracownicy.<sup>20)</sup> Autorzy pracy wykazali, że grupy silanolowe i atomy tlenu znajdujące się na powierzchni amorficznej krzemionki tworzą wiązania wodorowe z zaadsorbowanymi hydrofobowymi cząsteczkami kwercetyny. Te wiązania oraz oddziaływania  $\pi$ - $\pi$  powstałe między cząsteczkami kwercetyny odgrywają kluczową rolę w procesie adsorpcji tej substancji. Ponadto dowiedziono, że cząsteczki wody obecne na powierzchni krzemionki (substancja higroskopijna) wspomagają początkowy proces adhezji kwercetyny na krzemionkowej matrycy<sup>20)</sup>.

## Adsorpcja przeciwutleniaczy zawartych w ekstraktach roślinnych

Brezoiu i współpracownicy<sup>21)</sup> zastosowali mezoporowatą krzemionkę MCM-41 modyfikowaną różnymi grupami funkcyjnymi (propylonitrylową, merkaptopropylową, karboksylową oraz sulfonową) w celu adsorpcji związków fenolowych zawartych w złożonej mieszaninie będącej ekstraktem wodno-alkoholowym wyłoków winogronowych (odmiana Mamaia). Zawartość związków organicznych (analiza termogravimetryczna) zaadsorbowanych na tak przygotowanych adsorbentach mieściła się w granicach 36–42% mas., przy czym największą (42%) ilość zaadsorbowanych polifenoli obserwowano w przypadku niemodyfikowanej krzemionki MCM-41. Podczas przeprowadzonej analizy profilu uwalniania fitozwiązków z krzemionkowych nośników wykazano, że na ilość uwolnionych polifenoli wpływała wartość stałej dysocjacji grup funkcyjnych krzemionki MCM-41. Największy odzysk związków polifenolowych (ok. 73,5%) obserwowano w przypadku adsorbentu modyfikowanego grupami karboksylowymi. W swoim kolejnym badaniu zespół Brezoiu i współpracownicy<sup>22)</sup> ponownie zastosował krzemionkę MCM-41 modyfikowaną grupami karboksylowymi i merkaptopropylowymi. Jednak w tym przypadku krzemionkę MCM-41 modyfikowaną grupą merkaptopropylową powleczono dodatkowo fukoidanem (naturalny polimer). Otrzymane krzemionki zastosowano jako adsorbenty związków polifenolowych zawartych w ekstrakcie z dzikiej borówki czarnej (*Vaccinium myrtillus* L.). Autorzy pracy wykazali, że ilość związków zaadsorbowanych na krzemionkowych adsorbentach mieściła się w zakresie 20,2–41,6% mas., przy czym podobnie jak w poprzedniej pracy największą zawartością zaadsorbowanego ekstraktu odznaczała się niemodyfikowana krzemionka MCM-41.

## Podsumowanie

Mezoporowate adsorbenty z uwagi na dobrze rozwiniętą powierzchnię oraz możliwość jej modyfikacji znalazły zastosowanie jako adsorbenty substancji o właściwościach przeciwutleniających, takich jak kwasy fenolowe, flawono-

idy i złożone ekstrakty surowców pochodzenia roślinnego. Modyfikacja powierzchni adsorbentu nie zawsze przyczynia się do wzrostu jego pojemności adsorpcyjnej, jednak może modyfikować proces desorpcji zaadsorbowanego przeciwutleniacza.

Adsorpcja związków polifenolowych wydaje się szczególnie istotna, ponieważ substancje te wykazują właściwości „zmiatania” wolnych rodników. Te ostatnie z kolei mogą uczestniczyć w patogenezie wielu chorób (stany zapalne, miażdżyca). Warto zaznaczyć, że niektóre spośród adsorbentów (MCM-41, MCM-48) posłużyły również jako nośniki przeciwutleniaczy, co może znaleźć zastosowanie w terapii wielu jednostek chorobowych.

*Publikację sfinansowano ze środków MEiN (w 2024 r.) w ramach projektu nr WFB-406/S/2024 realizowanego na Wydziale Farmacji, Biotechnologii Medycznej i Medycyny Laboratoryjnej Pomorskiego Uniwersytetu Medycznego w Szczecinie.*

Otrzymano: 17-07-2024

## LITERATURA

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouqu erol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 1985, **57**, 603.
- [2] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Mater. Sci. Eng. C* 2015, **49**, 114.
- [3] Y. Wang, L. Huang, S. Li, C. Liu, H. He, *Energy Environ. Mater.* 2024, **7**, e12593.
- [4] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Pharmaceutics* 2022, **14**, 1542.
- [5] M. Geszke-Moritz, A. Pył, A. Stoińska, W. Lis, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 8, 602.
- [6] A.A. AbdelHamid, A. Mendoza-Garcia, S.S. Lee, J.Y. Ying, *Nano Energy* 2024, **119**, 109025.
- [7] M. Santhamoorthy, A. Mohan, K. Saravana Mani, T. Devendhiran, G. Periyasami, S.-C. Kim, M.-C. Lin, K. Kumarasamy, P.-J. Huang, A. Ali, *Methods* 2024, **223**, 26.
- [8] M. Geszke-Moritz, A. Stoińska, M. Moritz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 7, 722.
- [9] G. Bartosz, *Druga twarz tlenu*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004.
- [10] G. Petrisor, L. Motelica, D. Ficai, C.-I. Ilie, R.D. Trusca, V.-A. Surdu, O.-C. Oprea, A.-L. Mirt, G. Vasilievici, A. Semenescu, A. Ficai, L.-M. Ditu, *Pharmaceutics* 2023, **15**, 660.
- [11] G. Petrisor, D. Ficai, L. Motelica, R.D. Trusca, A.C. Birca, B.S. Vasile, G. Voicu, O.C. Oprea, A. Semenescu, A. Ficai, M.I. Popitui, I. Fierascu, R.C. Fierascu, E.L. Radu, L. Matei, L.D. Dragu, I.M. Pitica, M. Economescu, C. Bleotu, *Nanomaterials* 2022, **12**, 1648.
- [12] G. Petrisor, L. Motelica, D. Ficai, R.D. Trusca, V.-A. Surdu, G. Voicu, O.C. Oprea, A. Ficai, E. Andronesco, *Materials* 2022, **15**, 7982.
- [13] A. Szewczyk, J. Brzezińska-Rojek, J. O sko, D. Majda, M. Prokopowicz, M. Grembecka, *Antioxidants* 2022, **11**, 1417.
- [14] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 11, 1986.
- [15] X. Xu, K. Song, J. Guo, S. Liu, X. Zhou, J. He, *J. Porous Mater.* 2023, **30**, 71.
- [16] R.G. Kerry, K.R.B. Singh, S. Mahari, A.B. Jena, B. Panigrahi, K.C. Pradhan, S. Pal, B. Kisan, J. Dandapat, J. Singh, S.S. Pandey, R.P. Singh, S. Majhi, *OpenNano* 2023, **10**, 100126.
- [17] A.M. Kassem, M. Almukainzi, T.M. Faris, A.H. Ibrahim, W. Anwar, I.A. Elbahwy, F.R. El-Gamal, M.F. Zidan, M.A. Akl, A.M. Abd-El Gawad, A.I. Elshamy, M. Elmowafy, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2024, **192**, 106652.
- [18] X. Wei, D. Huang, D. Pei, B. Liu, D. Di, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2023, **348**, 112333.
- [19] X. Chen, Y. Sheng, J. Che, O.O. Reymick, N. Tao, *Food Chem. X.* 2024, **21**, 101107.
- [20] G. Raffaini, P. Pirozzi, M. Catauro, A. D' Angelo, *Coatings* 2024, **14**, 234.
- [21] A.-M. Brezoiu, L. Bajenaru, D. Berger, R.-A. Mitran, M. Deaconu, D. Lincu, A.S. Guzun, C. Matei, M.G. Moisesco, T. Negreanu-Pirjol, *Antioxidants* 2020, **9**, 696.
- [22] A.-M. Brezoiu, M. Deaconu, R.-A. Mitran, N.K. Sedky, F. Schiets, P. Marote, I.-S. Voicu, C. Matei, L. Ziko, D. Berger, *Antioxidants* 2024, **13**, 250.

## Use of mineral fillers and nanofillers to improve mechanical properties of polyhydroxyurethanes

# Zastosowanie napętniaczy mineralnych i nanonapętniaczy do poprawy właściwości mechanicznych polihydroksyuretanów

DOI: 10.15199/62.2024.9.8

*A series of non-isocyanate polyurethane (NIPU) materials were prepared from epoxidized soybean oil, CO<sub>2</sub> polyamines and dimeric acid. The effect of the structure of amine hardeners and cross-linking with an oligoamide adduct on the mech. and thermal properties of the obtained NIPU was determined. In order to improve the mech. properties, NIPU was modified with plasticizers, mineral fillers, cellulose nanofibers or nanocrystalline cellulose. Modification of the chem. structure of the polymer or the introduction of fillers significantly improved the mech. strength of NIPU.*

**Keywords:** non-isocyanate polyurethanes, NIPU, cyclic carbonates, nanofillers, oligoamide

Przedstawiono wyniki badań modyfikacji tworzyw polihydroksyuretanowych (NIPU) na bazie węglanów cyklicznych otrzymanych z zastosowaniem epoksydowanego oleju sojowego i CO<sub>2</sub>, sieciowanych za pomocą poliamin oraz adduktów oligoamidowych. Określono wpływ struktury utwardzaczy na właściwości mechaniczne i termiczne otrzymanych polihydroksyuretanów. NIPU modyfikowano poprzez wprowadzenie do kompozycji plastyfikatora napętniaczy mineralnych, nanowłókien celulozowych oraz celulozy nanokrystalicznej, uzyskując poprawę wytrzymałości mechanicznej napętnianych próbek.

**Słowa kluczowe:** poliuretany niezycyjanianowe, NIPU, węglany cykliczne, nanonapętniacze, oligoamidy

Poliuretany (PU), których światowy rynek w 2022 r. wyniósł 25,8 mln t, ze względu na ich doskonały stosunek wytrzymałości do masy, właściwości izolacyjne oraz wszechstronność i trwałość znajdują szerokie zastosowanie w produkcji pian sztywnych i elastycznych, elastomerów, powłok i klejów<sup>1-5</sup>). Tradycyjne PU syntetyzowane są w reakcji aromatycznych lub alifatycznych izocyjanianów z wielofunkcyjnymi polioli, przy czym do produkcji większości poliuretanów stosowane są dwa związki izocyjanianowe: diizocyjanian metylenodifenyłu (MDI) i diizocyjanian toluenu (TDI). Ze względu na ich wysoką reaktywność, zarówno MDI, jak i TDI stwarzają istotne

problemy środowiskowe i zdrowotne podczas stosowania i syntezy, w której jako surowiec wykorzystuje się silnie trujący fosgen<sup>6</sup>).

Alternatywę dla konwencjonalnych PU stanowią polimery polihydroksyuretanowe (poliuretany niezycyjanianowe, NIPU, PHU), otrzymane w reakcji węglanów cyklicznych z poliaminami, zawierającymi pierwszorzędowe grupy aminowe<sup>7, 8</sup>). Polihydroksyuretany wyróżniają się wyższą stabilnością termiczną, gdyż nie zawierają niestabilnych termicznie biuretów ani grup allofanianowych w łańcuchu poliuretanowym, natomiast zawierają grupy uretanowe i hydroksylowe, zdolne do tworzenia międzycząsteczko-



Mgr Damian KIEŁKIEWICZ (ORCID 0000-0002-8817-6953) w roku 1998 ukończył studia na Wydziale Matematyczno-Fizyczno-Chemicznym Uniwersytetu Opolskiego. Obecnie jest dyrektorem Centrum Technologii i Gospodarki o Obiegu Zamkniętym oraz Liderem Grupy Badawczej Zaawansowane Materiały w Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”. Specjalność – inżynieria chemiczna.



