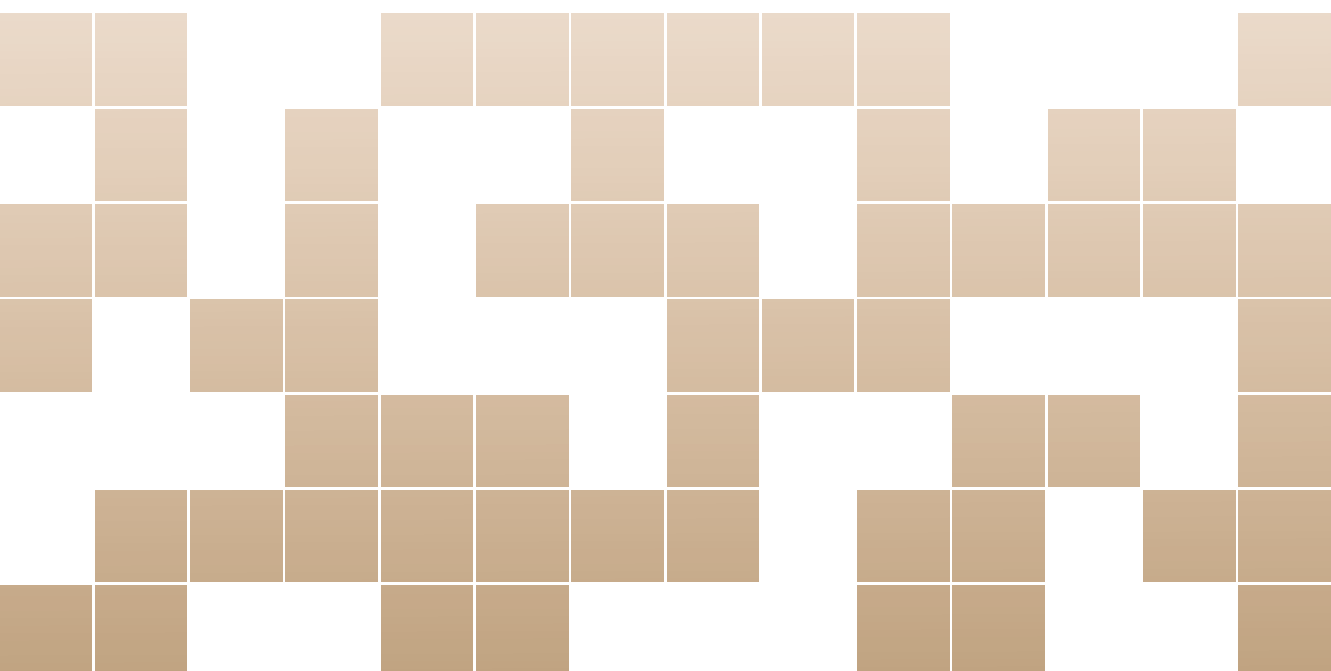


# Zastosowania nauki

Tom 3

**Chemia**





Projekt pt.: „**MODELOWE ROZWIĄZANIA NA TRUDNE WYZWANIA - Plan Rozwoju Lokalnego i Instytucjonalnego Stalowej Woli**”, o wartości 15 328 498,86 zł, realizowany jest w ramach Programu Rozwój Lokalny. Projekt dofinansowany został ze środków Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014-2021 (85%) oraz ze środków Budżetu Państwa (15%). Projekt ma na celu poprawę rozwoju lokalnego i instytucjonalnego Stalowej Woli. Projektem zarządza Lider – Gmina Stalowa Wola.

**Wspólnie działamy na rzecz Europy zielonej, konkurencyjnej i sprzyjającej integracji społecznej.**  
[www.norwaygrants.pl](http://www.norwaygrants.pl) i [www.norwaygrants.org](http://www.norwaygrants.org)

Materiały dydaktyczne opracowane w ramach projektu  
"MODELOWE ROZWIĄZANIA NA TRUDNE WYZWANIA –  
Plan Rozwoju Lokalnego i Instytucjonalnego Stalowej Woli".