Prof. dr hab. inż. Anna CHROBOK (ORCID: 0000-0001-7176-7100) w roku 1996 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2001 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych, a w 2011 r. stopień doktora habilitowanego na tym samym wydziale. W 2018 r. otrzymała tytuł profesora nauk technicznych. Obecnie pracuje w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii na Wydziale Chemicznym, a także pełni funkcję dyrektora Kolegium Studiów Politechniki Śląskiej. Specjalność – inżynieria chemiczna.

**\* Adres do korespondencji:**

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, e-mail: damian.kielkiewicz@icso.lukasiewicz.gov.pl

wych wiązań wodorowych. Wiązania te blokują karbo-nylowy atom węgla i tym samym zwiększają odporność na hydrolizę grupy uretanowej, a odporność chemiczna wzrasta dwukrotnie w porównaniu ze związkami o podobnej budowie, ale bez międzycząsteczkowych wiązań wodorowych<sup>9</sup>). Dzięki obecności w łańcuchu polimerowym grup hydroksylowych, polihydroksyuretany charakteryzują się również doskonałą przyczepnością do różnych podłoży.

Najczęściej stosowanym sposobem otrzymywania węglanów cyklicznych o pięcioczłonowym pierścieniu jest reakcja związków epoksydowych z ditlenkiem węgla. W ich syntezie stosowane są zarówno związki na bazie surowców kopalnych, takie jak oligomeryczne etery glicydytowe tlenku etylenu lub tlenku propylenu<sup>10</sup>), etery glicydytowe alkoholi wielowodorotlenowych<sup>11</sup>), żywice epoksydowo-nowolakowe<sup>12</sup>) i żywice epoksydowe na bazie bisfenolu<sup>13</sup>), jak i związki epoksydowe na bazie surowców odnawialnych, takich jak butanodiol<sup>14</sup>) lub rezorcyna<sup>15</sup>), a także lignina<sup>16</sup>) i jej pochodne, takie jak wanilina<sup>17</sup>). Spośród surowców odnawialnych najpowszechniej stosowane są oleje roślinne, z których węglany cykliczne są otrzymywane w dwuetapowym procesie obejmującym epoksydowanie wiązań nienasyconych za pomocą nadtlenu wodoru, a następnie karbonizację grup epoksydowych w obecności CO<sub>2</sub>, w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu<sup>18–20</sup>). Dodatkową zaletą tej metody jest wykorzystanie ditlenku węgla, taniego i zrównoważonego surowca<sup>21, 22</sup>).

Pomimo zalet, NIPU mają również pewne ograniczenia utrudniające ich zastosowanie przemysłowe. Szybkość reakcji cyklicznych węglanów z poliaminami jest dość mała, a NIPU są trudne do otrzymania w łagodnych warunkach<sup>23</sup>). Ponadto duża gęstość wiązań wodorowych i przebieg reakcji ubocznych ograniczają postęp polimeryzacji<sup>24</sup>). Mała masa cząsteczkowa polihydroksyuretanów jest główną przyczyną ich gorszych właściwości mechanicznych w porównaniu z PU. Aby pokonać te ograniczenia, strukturę PHU można modyfikować związkami z innymi grupami funkcyjnymi, takimi jak epoksydy, akrylany lub alkeny. Innym podejściem jest synteza prepolimerów z grupami reaktywnymi<sup>22</sup>) lub wytwarzanie kompozytów NIPU z napełniaczami organicznymi lub nieorganicznymi, takimi jak nanokryształy celulozowe<sup>25</sup>), grafenowane cząstki ceramiczne<sup>26</sup>), minerały ilaste i nanorurki węglowe<sup>27</sup>), reaktywne poliedryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS)<sup>28</sup>) i krzemionka<sup>29</sup>).

Celem pracy było zbadanie wpływu struktury środków sieciujących oraz modyfikacji napełniaczami mineralnymi i nanonapełniaczami na właściwości mechaniczne poliuretanów nieizocyanianowych na bazie epoksydowanego oleju sojowego.

## Część doświadczalna

### Surowce

Stosowano epoksydowany olej sojowy (ESBO) Ergoplast ES o liczbie epoksydowej 0,372 mol/100 g (Boryszew SA,

Polska); ditlenek węgla (Air Products, Polska); dietylenotriaminę (DETA), etano-1,2-diaminę (EDA), butano-1,4-diaminę (BDA), heksano-1,6-diaminę (HDA), *m*-ksylilendiaminę (*m*-XDA) oraz bromek tetrabutylamoniowy (TBAB) (Sigma-Aldrich); XTA-801 firmy Huntsman (UL Prospector, Niemcy); Priamine 1073, dimer kwasowy Pripol 1013 (Cargill, Polska); napełniacze mineralne: kredę OMYCARB 5VA (F1) i krzemionkę Wacker HDK N20 (F2) (C-L sp. z o.o., Polska); wolastonit Nyglos 8 (F3) (Imerys, Francja); haloizyt (F4) (Intermark, Polska); talk Poltal M30 (F5) (Certeck, Polska); nanoglinkę Nanofil 15 (F6) (Rockwood Clay Additives GmbH, Niemcy); mikę 5 μm (F7) (Continental Trade sp. z o.o., Polska); nanowłókna celulozowe NG01NC0201 (CNF), celulozę nanokrystaliczną NG01NC0101 (CNC) (Nanografi, Turcja); oraz tereftalan bis(2-etyloheksylu) (Oxoviflex, DOTP) (Grupa Azoty SA, Polska).

Wszystkie materiały zastosowano w postaci otrzymanej, bez dalszego oczyszczania.

## Metodyka badań

### Synteza węglanu cyklicznego

Węglan cykliczny (CSBO) wytwarzano w reakcji karbonizacji epoksydowanego oleju sojowego za pomocą ditlenku węgla w obecności bromku tetrabutylamoniowego jako katalizatora. Epoksydowany olej sojowy (200 g) i TBAB (6 g) wprowadzano do reaktora ciśnieniowego o poj. 300 mL, wyposażonego we wgłębną rurkę dozującą, króciec do pobierania próbek, mieszadło mechaniczne i termometr, i ogrzewano do temp. 140°C, a następnie za pomocą CO<sub>2</sub> zwiększano ciśnienie do 15 bar. Reakcję prowadzono do prawie całkowitej konwersji grup epoksydowych do cyklicznych grup węglanowych, a próbki pobierano po 4, 5, 12, 19 i 26 h mieszania. Otrzymane produkty sieciowano bez dalszego oczyszczania.

### Synteza polihydroksyuretanów

CSBO wprowadzono do czteroszylnej kolby wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną, kapilarę do wprowadzania azotu oraz termoparę, i ogrzewano, ciągle mieszając, do temp. 80°C w celu zmniejszenia lepkości. W próbach, w których stosowano napełniacze lub plastyfikatory, dodatki te wprowadzono stopniowo do cyklicznego węglanu w temp. 80°C i intensywnie mieszano przez 30 min. Następnie dodawano stechiometryczną ilość środka sieciującego, mieszano przez 10 min, wylewano na formę PTFE i utwardzono w piecu w temp. 100°C przez 6 h.

### Synteza adduktów oligoamidowych

Syntezę adduktów oligoamidowych prowadzono w kolbie czteroszylnej wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę odbierającą, kapilarę do wprowadzania azotu oraz termoparę. Do reaktora wprowadzono zakładane ilości

związku poliaminowego oraz dimeru kwasowego Pripol 1013 i mieszano przez 6 h bez katalizatora. W miarę usuwania wody ze środowiska reakcji, temperaturę stopniowo podnoszono do 170°C, osiągając zakładany poziom po ok. 2 h mieszania. Następnie temperaturę obniżano do 120°C, wprowadzono do reaktora zakładaną ilość CSBO, mieszano przez kolejne 60 min. Produkt wylewano na formę PTFE i utwardzano w piecu w temp. 100°C przez 5 h.

### Modyfikacja NIPU za pomocą plastyfikatora

Na bazie NIPU otrzymywanego z CSBO i adduktu oligoamidowego XTA-801/Pripol 1013 użytego do sieciowania przygotowano próbki modyfikowane tereftalanem bis(2-etyloheksylu) (DOTP) jako plastyfikatorem. Do CSBO wprowadzono DOTP w ilości 3, 5 lub 10% mas. węglanu i mieszano energicznie w temp. 80°C przez 30 min do uzyskania jednorodnej mieszaniny, do której następnie dodawano stechiometryczną ilość adduktu oligoamidowego i mieszano przez kolejne 60 min w temp. 120°C.

### Przygotowanie próbek do badań mechanicznych

W celu określenia mechanicznych właściwości produktów, kształtki do badań wycinano z arkuszy NIPU przygotowanych metodą prasowania za pomocą grzanej prasy Lab Tech następującym sposobem: określoną ilość próbki usieciowanego CSBO pociętą na małe kawałki umieszczano w metalowej ramce o wymiarach wewnętrznych 100×100×2 mm umieszczonej pomiędzy dwiema metalowymi płytami z przekładkami z folii PTFE i formowano w czterech etapach prasowania w temp. 110°C: (i) wstępne podgrzewanie przez 7 min, bez ciśnienia w celu zmiękczenia materiału, (ii) ciśnienie 40 bar przez 5 min, (iii) ciśnienie 160 bar przez 4 min i (iv) chłodzenie próbki przez 3 min.

### Kompozyty NIPU

Napełniacze celulozowe dozowano stopniowo do CSBO i intensywnie mieszano w temp. 100°C przez 1 h. Następnie dodawano DETA, mieszaninę reakcyjną mieszano przez kolejne 10 min i wylewano do formy PTFE. Nanowłókna celulozowe wprowadzono w ilościach 0,5, 1 i 3% mas. w przeliczeniu na masę CSBO, przy czym ze względu na rosnącą lepkość 3% mas. stanowiło maksymalną możliwą do zastosowania ilość.

### Metody analityczne

Liczbę epoksydową oznaczono wg normy<sup>30)</sup> metodą miareczkową. Czasy żelowania mierzono za pomocą aparatu Coesfeld Geltest GT16, mieszając stechiometryczne ilości CSBO z aminowym środkiem sieciującym w temp. 100°C. Twardość próbek określano za pomocą cyfrowego twardościomierza Sauter HAD 100-1.

Przebieg reakcji karbonizacji monitorowano metodą FT-IR. Obecność cyklicznych grup węglanowych w badanych próbkach potwierdzono metodą FT-IR, wg normy<sup>31)</sup>, z wykorzystaniem spektrometru FT-IR THERMO Scientific Nicolet 6700 wyposażonego w przystawkę SMART ARK ATR, wspomaganego przez oprogramowanie TQ Analyst. Widma odbiciowe ATR dla próbek naniesionych bezpośrednio na płytkę rejestrowano w zakresie 4000–650 cm<sup>-1</sup>, z rozdzielczością 4 cm<sup>-1</sup> i 64 skanami.