# Spis treści

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Uwalnianie nanoodpadów do środowiska ...</b>       | <b>7</b>  |
| 1.1      | Nanotechnologia                                       | 7         |
| 1.2      | Charakterystyka nanomateriałów                        | 9         |
| 1.3      | Wpływ nanoodpadów na środowisko i organizmy żywe      | 13        |
| 1.4      | Zanieczyszczenie powietrza                            | 15        |
| 1.5      | Regulacje prawne w nanotechnologii                    | 16        |
| 1.6      | Ćwiczenia praktyczne                                  | 16        |
| 1.7      | Podsumowanie  | 18        |
| <b>2</b> | <b>Chemia w naszym domu</b>                           | <b>21</b> |
| 2.1      | Wprowadzenie  | 21        |
| 2.2      | Co określamy mianem chemii gospodarczej?              | 21        |
| 2.3      | Chemia gospodarcza a chemia profesjonalna             | 22        |
| 2.4      | Przykłady produktów z zakresu chemii gospodarczej     | 23        |
| 2.5      | Mydło   | 24        |
| 2.6      | Detergenty  | 28        |
| 2.7      | Podsumowanie wiadomości                               | 29        |
| 2.8      | Zrób to sam – doświadczenia                           | 29        |
| <b>3</b> | <b>Ochrona środowiska naturalnego i recykling ...</b> | <b>35</b> |
| 3.1      | Wstęp   | 35        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.2      | Przyczyny zmiany klimatu na Ziemi                   | 36         |
| 3.3      | Główne źródła zanieczyszczeń środowiska naturalnego | 45         |
| 3.4      | Recykling wyrobów przemysłowych                     | 49         |
| 3.5      | Ochrona środowiska naturalnego                      | 55         |
| <b>4</b> | <b>Korozja metali</b>                               | <b>59</b>  |
| 4.1      | Metale i ich właściwości                            | 59         |
| 4.2      | Środowisko korozyjne i rodzaje korozji              | 63         |
| 4.3      | Ochrona przed korozją                               | 66         |
| 4.4      | Nanotechnologia w zapobieganiu korozji              | 68         |
| 4.5      | Ćwiczenia praktyczne                                | 69         |
| 4.6      | Podsumowanie  | 70         |
| <b>5</b> | <b>Galwanotechnika</b>                              | <b>71</b>  |
| 5.1      | Wprowadzenie  | 71         |
| 5.2      | Elektroliza   | 72         |
| 5.3      | Krótką historią galwanotechniki                     | 73         |
| 5.4      | Procesy galwaniczne                                 | 73         |
| 5.5      | Podsumowanie wiadomości                             | 83         |
| 5.6      | Zrób to sam – doświadczenia                         | 84         |
| <b>6</b> | <b>Krystalizacja</b>                                | <b>87</b>  |
| 6.1      | Wprowadzenie  | 87         |
| 6.2      | Przemiana fazowa                                    | 90         |
| 6.3      | Zarodkowanie kryształów                             | 92         |
| 6.4      | Wzrost kryształów jako proces atomowy               | 94         |
| 6.5      | Krystalizacja objętościowa i kierunkowa             | 96         |
| 6.6      | Monokrystalizacja                                   | 97         |
| 6.7      | Jak w warunkach domowych wyhodować kryształ?        | 100        |
| <b>7</b> | <b>Rola oleju w maszynie budowlanej</b>             | <b>101</b> |
| 7.1      | Wstęp   | 101        |
| 7.2      | Zastosowanie oleju w hydraulicznych układach        | 101        |
| 7.3      | Parametry oleju                                     | 104        |
| 7.4      | Aparatura pomiarowa do analizy parametrów oleju     | 106        |
| 7.5      | Podsumowanie  | 109        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| <b>8</b> | <b>Toksykologia gospodarstwa domowego . . . . .</b>     | <b>111</b> |
| 8.1      | Historia toksykologii . . . . .                         | 111        |
| 8.2      | Czynniki determinujące toksyczność substancji . . . . . | 113        |
| 8.3      | Źródła toksyn . . . . .                                 | 116        |
| 8.4      | Ćwiczenia praktyczne . . . . .                          | 126        |
| 8.5      | Podsumowanie . . . . .                                  | 127        |







# 1. Uwalnianie nanoodpadów do środowiska – ryzyko i zagrożenia

*Agnieszka Kramek*

## 1.1 Nanotechnologia

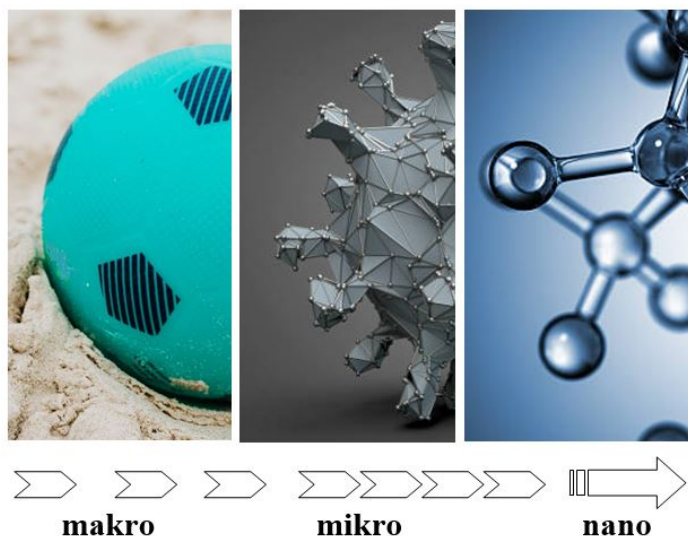
Nauka o świecie w skali nano powstała całkiem niedawno, bo ok. 50 lat temu.

**Definicja 1.1 — Nanotechnologia.** Jest to dziedzina nauki i techniki definiowana na ogół jako tworzenie i stosowanie materiałów, urządzeń i systemów o unikalnych właściwościach w skali od około 0,1 nm do 100 nm.

**1 nm = 10<sup>-9</sup> m = 0,000 000 001 m, jedna miliardowa część metra**

Słowo *nano* pochodzi z języka greckiego i oznacza karzeł. Jak wyobrazić sobie tak małą cząstkę? Jest ona niewykrywalna dla ludzkiego oka, a przeciętna bakteria to przy niej prawdziwy olbrzym – mniejszy jest od niej tylko pojedynczy atom.

**Nanocząstki** powstają w sposób naturalny w trakcie wybuchów wulkanów czy pożarów – pojawiają się wówczas w dymach i mgłach. Człowiek, także podczas codziennych czynności, wytwarza je chociażby w gałęziach przemysłu, takich jak lotnictwo, energetyka, motoryzacja (szczególnie silniki Diesla). W trakcie kopiowania, drukowania czy gotowania również nieświadomie zwiększamy ich ilość w środowisku.



Rysunek 1.1: Porównanie skali makro, mikro i nano

Nanotechnologia jest zatem inżynierią materii wykorzystującą do tworzenia specjalistycznych struktur atomy, cząsteczki i zespoły makrocząsteczek. Tak wyjątkowy obiekt badań wymaga szczególnej wiedzy, technik i technologii dostosowanych do niezwykle małych rozmiarów tworzonych produktów.

**Nanocząsteczki** w materiałach wykazują **unikalne właściwości** fizyczne, chemiczne, elektryczne, optyczne, mechaniczne i magnetyczne - zupełnie inne niż ta sama materia w większych wymiarach. Na przykład złoto, które znamy z życia codziennego ma kolor żółty, jest chemicznie obojętne i topi się w temp. 1060°C. Natomiast w rozmiarze 5 nm posiada kolor niebieski, jest reaktywne, a jego temperatura topnienia obniża się do 450°C. Z kolei nanocząstka złota o wielkości 1 nm ma kolor rubinowy, wykazuje właściwości katalityczne, co oznacza, że może zmieniać szybkość różnych reakcji chemicznych, a jego temperatura topnienia to zaledwie 200°C. Te gigantyczne zmiany właściwości spowodowały, że ludzie zaczęli świadomie wytwarzać nanocząstki, a nanotechnologia stała się najbardziej obiecującą dziedziną nauki.

Nanotechnologia ma charakter **interdyscyplinarny**. Oznacza to, że przenika przez wiele dziedzin nauki - przewiduje się, że wykorzystanie jej w życiu codziennym i przemyśle znacząco wzrośnie w przyszłości. Obecnie można wskazać szeroki obszar zastosowań produktów wytworzonych na bazie nanostruktur:

- badania medyczne (miniaturowe sondy i czujniki diagnostyczne,

- bioaktywne i biokompatybilne implanty);
- informatyka (nośniki danych o bardzo wysokich gęstościach zapisu, komputery kwantowe);
  - energetyka (ultralekkie nanostrukturalne ciała stała magazynujące wodór, wydajne i tanie słoneczne komórki fotowoltaiczne);
  - materiałoznawstwo (poprawa struktury i funkcjonalności materiałów, wytrzymałości i odporności na różne warunki);
  - zminiaturyzowane nanoetykietowanie (znakowanie importowanej żywności, ochrona majątku);
  - ochrona środowiska (usuwanie zanieczyszczeń, ostrzeżenie przed zagrożeniami, nanopaliwa);
  - przemysł sportowy (lekkie kije baseballowe wykonane z nanorurek węglowych, przeciwdrobnoustrojowe rękawiczki i maty używane przez sportowców);
  - wojsko (innovacyjne formy kamuflażu – ruchome cząstki pigmentu umieszczone w mundurach).

Jednocześnie szybka ewolucja nanomateriałów powoduje uwalnianie coraz większej liczby nanocząsteczek do środowiska naturalnego. Problemem staje się niewystarczająca wiedza na temat ich właściwości i reakcji na środowisko, które utrudniają ocenę ryzyka związanego z ich bezpiecznym stosowaniem, zagospodarowaniem odpadów, potencjalnym zagrożeniem dla zdrowia ludzkiego i środowiska naturalnego.

Pojawiające się wątpliwości i negatywne opinie na temat nanoproduktów, często wynikają z braku informacji dotyczących oceny ryzyka. Bezpieczeństwo należy zapewnić już na etapie samego pomysłu na nowy nanoprodukt, projektowania oraz w trakcie jego produkcji.