Analizy termogravimetryczne prowadzono za pomocą kalorymetru skaningowego Mettler Toledo DSC 822e zastosowanym w systemie termoanalitycznym STARe. Pomiar DSC wykonano dla  $m_s$  ok. 10 mg próbki analitycznej w kuwecie Al 40  $\mu$ L z perforowaną pokrywą, w dynamicznej atmosferze azotu (50 mL/min), w zakresie temp. 0–250°C, z szybkością ogrzewania  $\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Badania mechaniczne otrzymanych próbek prowadzono z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej Instron 4466.

### Wyniki badań i ich omówienie

#### Synteza węglanów cyklicznych

Węglany cykliczne syntezowano w reakcji epoksydowanego oleju sojowego z CO<sub>2</sub>, w obecności TBAB jako katalizatora. Postęp reakcji monitorowano metodą FT-IR oraz poprzez oznaczanie liczby epoksydowej. Na rys. 1

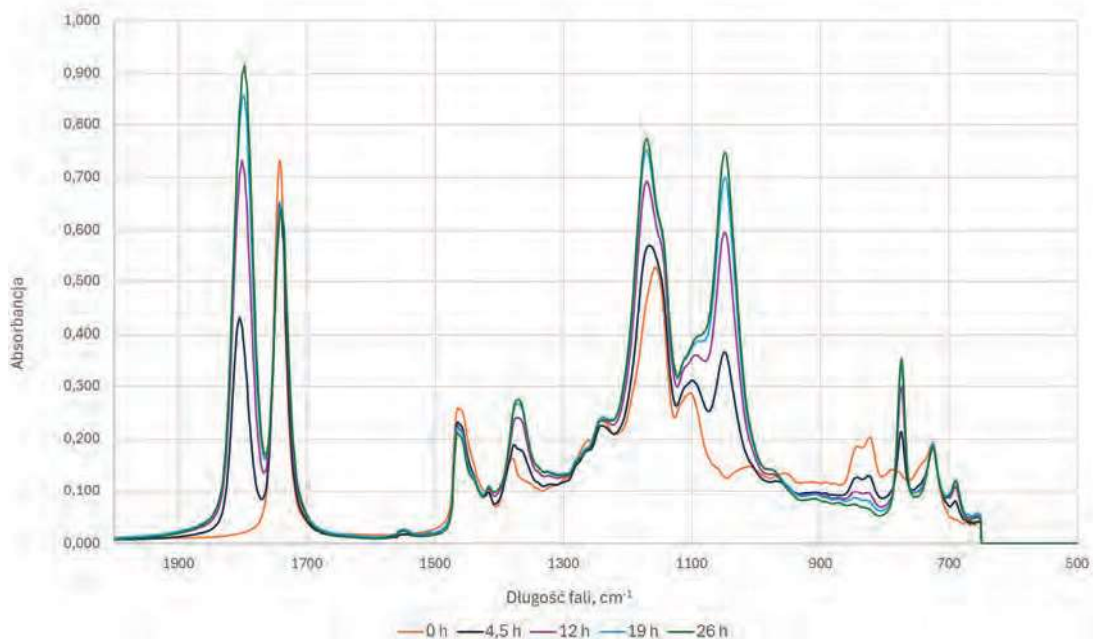


Fig. 1. FT-IR spectra of ESBO carbonization with CO<sub>2</sub>

Rys. 1. Widmo FT-IR przebiegu reakcji karbonizacji ESBO z CO<sub>2</sub>

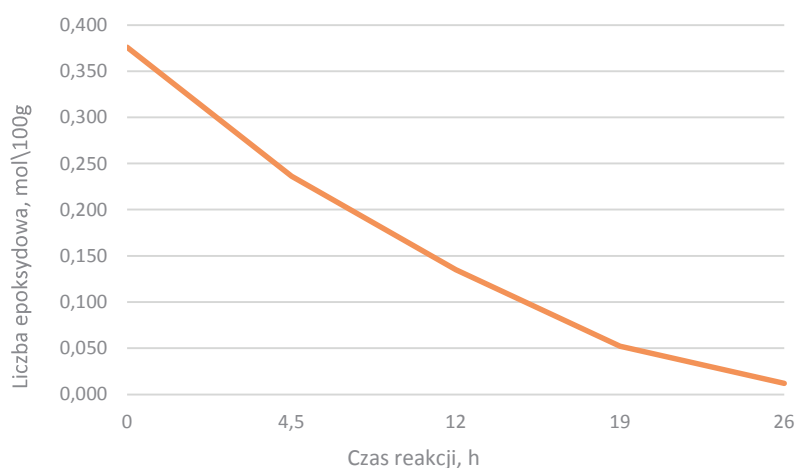


Fig. 2. Progress of the cyclic carbonate synthesis monitored by epoxy value determination

Rys. 2. Postęp reakcji karbonizacji mierzony monitorowaniem liczby epoksydowej mieszaniny reakcyjnej

przedstawiono widma FT-IR obrazujące postęp reakcji karbonizacji ESBO po 4,5, 12, 19 i 26 h reakcji. Drgania zginające przy 850 i 910  $\text{cm}^{-1}$ , charakterystyczne dla grup epoksydowych malały, co wskazuje, że grupy epoksydowe ulegały zużyciu w procesie tworzenia cyklicznego węglanu. Jednocześnie pojawiało się nowe pasmo odpowiadające drganiom rozciągającym cyklicznej grupy karbonylowej węglanu ( $\text{C}=\text{O}$ ) położone przy 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Spadek liczby epoksydowej próbek pobranych podczas przebiegu reakcji przedstawiono na rys. 2.

### Wpływ aminowych środków sieciujących

W pierwszej serii syntez określono wpływ budowy utwardzacza aminowego na właściwości mechaniczne NIPU. W badaniach wykorzystano diaminy alifatyczne (DETA, HDA), cykloalifatyczne (XTA-801, Priamine 1073) i aromatyczne (*m*-XDA). Jak wynika z danych przedstawionych w tabeli 1, zastosowanie XTA-801 jako środka sieciującego zapewniło korzystny stosunek wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia przy zerwaniu, wskazując na dobrą elastyczność i wytrzymałość. NIPU otrzymane z zastosowaniem *m*-XDA charakteryzowały się najwyższą wartością temperatury zeszklenia  $T_g$  oraz twardością. Z kolei NIPU otrzymane wobec amin alifatycznych charakteryzowały się gorszymi właściwościami

mechanicznymi, zapewniając jednakże znacznie krótsze czasy żelowania w porównaniu z aminą cykloalifatyczną i aromatyczną, wymagające 6-godzinnego utwardzania w temp. 100°C w celu uzyskania usieciowanych, nieklejących się próbek.

### Sieciowanie za pomocą adduktów oligoamidowych

NIPU charakteryzowały się mniej korzystnymi parametrami mechanicznymi w porównaniu z konwencjonalnymi poliuretanami. Przyczyną tego była przede wszystkim mniejsza masa cząsteczkowa oraz mniejsza gęstość usieciowania tworzyw polihydroksyuretanowych. Ze względu na małą reaktywność cyklicznych węglanów ze związkami aminowymi, utrudnione było tworzenie wiązań poprzecznych w głównym łańcuchu, jak ma to miejsce w przypadku tradycyjnych PU, a także wydłużenie łańcuchów polimerowych, spowodowane głównie zawadą przestrzenną i naprężeniem cyklicznego pierścienia<sup>32</sup>.

Sposobem na zwiększenie masy cząsteczkowej jest modyfikacja struktury polihydroksyuretanów dimerami kwasowymi, prowadząca do wydłużenia łańcuchów polimerowych. Addukty oligoamidowe, używane następnie do sieciowania CSBO, syntezowano z poliamin i Pripolu 1013 przy niewielkim nadmiarze molowym aminy (1,05:1,00). Oligoamidy

Table 1. Properties of NIPU obtained with different amines as crosslinkers

Tabela 1. Właściwości NIPU otrzymanych wobec różnych amin jako środków sieciujących

Amina	$T_g$ , °C	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Twardość Shore'a A	Czas żelowania w 100°C
DETA	13,7	3,3	160	80	24'15"
HDA	9,8	3,9	180	65	37'12"
<i>m</i> -XDA	21,6	4,6	140	85	6 h
XTA-801	16,8	4,8	240	75	6 h
Priamine 1073	-26,2	2,7	220	50	6 h

Table 2. Properties of NIPU obtained with different oligoamide adducts as crosslinkers

Tabela 2. Właściwości NIPU otrzymanych wobec adduktów oligoamidowych jako środków sieciujących

Addukt	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Twardość, Shore'a A
CSBO/Pripol 1013/EDA	3,6	11	95
CSBO/Pripol 1013/DETA	6,4	25	90
CSBO/Pripol 1013/HDA	6,0	30	90
CSBO/Pripol 1013/ <i>m</i> -XDA	5,8	280	50
CSBO/Pripol 1013/XTA-801	6,5	365	65

Table 3. Properties of NIPU obtained with different amounts of plasticizer

Tabela 3. Wpływ zastosowania DOTP jako plastyfikatora na właściwości otrzymywanych NIPU

Addukt	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Twardość, Shore'a A
CSBO/Pripol 1013/XTA-801	6,5	365	65
CSBO/Pripol 1013/XTA-801 + DOTP 3%	6,5	330	80
CSBO/Pripol 1013/XTA-801 + DOTP 5%	5,4	270	75
CSBO/Pripol 1013/XTA-801 + DOTP 10%	4,7	230	75

syntezowane z aminami alifatycznymi (EDA, DETA, HDA) prowadziły do uzyskania NIPU o wysokiej twardości w skali Shore'a i bardzo małym wydłużeniu przy zerwaniu. Produkty sieciowane adduktami z aromatyczną *m*-XDA i cykloalifatyczną XTA-801 charakteryzowały się z kolei znacznie mniejszą twardością, a wydłużenie przy zerwaniu sięgało odpowiednio 280% i 365% (tabela 2). Największy wpływ na wytrzymałość na rozciąganie miały addukty amin alifatycznych, dla DETA uzyskano poprawę o 93%, a dla HDA o 53%. W przypadku amin aromatycznych wartości te były niższe i wynosiły 26% dla *m*-XDA i 35% dla XTA-801.

Z NIPU otrzymanego z CSBO i adduktu oligoamidowego XTA-801/Pripol 1013 przygotowano próbki modyfikowane tereftalanem bis(2-etyloheksylu) (DOTP) jako plastyfikatorem. Nieoczekiwanie wraz ze wzrostem ilości plastyfikatora wartość wydłużenia przy zerwaniu malała, natomiast twardość otrzymanych NIPU wzrastała. Dodatek plastyfikatora miał także niekorzystny wpływ na wytrzymałość na rozciąganie (tabela 3). Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że modyfikacja struktury polihydroksyuretanów kwasami dimerowymi pozwoliła na poprawę właściwości mechanicznych, natomiast wprowadzenie plastyfikatora tereftalanowego nie przyniosło pozytywnych efektów.

### Kompozyty NIPU

Kompozyty NIPU przygotowano poprzez wprowadzenie do CSBO napelniaczy mineralnych oraz dwóch nanonapelniaczy: nanowłókien celulozowych i celulozy nanokrystalicznej, a jako czynnik sieciujący zastosowano DETA. Napelniacze mineralne stosowano w ilości 5% mas. w przeliczeniu na CSBO, z wyjątkiem próby z kredą, wprowadzoną w ilości 10% mas.

W porównaniu z niemodyfikowaną próbką kompozyty NIPU zawierające kredę (F1), krzemionkę (F2), talk (F5) i miki (F7) wykazały znaczną poprawę wytrzymałości na rozciąganie, świadcząca o wysokiej efektywności tych modyfikacji. Wraz ze wzrostem wytrzymałości na rozciąganie wzrastała również twardość otrzymanych polihydroksyuretanów, z wyjątkiem próbek otrzymanych z krzemionką (F2) i miki (F7). Jednocześnie dla wszystkich modyfikowanych próbek zaobserwowano znaczny spadek wydłużenia przy zerwaniu, który dla krzemionki (F2), haloizytu (F4) i miki (F7) wyniósł ok. 70%. Zwiększenie zawartości talku do 10% spowodowało zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu z próbą z dodatkiem 5% napelniacza, przy jednoczesnym wzroście twardości próbki. Wyniki badań przedstawiono na rys. 3 i 4.

Ostatnią serię badań przeprowadzono z wykorzystaniem nanonapelniaczy

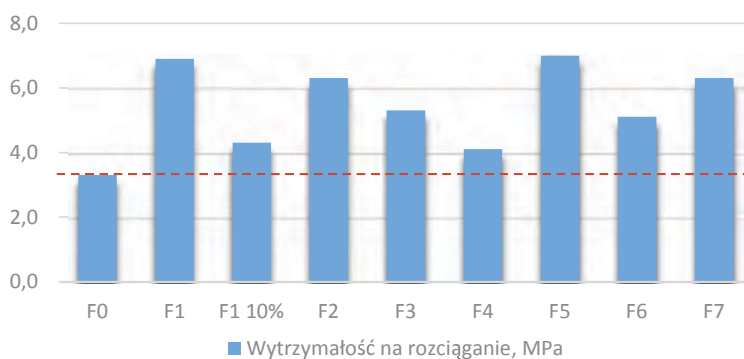


Fig. 3. Tensile strength of samples modified with mineral fillers

Rys. 3. Wytrzymałość na zerwanie próbek modyfikowanych napelniaczami mineralnymi

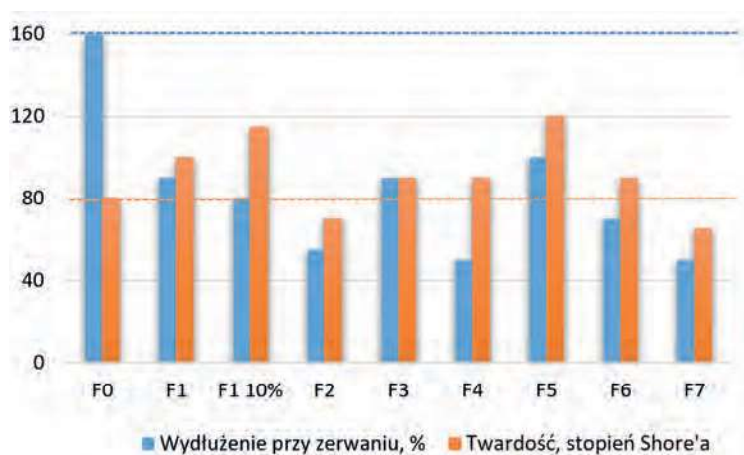


Fig. 4. Elongation at break and hardness of samples modified with mineral fillers

Rys. 4. Wydłużenie przy zerwaniu oraz twardość próbek modyfikowanych napelniaczami mineralnymi

celulozowych. Nanowłókna celulozowe NG01NC0201 (CNF), otrzymywane z bawełny, charakteryzowały się długością włókna 2–3  $\mu\text{m}$ , szerokością 10–20 nm i krystalicznością 92%. Celuloza nanokrystaliczna NG01NC0101 (CNC) charakteryzowała się długością włókien 300–900 nm, szerokością 10–20 nm i krystalicznością 92%. Na rys. 5 i 6 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych otrzymanych próbek.

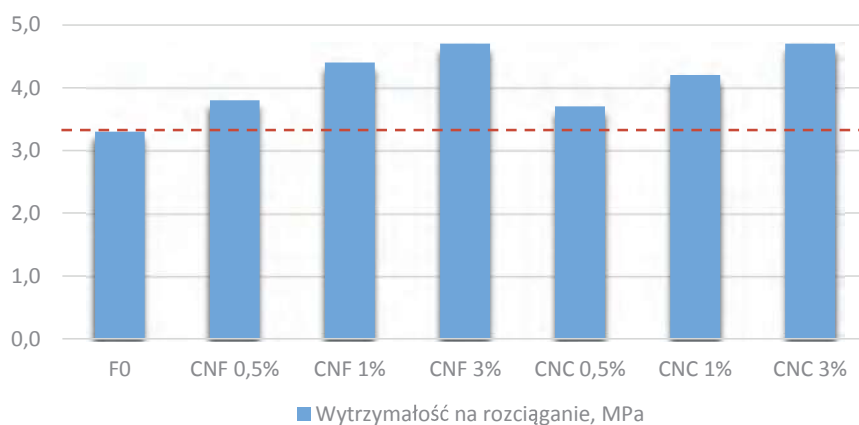


Fig. 5. Tensile strength of samples modified with nanocellulose fillers

Rys. 5. Wytrzymałość na rozciąganie próbek modyfikowanych napelniaczami nanocelulozowymi

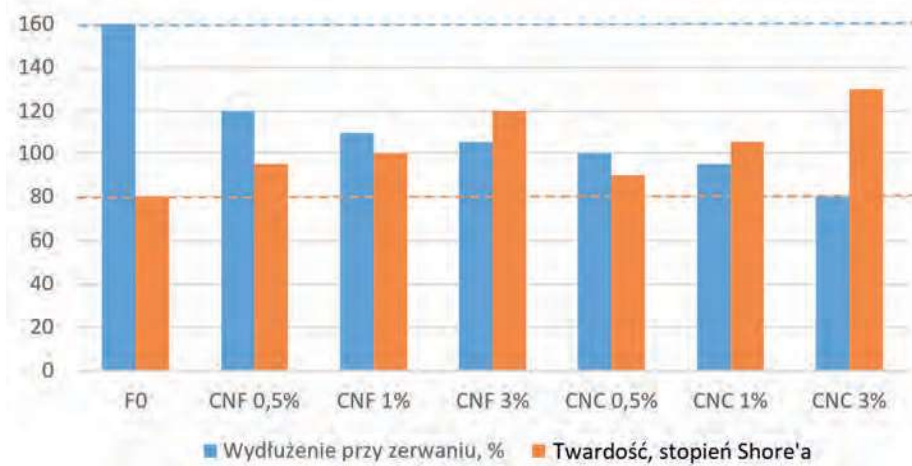


Fig. 6. Elongation at break and hardness of samples modified with nanocellulose fillers

Rys. 6. Wydłużenie przy zerwaniu oraz twardość próbek modyfikowanych napełniaczami nanocelulozowymi

Wraz ze zwiększaniem ilości napełniaczy nanocelulozowych, w otrzymywanych produktach obserwowano poprawę wytrzymałości na rozciąganie oraz wzrost twardości, przy czym wartości pierwszego z powyższych parametrów były nieco niższe niż w przypadku napełniaczy mineralnych. Porównując nanowłókna celulozowe z celulozą nanokrystaliczną, można stwierdzić, że CNF zapewnia większą wytrzymałość na rozciąganie przy mniejszym spadku wydłużenia przy zerwaniu.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że tworzywa polihydroksyuretanowe otrzymane z epoksydowanego oleju sojowego wykazują znaczny potencjał jako zrównoważona alternatywa dla konwencjonalnych poliuretanów na bazie izocyjanianów i polioli. Poprzez odpowiedni dobór i modyfikację aminowych środków sieciujących oraz wprowadzenie napełniaczy można w znacznym stopniu wpływać na właściwości mechaniczne i termiczne NIPU pod kątem zakładanej aplikacji.

Struktura utwardzaczy aminowych odgrywa kluczową rolę w otrzymywaniu produktów o pożądanych właściwościach. Diaminy cykloalifatyczne i aromatyczne, zwłaszcza XTA-801 i *m*-XDA, zapewniły większą wytrzymałość na rozciąganie i elastyczność w porównaniu z aminami alifatycznymi, które z kolei zapewniały znacznie krótsze czasy utwardzania. Parametr ten jest szczególnie istotny przy wytwarzaniu pian NIPU, w przypadku których zbyt mała reaktywność składników prowadzi do opadania piany, zanim zdąży ona sieciować. Wszystkie badane układy NIPU wykazywały termoplastyczny charakter, a także silną adhezję do metalu i drewna, dzięki czemu możliwe jest również ich zastosowanie jako klejów termotopliwych (hotmelt). Bazą hotmeltów są zwykle kopolimery etylenu z octanem winylu (EVA), poliolefiny lub poliuretany. Dzięki możliwości wytworzenia polimerów polihydroksyuretanowych o skrajnie różnych właściwościach, od sztywnych po elastyczne, a także dalszej modyfikacji kompozycji poprzez wprowadzenie odpowiednich napełniaczy, możliwe jest zastąpienie

dotychczas stosowanych w produkcji hotmeltów polimerów przez NIPU na bazie surowców odnawialnych.

Oprócz konieczności poprawy parametrów mechanicznych, barierą utrudniającą wprowadzenie na rynek nowych produktów na bazie NIPU jest brak handlowych węglanów cyklicznych, co może być pochodną długich czasów reakcji związków epoksydowych z CO<sub>2</sub>, jednak wiele ośrodków na świecie prowadzi badania nad nowymi układami katalitycznymi, pozwalającymi na skrócenie czasu ich syntezy. Prace te torują drogę do opracowania bardziej zrównoważonych materiałów poliuretanowych, eliminujących zagrożenia zdrowotne

i środowiskowe wynikające ze stosowania tradycyjnych poliuretanów.

*Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu DWD/4/21/2020.*

Otrzymano: 17-07-2024

## LITERATURA

- J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnama, A.R. Yuvara, *RSC Adv.* 2016, **6**, 114453.
- R.K. Gupta, P.K. Kahol, *Polyurethane chemistry. Renewable polyols and isocyanates*, ACS symposium series, American Chemical Society, Washington DC, 2021.
- Z. Wu, L. Tang, J. Dai, J. Qu, *J. Coat. Technol. Res.* 2019, **16**, 1233.
- J. Niesiołbódzka, J. Datta, *Green Chem.* 2023, **25**, 2482.
- G. Seychal, C. Ocando, L. Bonnaud, J. De Winter, B. Grignard, C. Detrembleur, H. Sardon, N. Aramburu, J.-M. Raquez, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2023, **5**, nr 7, 5567.
- M. Pawlak, K. Poblócki, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, D. Jacewicz, *Sci. Total Environ.* 2024, **934**, 173250.
- G. Rokicki, P. Parzuchowski, M. Mazurek, *Polym. Adv. Technol.* 2015, **26**, 707.
- H. Khattoon, S. Iqbal, M. Irfan, A. Darda, N.K. Rawat, *Prog. Org. Coat.* 2021, **154**, 106124.
- J. Datta, M. Włoch, *Polym. Bull.* 2016, **73**, 1459.
- A. Pierrard, A. Aqil, C. Detrembleur, C. Jérôme, *Biomacromolecules* 2023, **24**, 4375.
- K. Błażek, P. Kasprzyk, J. Datta, *Polymer* 2020, **205**, 122768.
- L. Li, W. Ge, B. Zhao, M. Adeel, H. Mei, S. Zhong, *Polymer* 2021, **213**, 123314.
- W. Dong, Y. Yoshida, T. Endo, *J. Polym. Sci.* 2021, **59**, 502.
- Y. Zhu, J. Yang, F. Mei, X. Li, C. Zhao, *Green Chem.* 2022, **24**, 6450.
- V. Sessini, C.N. Thai, H. Amorin, R. Jiménez, C. Samuel, S. Caillol, J. Cornil, S. Hoyas, S. Barrau, P. Dubois, i in., *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021, **9**, 14946.
- H. Chen, P. Chauhan, N. Yan, *Green Chem.* 2020, **22**, 6874.
- N. Fanjul-Mosteirín, L.P. Fonseca, A.P. Dove, H. Sardon, *Mater. Adv.* 2023, **4**, 2437.
- T. Theerathanagorn, T. Kessaratikoon, H. Rehman, V. D'Elia, D. Crespy, *Chin. J. Chem.* 2023, **42**, nr 6, 652.
- M. Ghasemlou, F. Daver, E.P. Ivanova, B. Adhikari, *Eur. Polym. J.* 2019, **118**, 668.
- C. Haniffa, K. Munawar, Y.C. Ching, H.A. Illias, C.H. Chuah, *Chem. Asian J.* 2021, **16**, nr 11, 1281.
- S. Das, V. D'Elia, L.-N. He, A.W. Kleij, T. Yamada, *Green Chem. Eng.* 2022, **3**, 93.
- N. Yadav, F. Seidi, D. Crespy, V. D'Elia, *ChemSusChem* 2019, **12**, nr 4, 724.
- A. Cornille, M. Blain, R. Auvergne, B. Andrioletti, B. Boutevin, B. Caillol, *Polym. Chem.* 2017, **8**, 592.
- Y. Ecochard, S. Caillol, *Eur. Polym. J.* 2020, **137**, 109915.
- X. Kong, L. Zhaob, J.M. Curtis, *Carbohydr. Polym.* 2016, **152**, 487.
- Y. Yang, B. Pössel, R. Müllhaupt, *Macromol. Mater. Eng.* 2020, **305**, 8.
- I.V. Khudyakov, R.D. Zopf, N.J. Turro, *Des. Monomers Polym.* 2009, **12**, 279.
- S. Hu, X. Chen, M.A. Bin Rusayyis, N.S. Purwanto, J.M. Torkelson, *Polymer*, 2022, **252**, 124971.
- Z. Hosgor, N. Kayaman-Apohan, S. Karatas, A. Gungor, Y. Menciloglu, *Adv. Polym. Technol.* 2012, **31**, nr 4, 390.
- PN-EN ISO 3001:2002, *Tworzywa sztuczne. Związki epoksydowe. Oznaczenie równoważnika epoksydowego.*
- PN-ISO 6286:1994, *Spektrometria absorpcyjna cząsteczkowa. Terminologia, informacje ogólne, aparatura.*
- J. Kea, X. Lia, F. Wanga, M. Kanga, Y. Fenga, Y. Zhaoa, J. Wang, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2016, **16**, 474.

*Modern biosurfactants.  
What are they and what makes them unique?*

## Nowoczesne biosurfaktanty. Czym są oraz co je wyróżnia?

DOI: 10.15199/62.2024.9.9

*A review, with 44 refs., of the characteristics of biosurfactants obtained by biotechnological processes and comparison of their properties with synthetic surfactants. The fundamentals of surfactant action and the structure of biosurfactant molecules, methods of obtaining and industrial applications were discussed.*

**Keywords:** surfactants, biosurfactants, SCs, CMC, biodegradability, environment

Przedstawiono charakterystykę biosurfaktantów otrzymywanych w procesach biotechnologicznych w zestawieniu z szeroko obecnie stosowanymi na rynku surfaktantami syntetycznymi. Podkreślono duży potencjał aplikacyjny biosurfaktantów wynikający z rosnącego zainteresowania konsumentów bardziej ekologicznymi zamiennikami syntetycznych związków powierzchniowo czynnych.

**Słowa kluczowe:** surfaktanty, biosurfaktanty, ZPC, CMC, biodegradowalność, środowisko naturalne

Już niemal od czasów starożytnych ludzie mieli do czynienia ze związkami powierzchniowo czynnymi (ZPC), czyli z tzw. surfaktantami. Wraz z postępowaniem cywilizacji zauważano coraz większy potencjał surfaktantów, przez co stały się one jednymi z najważniejszych surowców chemicznych. Jednakże wraz z rosnącą świadomością konsumentów rosły również obawy względem surfaktantów oraz ich niekorzystnego, a nawet toksycznego wpływu na środowisko naturalne i człowieka. Wzrastające obawy przyczyniły się do rozpoczęcia nowego etapu w syntezie ZPC, czyli do otrzymywania biosurfaktantów. Biosurfaktanty to związki powierzchniowo czynne (czyli obniżające napięcie powierzchniowe na granicy faz), jednak wytwarzane przez mikroorganizmy, rośliny, zwierzęta lub otrzymywane metodami syntezy enzymatycznej. Charakteryzują się one wysoką biodegradowalnością oraz obniżoną toksycznością, zachowując przy tym bardzo dobre właściwości obniżające

napięcie powierzchniowe, które są typowe dla syntetycznych surfaktantów. Mimo że w całej branży detergentowej dostrzegalny jest ciągły wzrost zainteresowania biosurfaktantami, to istnieją również pewne problemy związane z ich otrzymywaniem na skalę przemysłową. Pomimo trudności, takich jak wysokie koszty i mała produktywność stosowanych szczepów bakterii, to jednak produkcja biosurfaktantów z roku na rok zwiększa się.

Związki powierzchniowo czynne, powszechnie znane jako surfaktanty lub tenzydy, są bardzo zróżnicowaną grupą związków chemicznych o charakterze amfifilowym<sup>1)</sup>. Swoją popularność zawdzięczają przede wszystkim bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie oraz zdolnościom myjącym. ZPC znajdują zastosowanie w przemyśle agrochemicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym, spożywczym i petrochemicznym<sup>2-5)</sup>. Niektóre ZPC wykazują nawet właściwości przeciwdrobnoustrojowe, co pozwala na ich dodatkowe



Mgr Bartosz WOŹNIAK (ORCID: 0000-0002-7297-466X) w roku 2022 ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jest doktorantem w Zakładzie Chemii Stosowanej na tym samym wydziale. Pracuje w firmie Nowy Samochód SA na stanowisku specjalisty ds. wdrożeń. Specjalność – biodegradowalne surfaktanty, preparatyka i analiza nowoczesnych produktów kosmetyki samochodowej.



Mgr Antonina GARSTKA w roku 2024 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Pracuje w Nowy Samochód SA na stanowisku młodszy specjalista do spraw wdrożeń oraz jako pracownik laboratorium badawczego. Specjalizuje się w tematyce badania nowoczesnych surfaktantów i produktów do mycia zawierających biodegradowalne związki powierzchniowo czynne.

**Adres do korespondencji:**

Nowy Samochód SA, ul. Zbyszka Cybulskiego 3, 00-725 Warszawa, e-mail: barwoz6@amu.edu.pl



stosowanie jako tzw. biocydów. Pomimo szerokiej gamy możliwych zastosowań, surfaktanty wykorzystywane są przede wszystkim w przemyśle kosmetycznym oraz w chemii gospodarczej, które to branże z roku na rok zwiększają swoje zapotrzebowanie na ZPC o różnym charakterze<sup>6)</sup>.

Surfaktanty pełnią różne funkcje, jednak ich główną i najważniejszą rolą jest zmniejszanie napięcia powierzchniowego. Mają one zdolność do tworzenia miceli, które mogą koncentrować się na granicy faz, działając jako środki emulgujące oraz pieniące. Taki efekt jest możliwy do osiągnięcia dzięki unikatowej budowie cząsteczek ZPC, które mają asymetryczny szkielet z częściami zarówno hydrofobowymi, jak i lipofobowymi<sup>7)</sup>. Część hydrofobowa, potocznie nazywana ogonem surfaktantu, zazwyczaj jest łańcuchem węglowodorowym, zawierającym z reguły 8–18 atomów węgla. Częścią hydrofilową surfaktantu, powszechnie znaną jako jego głowa, jest najczęściej polarna grupa o charakterze zasadowym lub kwasowym. Do częstych przykładów fragmentów hydrofilowych o charakterze zasadowym należą pierwszorzędowe grupy aminowe ( $-\text{NH}_2$ ), drugorzędowe grupy aminowe ( $-\text{NHR}$ ) i trzeciorzędowe grupy aminowe ( $-\text{NR}_2$ )<sup>2, 7)</sup>. W przypadku fragmentów o charakterze kwasowym wyszczególnić można grupy: siarczanową  $-\text{OSO}_3\text{H}$ , karboksylową  $-\text{COOH}$  i sulfonową  $-\text{SO}_3\text{H}$ <sup>2)</sup>. Oprócz grup o charakterze zasadowym lub kwasowym, częścią hydrofilową surfaktantów może być również grupa hydroksylowa, reszty cukrowe oraz grupy alkoksylowe, takie jak etoksylova lub propoksylova<sup>8)</sup>.

Istnieje wiele możliwości podziału ZPC, jednakże ze względu na skład chemiczny części polarnej można wyszczególnić surfaktanty: (i) anionowe, które posiadają przynajmniej jedną grupę funkcyjną, która w rozpuszczalniku o charakterze polarnym tworzy ujemnie naładowane jony; jest to najczęściej stosowana grupa surfaktantów występująca w większości detergentów wykorzystywanych w gospodarstwach domowych; znajdują one zastosowanie również przy usuwaniu produktów petrochemicznych z gleby oraz w preparatach farmaceutycznych, gdzie tworzą wiązania bezpośrednie z lekami<sup>8, 9)</sup>; do najczęściej stosowanych syntetycznych surfaktantów anionowych należą laurylosiarczan sodu SLS (*sodium lauryl sulfate*) i liniowe sulfoniany alkilobenzenu LABS (*linear alkylbenzene sulfonates*) (rys. 1); (ii) kationowe, które mają przynajmniej

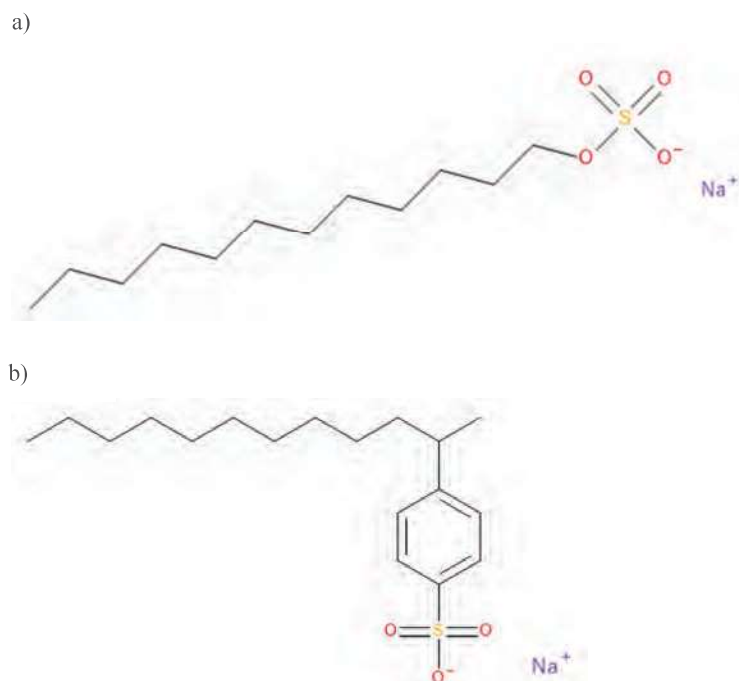


Fig. 1. Structural formula of a) sodium lauryl sulfate, b) linear sodium alkylbenzene sulfonate