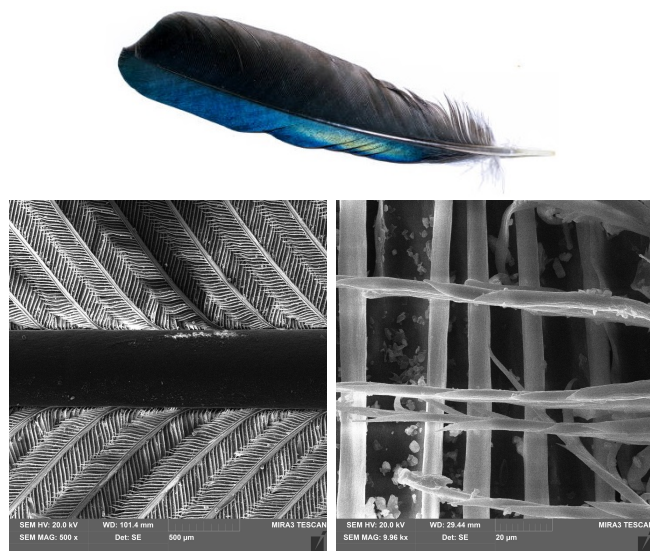
## 1.2 Charakterystyka nanomateriałów

Według zalecenia Komisji Europejskiej istnieje rekomendowana definicja nanomateriału.

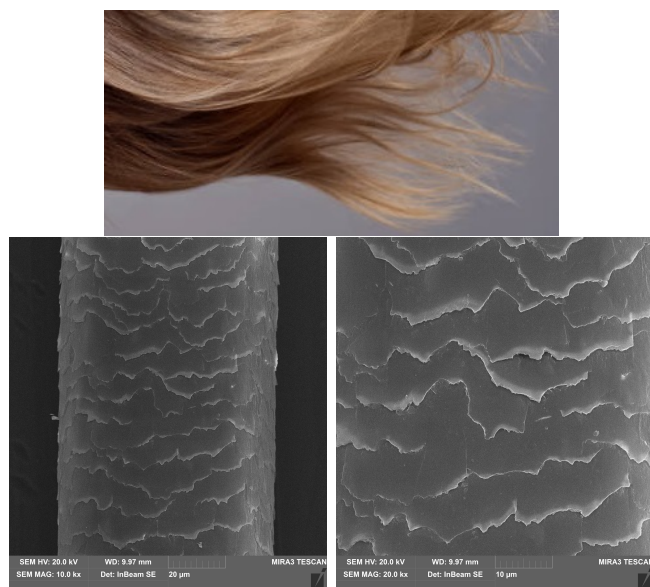
**Definicja 1.2 — Nanomateriał (NM).** Jest to naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający pojedyncze cząstki lub w formie skupisk, w którym co najmniej połowa cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1 do 100 nm.

Dla porównania – średnica ludzkiego włosa to ok. 80 000 nm, średnica ludzkiej krwinki czerwonej wynosi 7000 nm, bakterii ok. 1000 nm, wirusa 20-300 nm, białka komórkowego 5-50 nm, DNA – 2,5 nm, a pojedynczego atomu węgla – ok. 0,15 nm.





Rysunek 1.2: Obraz ptasiego pióra - w skali rzeczywistej i pomniejszonej - wykonany w mikroskopie elektronowym



Rysunek 1.3: Obraz włosa ludzkiego - w skali rzeczywistej i pomniejszonej - wykonany w mikroskopie elektronowym



Do nanomateriałów zaliczane są struktury (obiekty):

- zerowymiarowe – mają nanometrowe wymiary w trzech kierunkach (kropki kwantowe);
- jednowymiarowe – posiadają nanometrowe wymiary w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach (druty, rurki, pręty, siatki);
- dwuwymiarowe – mają nanometrowy wymiar w jednym kierunku (warstwy, powłoki, folie);
- trójwymiarowe – materiały jedno- i niejednorodnie zbudowane z kryształów o wymiarach nanometrowych.

Nanomateriały mogą występować w postaci proszków, zawiesin, roztworów, zeli (koloidów) i tworzyć nanowypełnienia, nanowarstwy i nanokompozyty.

**Definicja 1.3 — Nanoobiekty.** Posiadają charakterystyczne, a zarazem bardzo specyficzne cechy fizyczne, biologiczne i chemiczne ze względu na rozmiar cząstek, które je tworzą. Wśród najbardziej unikalnych właściwości nanomateriałów znajdują się:

- bardzo małe rozmiary;
- relatywnie niska masa;
- duża powierzchnia w stosunku do objętości;
- wysoka reaktywność oraz zdolności pochłaniania (absorpcyjne) i osadzania na powierzchni (adsorpcyjne);
- większa odporność mechaniczna;
- niższa temperatura topnienia;
- tendencja do szybkiej aglomeracji, czyli łączenia się w większe skupiska.