Rys. 1. Wzór strukturalny a) laurylosiarczanu sodu, b) liniowego alkilobenzenosulfonianu sodu

jedną grupę funkcyjną, która w rozpuszczalniku polarnym tworzy dodatnio naładowane jony organiczne<sup>7)</sup>; jako przykładowy kationowy ZPC można wymienić bromek heksadecylotrimetyloamoniowy CTAB (*cetrimonium bromide*) (rys. 2)<sup>10)</sup>; (iii) amfoteryczne, których zachowanie zależy przede wszystkim od wartości pH roztworu, w którym się znajdują, ponieważ ich cząsteczki mają możliwość zmiany ładunku na kationowy lub anionowy; jednym z bardziej znanych przykładów takich związków jest 3-(*N,N*-dimetylooktyloamoniopropanosulfonian (SB3-8)

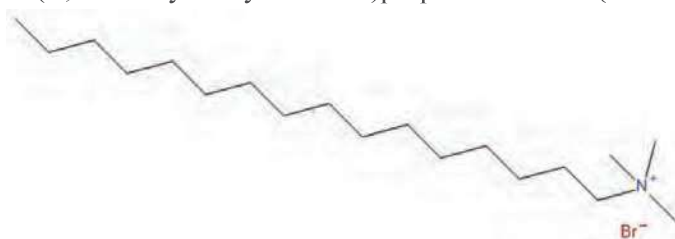


Fig. 2. Structural formula of hexadecyltrimethylammonium bromide

Rys. 2. Wzór strukturalny CTAB



Dr Agata WAWRZYŃCZAK (ORCID: 0000-0003-3815-4841) stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 2007 r. na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. W 2011 r. odbyła staż podoktorski na Wydziale Technologii Chemicznej i Katalizy Heterogenicznej w RWTH Aachen University (Niemcy). Obecnie pracuje jako starszy wykładowca na Wydziale Chemii UAM. Specjalność – synteza, modyfikacja, charakterystyka i zastosowanie uporządkowanych materiałów nanoporowatych, a także nowoczesne strategie syntezy i badań kosmetyków oraz ich składników.



Prof. dr hab. Izabela NOWAK (ORCID: 0000-0002-1113-9011) w roku 1997 uzyskała stopień doktora, a w 2008 r. stopień doktora habilitowanego na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Była stypendystką Fundacji Fulbrighta oraz Kościuszkowskiej. W 2014 r. otrzymała nominację profesorską. Od 2009 r. jest kierownikiem Zakładu Chemii Stosowanej na Wydziale Chemii UAM, a od 2019 r. pełni funkcję prezesa ZG PTChem. Specjalność – synteza i modyfikacja nowych uporządkowanych mezooporowatych materiałów, synteza wysokowartościowych i masowych chemikaliów z użyciem heterogenicznych katalizatorów, w tym z użyciem biomasy, nowatorskie metody analityczne w zakresie chemii kosmetycznej, farmaceutycznej i stosowanej, nowoczesne strategie preparatyki i badania kosmetyków oraz kosmeceutyków.

#### Adres do korespondencji:

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

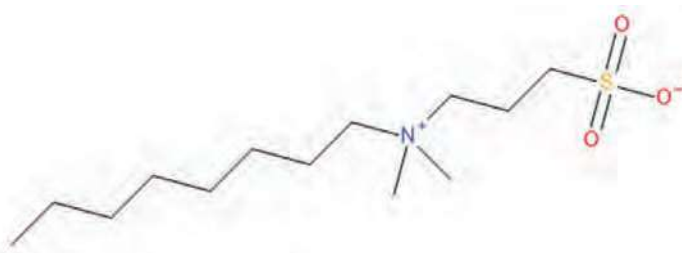


Fig. 3. Structural formula of 3-(N,N-dimethyloctylammonio)propanesulfonate (SB3-8)

Rys. 3. Wzór strukturalny 3-(N,N-dimetylooktyloamonio)propanosulfonianu (SB3-8)

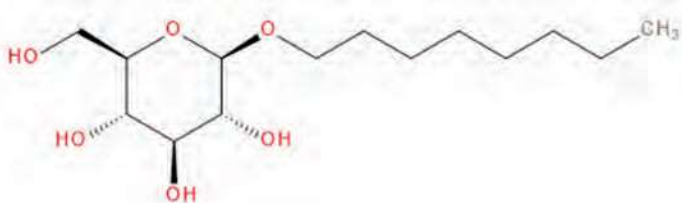


Fig. 4. Structural formula of decyl glucoside

Rys. 4. Wzór strukturalny glikozydu decylowego

(rys. 3)<sup>8, 11</sup>); (iv) niejonowe, które nie mają żadnego ładunku i cechują się bardzo silną kompatybilnością z surfaktantami anionowymi oraz kationowymi; stosowane są głównie jako emulgatory, środki zwilżające oraz stabilizujące pianę; dodatkowo znajdują zastosowanie jako nośniki leków lub w preparatach o charakterze pestycydów<sup>8</sup>); do jednych z najczęściej stosowanych surfaktantów niejonowych należy glikozyd decylowy (rys. 4)<sup>10</sup>); (v) mezojonowe, które są podklasą betain i charakteryzują się budową cząsteczki typową dla dipolarnych związków heterocyklicznych, zarówno pięcio-, jak i sześcioczłonowych<sup>2</sup>).

Surfaktanty można także podzielić na cztery grupy w zależności od sposobu ich otrzymywania. Pierwszą z nich są ZPC syntetyczne otrzymywane przez przemysł petrochemiczny (z ropy naftowej). Drugą grupę stanowią surfaktanty częściowo naturalne, gdzie alkohole i kwasy tłuszczowe otrzymywane są z tłuszczów i olejów naturalnych (olej sojowy, palmowy, słonecznikowy, miąższ i olej kokosowy). Kolejną grupą są ZPC pochodzenia naturalnego, takie jak alkilopoliglikozydy, które co prawda pozyskiwane są z materiału roślinnego, ale nadal powstają w wyniku zastosowania tradycyjnych procesów chemicznych. Do czwartej grupy zalicza się biosurfaktanty, które są przedmiotem tej pracy.

## Wpływ syntetycznych surfaktantów na środowisko

Zapotrzebowanie, a tym samym i produkcja ZPC wzrastają z roku na rok. Niestety, duży procent wykorzystywanych surfaktantów, szczególnie tych w gospodarstwach domowych, finalnie trafia do gleby, zbiorników wodnych lub komunalnych oczyszczalni ścieków, co stanowi poważny problem środowiskowy<sup>12</sup>). Toksyczny wpływ surfaktantów na środowisko zaczyna się już na etapie ich syntezy,

która przyczynia się do zwiększenia poważnych problemów związanych z globalnym ociepleniem, takich jak zmiany klimatyczne, zaburzenie warstwy ozonowej oraz emisja gazów cieplarnianych. Wynika to z przemian stosowanych w trakcie syntezy surfaktantów występujących zarówno w przypadku syntezy petrochemicznej, jak i oleochemicznej, które opierają się na silnie energochłonnych procesach hydrolizy, uwodornienia i transestryfikacji. Niekorzystny wpływ produkcji oraz utylizacji surfaktantów związany jest z<sup>5</sup>): (i) emisją do atmosfery gazów, takich jak m.in. CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> czy NO<sub>x</sub>, (ii) zakwaszaniem rzek i jezior, (iii) zmianami wzrostu oraz fotosyntezy niektórych glonów, (iv) zmianami fizycznymi oraz biologicznymi gleb, zwłaszcza hamowaniem oraz uśmiercaniem korzeni, np. pszenicy, oraz (v) spalnianiem procesów fotosyntezy i zawartości chlorofili w roślinach, np. w fasoli.

Wraz z rosnącą świadomością konsumentów oraz zainteresowaniem dbałością o otaczające nas środowisko, część producentów syntetycznych surfaktantów podjęła odpowiednie działania, co przyczyniło się do stworzenia nowej idei ekologizacji przemysłu, w której do syntezy surfaktantów stosowane będą materiały odnawialne. Spowodowałyby to otrzymanie nowych, łagodniejszych i bardziej ekologicznych surfaktantów, które nie miałyby tak szkodliwego wpływu na środowisko naturalne. Szacuje się, że podjęcie takich działań pozwoliłoby m.in. na obniżenie stopnia uwalniania CO<sub>2</sub> o 37% w krajach Unii Europejskiej. Ponadto sam proces syntezy ZPC również mógłby obniżyć stopień obciążenia środowiska, głównie w przypadku modyfikacji chemicznej surowców odnawialnych lub poprzez wykorzystanie mechanizmów biosyntezy opartej na roślinach, drożdżach lub innych drobnoustrojach<sup>13</sup>).

## Biosurfaktanty

Biosurfaktanty są to związki obniżające napięcie powierzchniowe na granicy faz, wytwarzane przez mikroorganizmy, rośliny, zwierzęta lub otrzymywane metodami syntezy enzymatycznej. Znajdują się one wewnątrz komórek określonych drobnoustrojów, na ich powierzchni lub są wydzielane pozakomórkowo. Tak jak „klasyczne” tenzydy, biosurfaktanty również mają amfifilową budowę, czyli część hydrofilową stanowi zazwyczaj fragment sacharydowy lub aminokwasowy, a część hydrofobową element kwasu tłuszczowego lub układu steroidowego. Część hydrofobowa tego typu surfaktantu może być połączona z częścią hydrofilową wiązaniem estrowym, glikozydowym, laktonowym lub amidowym<sup>14-21</sup>).

Często stosowana klasyfikacja biosurfaktantów polega na przydzieleniu ich do jednej z dwóch grup na podstawie wielkości cząsteczki. Podawana średnia masa cząsteczkowa wszystkich biosurfaktantów wynosi 500–1500 Da. Można je podzielić na substancje o względnie małej masie cząsteczkowej, np. glikolipidy, liposacharydy, lipopeptydy, fosfolipidy i neutralne lipidy, substancje o dużej masie cząsteczkowej z przewagą polimerów, takie jak biodispersan,

emulsan, oraz na tzw. specyficzne biosurfaktanty, np. całe komórki niektórych drobnoustrojów (*Cyanobacteria*)<sup>22</sup>.

Struktura cząsteczki biosurfaktantu również jest jednym z czynników, wg których można podzielić tę grupę związków<sup>19–23</sup>. Glikolipidy składają się z połączonego wiązaniem glikozydowym kwasu tłuszczowego lub fragmentu cukrowego (glikokoniugaty). Dobór węglowodorów stosowanych do ich otrzymywania silnie wpływa na właściwości, a w szczególności na stopień polarności biosurfaktantów<sup>24</sup>. Przykładem takich związków są ramnolipidy (RL, produkowane m.in. przez *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas sp.*, *Pseudomonas chlororaphis*, *Serratia rubidea*) i soforolipidy (SL, *Candida bombicola*, *C. apicola*, *C. lipolytica*, *C. riodocensis*, *Torulopsis magnoliae*, *T. bombicola*, *Trichosporon asahii*, *Mucor mucedo*, *Aspergillus flavus*, *Trichoderma viridis*, *Fusarium sp.* S33 i *Rhizopus oryzae*) (rys. 5), lipidy celobiozy, trehalo(zol)lipidy TL (szczepty bakterii: *Arthrobacter paraffineus*, *Rhodococcus erythropolis*, *Gordonia amarae* i *Nocardia sp.*)

oraz mannozyloerytrytololipidy (MEL) i mannozyloamantylolipidy (MML). Glikolipidy są obecnie najczęściej badanymi biosurfaktantami.

Drugą grupą są liposacharydy, lipidowo-polisacharydowe heteropolimery, inaczej biosurfaktanty polimerowe, charakteryzujące się wysoką masą cząsteczkową, a także dobrą rozpuszczalnością w wodzie, np. emulsan (produkowany

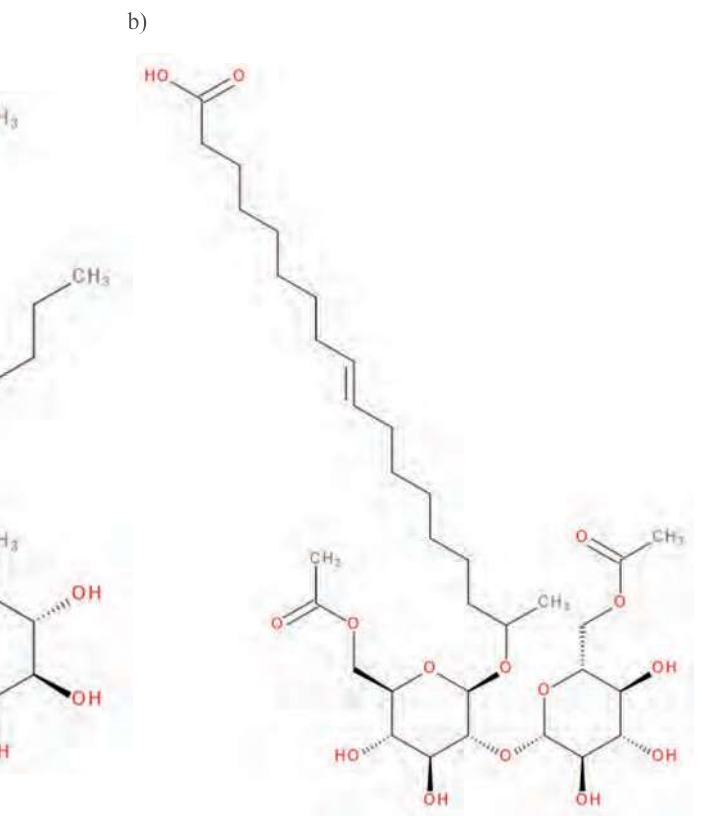


Fig. 5. Structural formula of an example a) rhamnolipid, b) soforolipid

Rys. 5. Wzór strukturalny przykładowego a) ramnolipidu, b) soforolipidu

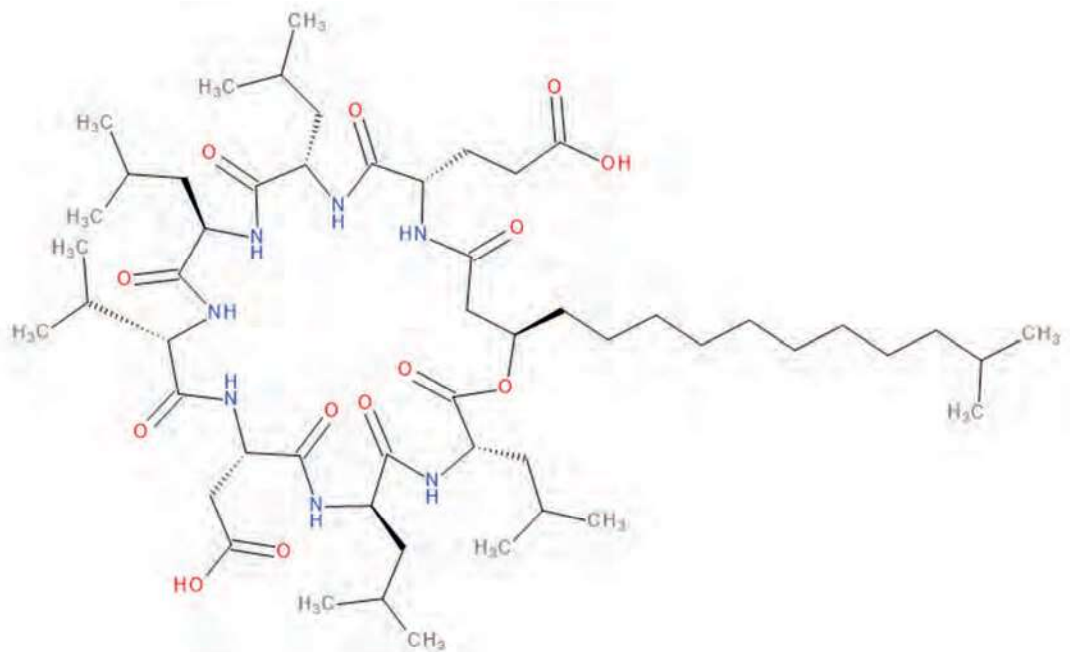


Fig. 6. Structural formula of surfactin

Rys. 6. Wzór strukturalny surfaktyny

m.in. przez *Acinetobacter calcoaceticus* czy *Acinetobacter venetianus*) lub posan (*Candida lipolytica*, *C. tropicalis*). Trzecia grupa to lipopeptydy, które zawierają w swojej budowie cząsteczki peptydu połączone w sposób liniowy lub cykliczny z tzw. ogonem lipidowym. W tej grupie można wyszczególnić surfaktynę (rys. 6) oraz subtylizynę, które otrzymywane są dzięki *Bacillus subtilis*, a także gramicy-

dyne, za której syntezę odpowiedzialne są *Bacillus brevis*. Do grupy biosurfaktantów zaliczyć można też fosfolipidy, neutralne lipidy oraz białka hydrofobowe<sup>15</sup>).

W odróżnieniu od swoich syntetycznych odpowiedników biosurfaktanty cechują się skuteczniejszym obniżaniem napięcia powierzchniowego i międzyfazowego, mniejszą toksycznością, większą biodegradowalnością, lepszą kompatybilnością środowiskową i większą stabilnością przy ekstremalnych wartościach temperatury, pH i zasolenia środowiska<sup>14-16</sup>).

Obecnie biosurfaktanty stosowane są w przemyśle farmaceutycznym, co wynika z ich działania przeciwrzybiczego, przeciwbakteryjnego i przeciwwirusowego. W sektorze chemicznym zastosowanie znajdują jako detergenty i emulgatory, szczególnie w chemii kosmetycznej, gdzie wykorzystywane są soforolipidy o właściwościach higroskopijnych i pobudzających metabolizm fibroblastów w skórze<sup>25</sup>). Bardzo ważnym obszarem wykorzystania omawianych związków jest przemysł naftowy, gdzie biosurfaktanty wspomagają grupowanie i ekstrakcję uwieczonych w ziemi węglowodorów. Pomagają one także w oczyszczaniu wycieków ropy naftowej i przyspieszają jej rozkład przez mikroorganizmy. Tak różnorodne możliwości zastosowania sprawiły, że biosurfaktanty są obecnie jednymi z najbardziej wszechstronnych chemikaliów stosowanych w przemyśle<sup>15, 26, 27</sup>).

Biosurfaktanty mogą być bezpośrednio syntetyzowane przez mikroorganizmy lub otrzymywane w wyniku reakcji enzymatycznej metodą biotransformacji. Można je również wydzielać bezpośrednio z niektórych produktów pochodzenia roślinnego, tak jak ma to miejsce w przypadku lecytyny pozyskiwanej z nasion soi<sup>28-34</sup>). Należy jednak podkreślić, że biosurfaktanty znajdujące się wewnątrz komórek mikroorganizmów lub zaadsorbowane na ich powierzchni są trudne do wyizolowania i ich otrzymywanie łączy się z dużymi kosztami. Dodatkowym czynnikiem, który zmniejsza ich masowe wykorzystanie w przemyśle, szczególnie w tym związanym z produkcją żywności, jest także niedostateczna baza danych na temat potencjalnych zagrożeń dla zdrowia człowieka<sup>35</sup>).

Podczas produkcji biosurfaktantów nadzwyczaj ważnym etapem jest ich separacja z podłoża hodowlanego. Dobór metody jest uwarunkowany ładunkiem jonowym, rozpuszczalnością w wodzie oraz rozłokowaniem na komórce mikroorganizmu (wewnętrzne, zewnętrzne lub związane z komórką). Najczęściej stosowane techniki izolacji biotenzydów to: wytrącanie kwasem (np. HCl), siarczanem(VI) amonu, etanolem lub acetonem, ekstrakcja z wykorzystaniem heksanu, butanolu, pentanu, octanu etylu lub mieszaniny rozpuszczalników, takich jak dichlorometan-metanol i chloroform-metanol, chromatografia jonowymienna, frakcjonowanie piany i flokulacja oraz krystalizacja<sup>24, 36</sup>).

Pomimo tak licznych zalet oraz możliwości zastosowań, biosurfaktanty stwarzają też niestety problemy. Do jednych z największych problemów przy produkcji zielonych tenzydów należy zaliczyć wysokie koszty związane z pozyskiwaniem surowców spełniających potrzeby żywieniowe mikroorganizmów. Surowce te muszą zawierać odpowiednie proporcje między węglowodanami i lipidami, które zapewnią

wysoki poziom metabolizmu drobnoustrojów oraz udaną produkcję konkretnego biosurfaktantu<sup>37</sup>). W tym przypadku bardzo często spotykanym rozwiązaniem jest stosowanie substratów odpadowych, co pozwala na zmniejszenie zanieczyszczenia środowiska, ale także i zmniejszenie kosztów produkcji<sup>38</sup>). Innym bardzo często spotykanym problemem jest również bardzo obfita ilość piany wytwarzanej podczas produkcji, wynikająca z silnych właściwości pianotwórczych biosurfaktantów. Jest to czynnik zdecydowanie utrudniający oraz spowalniający produkcję, któremu można jednak stopniowo zapobiegać poprzez stosowanie rozcieńczonych pożywek. Niestety, wykorzystywane szczepy drobnoustrojów charakteryzują się często małą produktywnością<sup>39</sup>).

## Właściwości fizyczno-chemiczne biosurfaktantów

Krytyczne stężenie miceli CMC (*critical micelle (micellar) concentration*) to parametr fizyczno-chemiczny służący do określenia najmniejszej ilości tenzydu wymaganej do zmniejszenia napięcia powierzchniowego roztworu. Stan ten jest osiągnięty, gdy pojedyncze cząsteczki surfaktantu (monomery) są w równowadze z formami zagregowanymi. Wraz ze wzrostem stężenia ZPC może dochodzić do obniżenia energii swobodnej układu oraz zmiany kształtu micel z kulistych na niesferyczne lub usieciowane. To właśnie poprzez zdolność do tworzenia miceli biosurfaktanty cechują się tak silnymi właściwościami myjącymi oraz solubilizującymi. Niejonowe biosurfaktanty charakteryzują się znacznie niższymi wartościami CMC w porównaniu z najczęściej stosowanymi anionowymi lub kationowymi ZPC. W przypadku stężenia biotenzydu większego od wartości CMC obserwuje się efekt wzrostu ilości rozpuszczanych hydrofobowych związków organicznych<sup>2, 4, 8, 40</sup>).