Jedną z cech wykorzystywanych w praktyce jest **hydrofobowość materiałów**, bardzo często wynikająca ze specyficznej budowy w wymiarze nano. Struktury takie są nieprzemakalne i często stosowane do produkcji kurtek przeciwdeszczowych czy specjalistycznej odzieży sportowej. Z chemicznego punktu widzenia **hydrofobowy** to nielubiący wody, nierozpuszczający się w wodzie, ale mający powinowactwo do substancji olejowych, czyli rozpuszczający się w nich.

Z kolei nanoprodukt to pojęcie nie do końca jasno sprecyzowane.

**Definicja 1.4 — Nanoprodukt.** Najczęściej odnosi się do produktu wzbogaconego jednym lub kilkoma nanomateriałami pozwalającymi ostatecznie uzyskać unikatowe, dodatkowe właściwości cechujące nanomateriały. Z punktu widzenia oceny ryzyka potencjalne uwalnianie tych cząstek w trakcie rozkładu produktów jest niezwykle istotne.

Typowa charakterystyka nanomateriałów stosowanych lub produkowanych obejmuje określenie składu chemicznego oraz rozkładu nanocząstek w nanoprodukcie, formy w jakiej występują (np. włókna), ewentualnych cech rakotwórczych, mutagennych czy toksycznych, rozpuszczalności w wodzie (szczególnie, gdy jest większa niż 100 mg/l), gęstości, trwałości w środowisku i postaci fizycznej (ciekłe, stałe). Wszystkie te cechy wpływają na określoną charakterystykę toksykologiczną produkowanych materiałów, które ostatecznie przekształcają się w nanoodpady na różnych etapach cyklu życia produktu (*Life Cycle Assessment LCA*) – od procesów wytwarzania, stosowania do unieszkodliwiania czy recyklingu.

**Definicja 1.5 — Nanoodpady.** Termin odnosi się do odpadów zawierających cząstki o rozmiarach mieszczących się w nanoskali. Zagospodarowanie tego typu odpadów jest dość problematyczne i jedynie częściowo uregulowane prawnie. Zaleca się monitorowanie losów nanoproduktów oraz przetwarzanie nanoodpadów w celu ograniczenia emisji do środowiska. Jednak brak odpowiednich narzędzi i metod badawczych w znacznym stopniu ogranicza te działania. Obecnie stosuje się trzy sposoby unieszkodliwiania odpadów zawierających nanomateriały: składowanie, unieszkodliwianie termiczne (spalanie) i odzysk materiałów (recykling).

Nanocząstki mogą mieć pochodzenie zarówno **naturalne**, jak i **antropogeniczne**. W środowisku naturalnym wytwarzane są, jak wcześniej wspomniano, w czasie pożarów lasów, wybuchów wulkanów (kurz wulkaniczny), procesów utleniania minerałów, erozji skał czy parowania oceanów. Nanoobiekty stanowiące uboczny produkt działalności człowieka wytwarzane są podczas spalania węgla kamiennego (sadza), spawania, zgrzewania, wulkanizacji gumy lub obróbki mechanicznej materiałów (cięcie, piłowanie, szlifowanie). Natomiast nanomateriały projektowane i wytworzone w sposób celowy przez człowieka to m.in. fulereny (odmiana węgla), nanorurki, liposomy i dendrymery (nośniki np. leków) czy nanowłókna.

W nanotechnologii wykorzystuje się m.in. srebro, złoto i miedź oraz tlenki metali, m.in. tytanu, cynku, miedzi, żelaza.

- I. **Tytan w rozdrobnieniu nano** jest stosowany w dużych ilościach do produkcji farb, lakierów, tworzyw sztucznych, papieru, kosmetyków (filtry UV), past do zębów, tuszy, materiałów samochodowych, czyszczących, a także podczas oczyszczania ścieków.
- II. **Nanocząstki cynku** wykorzystano do produkcji filtrów przeciwsłonecznych w kremach, czujników biologicznych, dodatków do

żywności, cementu, gumy, ceramiki, farb, tworzyw sztucznych, katalizatorów, materiałów elektrotechnicznych.

- III. **Srebro w postaci nano** stosuje przemysł spożywczy, budownictwo, medycyna oraz fotografika. Można je znaleźć w przedmiotach osobistych, ubraniach, pralkach, kosmetykach, farbach ściennych, preparatach dezynfekujących do wody, odświeżaczach powietrza, przewodnikach i lustrach.
- IV. **Nanocząstki złota** mają szerokie zastosowanie w medycynie - diagnostyka, leczenie nowotworów, nośniki w szczepionkach, nośniki leków.
- V. **Żelazo w formie nano** również powszechnie wykorzystywane jest w medycynie - m.in. jako nośniki leków, preparaty kontrastowe, jak również w przemyśle, jako katalizatory do magazynowania ładunków elektrycznych.
- VI. **Nanocząstki miedzi** znalazły zastosowanie w produkcji barwników, powłok ochronnych, półprzewodników, płynów przekazujących ciepło, jako dodatek do smarów, preparatów przeciwbakteryjnych i przeciwwgrzybiczych.

## 1.3 Wpływ nanoodpadów na środowisko i organizmy żywe

Artykuły codziennego użytku, takie jak kosmetyki do pielęgnacji skóry i włosów, ubrania odporne na odkształcenia, środki czyszczące, nanowłókna itp., zawierające nanocząsteczki stały się głównym problemem związanym z **nanozanieczyszczeniami**. Produkty te trafiają do miejskich systemów zbiórki odpadów lub do oczyszczalni ścieków (OŚ). Poszerzenie wiedzy o zmianach formy i zachowaniu projektowanych nanocząstek w procesie oczyszczania ścieków jest bardzo ważne, ponieważ pozwala zrozumieć i zredukować ich negatywny wpływ na środowisko.

Rozmiar cząstek w zakresie  $10^{-9}$  m powoduje, że bez problemu mogą przenikać przez błony komórkowe prowadząc do oddziaływania między składnikami komórki i wywoływać trudne do oszacowania zmiany w organizmach żywych. Z jednej strony dają nadzieję na projektowanie superlekarstw, a z drugiej, migrując wraz z krwiobiegiem i ulegając osadzeniu w narządach wewnętrznych, stanowią potencjalne ogniska zapalne wywołujące choroby. Z kolei narażenie drogą inhalacyjną (wziewną) powoduje negatywne działanie na układ sercowo-naczyniowy, podczas gdy przenikanie przez zdrową skórę jest raczej ograniczone. Przedostawanie się nanocząstek przez układ pokarmowy może nastąpić bezpośrednio, w przypadku nie zachowania zasad

higieny lub poprzez połykanie nanocząstek zalegających w układzie oddechowym.

Toksyczność poszczególnych nanocząstek jest bardzo zróżnicowana. Badania dla grupy ssaków prowadzi się przeważnie na gryzoniach (szczury, myszy). Nieliczne analizy na ludzkich liniach komórkowych pokazują wyraźne uszkodzenia DNA. Badania ekotoksyczności prowadzone na glonach pokazują, że nanocząstki (m.in. ditlenek tytanu) hamują ich rozwój poprzez gromadzenie się na powierzchni komórek. U skorupiaków upośledzają wchłanianie pokarmu oraz zwiększają śmiertelność młodych osobników. Wśród ryb utrudniają oddychanie, a także kumulują się w wątrobie, nerkach oraz mózgu. Hamują również rozwój niektórych roślin, ingerując w proces kiełkowania i ukorzenienia. Toksyczność związków chemicznych jest związana z ich budową, ale w przypadku nanoobjektów dużą rolę odgrywa rozmiar cząstek, który zmienia właściwości substancji macierzystej.

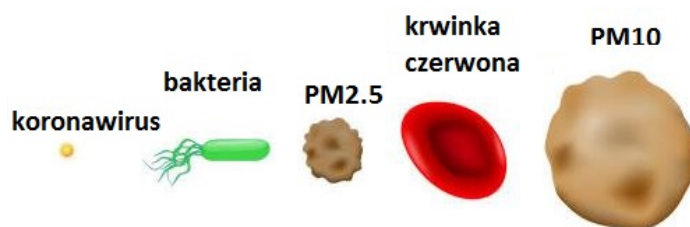
Jednym z ważniejszych obszarów zastosowań nanotechnologii jest produkcja tworzyw sztucznych. Nanoobjekty stosuje się tu przede wszystkim jako dodatki (nanonapełniacze) do kompozytów polimerowych. Pracownicy zatrudnieni przy obróbce nanomateriałów są szczególnie narażeni na ich działanie, ze względu na duże dawki oraz długi czas ekspozycji. Badania toksykologiczne dowodzą, że nanorurki węglowe działają podobnie do azbestu – mogą powodować nieodwracalne zmiany w płucach i w konsekwencji prowadzić do chorób nowotworowych. Natomiast metale i tlenki metali rozdrobnione do rozmiarów nanoskali gromadzą się w układzie oddechowym, mózgu, śledzionie, wątrobie oraz komórkach układu rozrodczego. Z kolei ditlenek tytanu został uznany przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (*International Agency for Research on Cancer – IARC*) za potencjalnie kancerogenny, mimo że większe cząstki nie wykazują takiego działania.