Na wielkość agregatów tworzących się w roztworach tenzydów wpływa budowa cząsteczki (długość łańcucha alkiłowego, rodzaj głowy polarnej, rodzaj przeciwjonu), skład roztworu (stężenie surfaktantu, rodzaj i stężenie nieelektrolitów i elektrolitów), rodzaj rozpuszczalnika oraz temperatura i ciśnienie<sup>2, 4, 8, 40</sup>). Wśród czynników wpływających na wartość CMC biosurfaktantu należy wyszczególnić również proces samoagregacji cząsteczek, którą można podzielić na micelną, heksagonalną, sześcienną i lamelną. Proces ten regulowany jest poprzez takie czynniki, jak polarność, siła jonowa i temperatura rozpuszczalnika oraz występujące oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami<sup>28</sup>). Należy zaznaczyć, że wartość CMC jest również wyznacznikiem skuteczności działania biosurfaktantu<sup>23</sup>). Większość biosurfaktantów odznacza się wartościami CMC znajdującą się w przedziale 1–2000 mg/L, w zależności od struktury. W porównaniu z ich syntetycznymi odpowiednikami, wiele biosurfaktantów charakteryzuje się znacznie niższymi wartościami CMC oraz napięcia międzyfazowego. Niska wartość CMC jest zjawiskiem korzystnym, gdyż oznacza mniejsze zapotrzebowanie ilościowe biosurfaktantu do zmniejszenia napięcia powierzchniowego. Wskazuje to zatem jednoznacz-

Tabela. Przykładowe parametry fizyczno-chemiczne wybranych glikolipidów<sup>36)</sup>

Typ biosurfaktantu	CMC, mg/L	HLB
Soforolipidy	5–100	10–13
Ramnolipidy	10–230	15–24
Mannozyloerytrytylolidy (MEL)	≤ 20	8–12

nie na większą wydajność oraz skuteczność biosurfaktantów w porównaniu z ich syntetycznymi odpowiednikami. Jest to również korzystniejsze ze względów ekonomicznych. Odnotowuje się, że biosurfaktanty potrafią zmniejszyć napięcie powierzchniowe wody z 72 mN/m do 30–40 mN/m, a nawet poniżej tych wartości, natomiast w przypadku napięcia między fazami oleju i wody z 40 mN/m do nawet 1 mN/m<sup>22, 23)</sup>. Surfaktyna już w bardzo małym stężeniu (13–30 mg/L) obniża napięcie powierzchniowe wody z 72 do 27 mN/m, jest także silnie pianotwórcza, natomiast wykazuje niewielką aktywność emulgacyjną<sup>41)</sup>. Należy też nadmienić, że rozpuszczalność surfaktantów w wodzie, jak i tworzenie przez nie dyspersji związane jest z wartością HLB (współczynnik równowagi hydrofilowo-hydrofobowej)<sup>2)</sup>. Przykładowe wartości CMC oraz HLB dla wybranych przedstawicieli glikolipidów przedstawiono w tabeli.

## Podsumowanie

Dotychczas stosowane syntetyczne ZPC zaczęły być wypierane poprzez nowe, bardziej ekologiczne oraz mniej szkodliwe biosurfaktanty. Biosurfaktanty o właściwościach powierzchniowo czynnych zbliżonych do swoich syntetycznych odpowiedników cechują się jednocześnie znacznie mniejszą toksycznością dla środowiska i zdrowia ludzkiego, wysoką biodegradowalnością oraz lepszą stabilnością w warunkach ekstremalnej temperatury, pH oraz zasolenia. Pomimo dotychczasowych problemów związanych z procesami produkcyjnymi biosurfaktantów wykazują one niesamowity potencjał aplikacyjny i są już wykorzystywane w procesach przetwórstwa ropy naftowej, w rolnictwie oraz w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym. Biorąc pod uwagę wszystkie przedstawione zalety biosurfaktantów w porównaniu z klasycznymi ZPC otrzymywanymi syntetycznie oraz wzrost proekologicznej świadomości producentów i konsumentów, można przewidywać dalszy rozwój technologii otrzymywania ZPC w procesach biotechnologicznych, a także silny rozwój rynku produktów zawierających biosurfaktanty. Szacuje się, że globalny rynek biosurfaktantów w 2021 r. osiągnął 4,8 mld USD, a przewiduje się, że do 2026 r. osiągnie 6,3 mld USD<sup>42)</sup>. Obecnie potencjalnymi dostawcami tego typu związków w Europie są tak znaczące firmy, jak Evonik, Givaudan, Holiferm i Solvay<sup>43)</sup>. Należy też nadmienić, że w czerwcu 2024 r. Evonik uruchomił w Słowacji produkcję biosurfaktantów ramnolipidowych na skalę przemysłową<sup>44)</sup>.

Otrzymano: 24-07-2024

- [1] M. Sikora, *Świat Przem. Kosmet.* 2014, **4**, 28.
- [2] R. Zieliński, *Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowanie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań 2013.
- [3] J. Falbe, *Surfactants in consumer products. Theory, technology and application*, Springer, Berlin, Heidelberg 1987.
- [4] A. Kołodziejczak, *Kosmetologia*, PZWL, Warszawa 2021.
- [5] S. Rebello, A.K. Asok, S. Mundayoor, M. Jisha, *Environ. Chem. Lett.* 2014, **12**, 275.
- [6] A.B. Moldes, L. Rodríguez-López, M. Rincón-Fontán, A. López-Prieto, X. Vecino, J.M. Cruz, *Int. J. Mol. Sci.* 2021, **22**, 2371.
- [7] T.P. Knepper, J.L. Berna, *Compr. Anal. Chem.* 2003, **40**, 1.
- [8] D. Bajpai, V.K. Tyagi, *Tenside Surf. Det.* 2010, **47**, nr 3, 190.
- [9] A.B. Caracciolo, M. Cardoni, T. Pescatore, L. Patrolocco, *Environ. Pollut.* 2017, **226**, 94.
- [10] J. Eastoe, R.F. Tabor, [w:] *Colloidal foundations of nanoscience* (red. D. Berti, G. Palazzo), Elsevier, 2022, 153.
- [11] R. Sarkar, A. Pal, A. Rakshit, B. Saha, *J. Surfact. Deterg.* 2021, **24**, 709.
- [12] G. Jena, K. Dutta, A. Daverey, *Chemosphere* 2023, **341**, 140082.
- [13] I.M. Banat, Q. Carboué, G. Saucedo-Castañeda, J. de Cázares-Marinero, *Bioresour. Technol.* 2021, **320A**, 124222.
- [14] S.A. Qamar, S. Pacifico, *J. Environ. Chem. Eng.* 2023, **11**, nr 6, 111555.
- [15] A. Karnwal, S. Shrivastava, A.R. Mohammad Said Al-Tawaha, G. Kumar, R. Singh, A. Kumar, A. Mohan Yogita, T. Malik, *Biomed. Res. Int.* 2023, nr 1, 2375223.
- [16] A.R. Markande, D. Patel, S. Varjani, *Bioresour. Technol.* 2021, **330**, 124963.
- [17] C.E. Drakontis, S. Amin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2020, **48**, 77.
- [18] R. Jahan, A.M. Bodratti, M. Tsianou, P. Alexandridis, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020, **275**, 102061.
- [19] T.R. Bjerk, P. Severino, S. Jain, C. Marques, A.M. Silva, T. Pashirova, E.B. Souto, *Bioengineering* 2021, **8**, nr 8, 115.
- [20] A.N. Zargar, M. Kumar, P. Srivastava, [w:] *Biosurfactants. Challenges and future outlooks* (red. R. Aslam, M. Mobin, J. Aslam, S. Zehra), Springer, Cham 2023, 551.
- [21] E. Eras-Muñoz, A. Farré, A. Sánchez, X. Font, T. Gea, *Bioengineered* 2022, **13**, nr 5, 12365, <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2074621>.
- [22] L.A. Sarubbo, M. da G.C. Silva, I.J.B. Durval, K.G.O. Bezerra, B.G. Ribeiro, I.A. Silva, M.S. Twigg, I.M. Banat, *Biochem. Eng. J.* 2022, **181**, 108377.
- [23] D.S. Sansarode, S. Sahasrabudhe, *J. Emerg. Technol. Innov. Res.* 2018, **5**, 160.
- [24] D. Lisowski, E. Sikora, *Przem. Chem.* 2024, **103**, 786.
- [25] B.L.P. Santos, I.M.M. Vieira, D.S. Ruzene, D.P. Silva, *Environ. Res.* 2024, **244**, 117879.
- [26] N. Sharma, M. Lavania, B. Lal, *Front. Microbiol.* 2023, **14**, 1254557.
- [27] X. Vecino, J.M. Cruz, A.B. Moldes, L.R. Rodrigues, *Crit. Rev. Biotechnol.* 2017, **37**, 911.
- [28] B.G. Ribeiro, J.M.C. Guerra, L.A. Sarubbo, *Biotech. Progress.* 2020, **36**, e3030.
- [29] S. Patel, A. Homaei, S. Patil, A. Daverey, *Appl. Microbiol. Biotech.* 2019, **103**, 27.
- [30] M. Henkel, R. Hausmann, [w:] *Biobased surfactants*, AOCS Press, 2019, 41.
- [31] K.G.O. Bezerra, I.G.S. Silva, F.C.G. Almeida, R.D. Rufino, L.A. Sarubbo, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 2021, **34**, 102036.
- [32] S.V. Gein, O.A. Kochina, M.S. Kuyukina, I.B. Ivshina, *Bull. Exp. Biol. Med.* 2018, **165**, 368.
- [33] A.R. Markande, D. Patel, S. Varjani, *Bioresour. Technol.* 2021, **330**, 124963.
- [34] P.R.F. Marcelino, F. Gonçalves, I.M. Jimenez, B.C. Carneiro, B.B. Santos, S.S. da Silva [w:] *Lignocellulosic biorefining technologies* (red. A.P. Ingle, A.K. Chandel, S.S. Silva), John Wiley & Sons Ltd., 2020, 159.
- [35] D. Sharma, D. Singh, G.M. Sukhbir-Singh, B.M. Karamchandani, G.K. Aseri, I.M. Banat, S.K. Satpute, *Molecules* 2023, **28**, 2823.
- [36] E.O. Fenibo, S.I. Douglas, H.O. Stanley, *J. Adv. Microbiol.* 2019, **18**, 1.
- [37] L.A. Sarubbo, M. da Gloria, C. Silva, I.J.B. Durval, K.G.O. Bezerra, B.G. Ribeiro, I.A. Silva, M.S. Twigg, I.M. Banat, *Biochem. Eng. J.* 2022, **181**, 108377.
- [38] C.C. Femina, P.S. Kumar, G. Mohanakrishna, R.V. Hemavathy, G. Rangasamy, T.M. Aminabhavi, *Chemosphere* 2023, **312**, nr 1, 137326.
- [39] S. De, S. Malik, A. Ghosh, R. Saha, B. Saha, *RSC Advances* 2015, **5**, 65757.
- [40] A. Piotrowska-Kirschling, J. Drzeżdżon, D. Jacewicz, L. Chmurzyński, *Wiad. Chem.* 2018, **72**, 11.
- [41] K. Paraszkiwicz, A. Kuśmierska, *J. Health Stud. Med.* 2017, **1**, 57.
- [42] R. Muthaiyan Ahalliya, F. Selta, D. Raja, K. Rangasamy, V. Arumugam, S. Palanisamy, K. Saikia, A.K. Rathankumar, N.A. Al-Dhabi, M.V. Arasu [w:] *Multifunctional microbial biosurfactants* (red. P. Kumar, R.C. Dubey), Springer, Cham 2023, 495.
- [43] <https://www.reportsinsights.com/industry-forecast/biosurfactants-market-statistical-analysis-665455>, dostęp 23.08.2024 r.
- [44] <https://www.chemiaibiznes.com.pl/artykuly/evonik-uruchomil-pierwszy-naswiecie-zaklad-biosurfaktantow-ramnolipidowych>, dostęp 23.07.2024 r.