Materiałem rekomendowanym do produkcji innowacyjnych, antybakteryjnych opakowań żywności są **nanowęzele** z dodatkiem krzemionki - ich poziom ekotoksyczności jest niższy, w porównaniu do nanocząstek na bazie ditlenku tytanu czy cynku. Badania ekotoksyczności pozwalają na wybór nanokomponentów, stwarzających najmniejsze zagrożenie w czasie uwalniania się z produktu, w trakcie jego użytkowania.

Warto się więc zastanowić, czy koniecznie trzeba używać pasty do zębów i kremów do opalania z filtrem UV z nanocząsteczkami. Jak pokazuje historia nie wszystkie wynalazki miały dobry koniec, może po prostu lepiej użyć zwykłej pasty i nie opalać się w południe, kiedy jest największe nasłonecznienie.

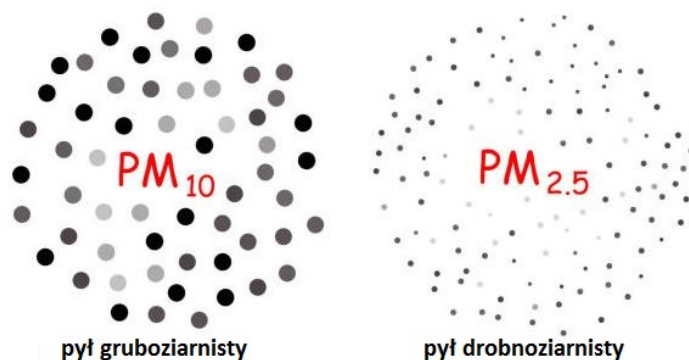
## 1.4 Zanieczyszczenie powietrza

Nanocząsteczki obecne w smogu, ze względu na niewielkie rozmiary, są niewidoczne dla urządzeń monitorujących jakość powietrza. W konsekwencji wskazania sugerujące, że powietrze nadaje się do oddychania, mogą być w wielu przypadkach zafałszowane. Niebezpieczeństwo, jakie stwarzają nanocząstki, wiąże się w dużej mierze z ich niewielkimi rozmiarami i łatwością przenikania do organów wewnętrznych.



Rysunek 1.4: Zanieczyszczenia powietrza – porównanie wymiarów

Dla porównania, analizowane na stacjach monitoringu, składowe pyłu PM2.5 mają średnicę  $2.5 \mu\text{m}$  czyli aż 2.5 tys. nm, a PM10 ( $10 \mu\text{m}$ ) to aż 10 tys. nm. W praktyce zanieczyszczenia w skali nano stanowią osobną grupę, która nie jest ujęta w klasyfikacji stosowanej powszechnie w badaniu jakości powietrza, ponieważ urządzenia pomiarowe nie są w stanie ich rejestrować.



Rysunek 1.5: Pył zawieszony PM2.5 i PM10

## 1.5 Regulacje prawne w nanotechnologii

Nanomateriały podlegają wszystkim przepisom prawnym dotyczącym substancji i mieszanin chemicznych, w tym również przepisom w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy. Według zaleceń Komisji Europejskiej celem uregulowań prawnych Unii Europejskiej w obszarze nanotechnologii jest „zapewnienie społeczeństwu możliwości czerpania korzyści z nowych zastosowań nanotechnologii przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego poziomu bezpieczeństwa oraz ochrony zdrowia i środowiska naturalnego”.

Dotychczas wdrożone zostało nanomielenie, które pozwala uzyskać mąkę o wysokiej zdolności wiązania wody, a także ultradrobny proszek zielonej herbaty o właściwościach silnie antyoksydacyjnych (utleniających). Prognozuje się projektowanie w przyszłości tzw. żywności personalizowanej, dostosowanej zapachem, smakiem, stopniem uwalniania składników odżywczych do odbiorcy. Powyższe przykłady przemawiają za koniecznością podejmowania działań legislacyjnych, regulujących aspekty prawne publicznego, środowiskowego i zawodowego narażenia.

Wytyczne dotyczące nanomateriałów są zawarte w wybranych aktach prawnych i odnoszą się między innymi do udostępniania na rynku i stosowania produktów biobójczych, produktów kosmetycznych, nowej żywności, dodatków do żywności, wyrobów medycznych, emisji przemysłowych, odpadów, substancji w postaci nanomateriału stosowanych w produkcji materiałów i wyrobów z tworzyw polimerowych, używania odzieży i tekstyliów o unikalnych właściwościach.

Etykietowanie nanomateriałów zawartych w odzieży i tekstyliach, szczegółowe opisy nanoproductów, również na platformach internetowych to działania, które należy wykorzystywać w celu poprawy wiedzy konsumentów na temat właściwości nanomateriałów, tak aby decyzja o zakupie nanoproductów była dobrze przemyślana i świadoma.

## 1.6 Ćwiczenia praktyczne

**Ćwiczenie 1.1** Celem ćwiczenia jest zbadanie hydrofobowych właściwości ptasiego pióra (specyficzna budowa sprawia, że są lekkie i wytrzymałe). Potwierdzi to w praktyce szczególne właściwości nanocząsteczek oraz wyjaśni czym są materiały hydrofobowe.

Potrzebne materiały:

- 4 pióra znalezione np. podczas spaceru (najlepiej, aby pióra

należały do tego samego gatunku ptaka – wówczas eksperyment będzie bardziej wiarygodny);

- 3 głębokie talerze;
- woda;
- olej;
- woda z kwasem cytrynowym (jedna łyżeczka na szklanę wody).

Do każdego talerza nalewamy inny płyn i umieszczamy tam po jednym piórze. Czwarte pióro pozostawiamy jako tzw. „grupa kontrolna” - będzie potrzebne do porównania efektu suchości piór po zakończeniu eksperymentu. Pozostawiamy na kilka minut, a następnie wyjmujemy.

Oceń, który płyn jest najbardziej szkodliwy dla hydrofobowych piór ptaków. Dlaczego? ■

**Ćwiczenie 1.2** Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z metodami poboru próbek powietrza oraz metodami pomiaru zanieczyszczeń i przeliczania wyników analizy na wymagane jednostki stężeń. Wszystkie czynności należy przeprowadzać bardzo staranie, ponieważ masa próbki będzie niewielka.

Potrzebne materiały:

- waga z dokładnością ważenia 0,01 g,
- wazelina,
- mały słoik,

Przygotowanie próbki: do szybkich pomiarów opadu pyłu stosuje się szklane płytki miernicze (może być mały słoik) lub z folii aluminiowej. Dno małego słoika pokrywa się na gorąco wazeliną w ilości około 1 g. Czas ekspozycji wynosi około 30 dni.

Należy zważyć słoik z wazeliną i wybrać miejsce ekspozycji (zwrócić uwagę na niedostępność dla ptaków i zwierząt). Opisz miejsce ekspozycji (balkon, parapet, szafa), wskazując datę rozpoczęcia i zakończenia badania oraz ewentualne trudności napotkane podczas doświadczenia. Wykonaj zestawienie wyników oznaczeń opadu zanieczyszczeń stałych:

- waga płytki w gramach;
- liczba dni ekspozycji;
- waga płytki z pyłem w gramach;
- masa pyłu w gramach;
- wymiary dna słoika (przyjmij, że to koło) i obliczona po-



wierzchnia w  $\text{cm}^2$ ;

- opad pyłu w  $\text{g}/\text{cm}^2$ :
  - na dobę (należy podzielić otrzymany wynik przez liczbę dni ekspozycji oraz przez wyliczoną powierzchnię osadzania - otrzymamy wynik w  $\text{g}/\text{cm}^2/\text{dobę}$ ),
  - miesięczny,
  - roczny.

**Ćwiczenie 1.3** Celem ćwiczenia jest zapoznanie z siecią monitoringu zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Na stronie internetowej Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska (<https://www.gios.gov.pl/pl/pois-monitoring-powietrza>) odszukaj zakładkę Stan środowiska. Po rozwinięciu kliknij w Monitoring jakości powietrza.

Następnie wybierz Portal o jakości powietrza (<https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/current>). Możesz obserwować tutaj stan powietrza w całej Polsce lub wybrać konkretną stację monitoringu w Twojej okolicy. Sprawdź jakie parametry można na niej mierzyć i jaka jest obecnie jakość powietrza.

## 1.7 Podsumowanie

Nanotechnologia to obecnie jedna z najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin, uważana za wyznacznik innowacyjności. Produkty wytworzone za pomocą tej technologii zyskują uznanie na całym świecie oraz znajdują wciąż nowe zastosowania. Jednak coraz częściej pojawiają się pytania dotyczące bezpieczeństwa związanego z ich użytkowaniem w dłuższej perspektywie czasowej.

Wnikając do organizmów ulegają nieokreślonej kumulacji (nagromadzeniu) oraz wpływają na przebieg procesów biochemicznych, co w konsekwencji prowadzi do zaburzenia prawidłowego funkcjonowania. Brak w pełni opracowanych, dostępnych metod badawczych potwierdzających bezpieczeństwo nanoproductów utrudnia wprowadzenie na rynek innowacyjnych osiągnięć.

Szybki, dynamiczny rozwój nanotechnologii obejmujący różnorodne dziedziny życia stwarza problem ze wzrastającą liczbą nanoodpadów i jednoczesnym brakiem wdrożonych metod ich zagospodarowania. Konieczne wydaje się opracowanie kompletnego zbioru przepisów prawnych dotyczących uwalniania nanozanieczyszczeń. Nie można jednoznacznie stwierdzić, że ryzyko związane ze stosowaniem rozwiązań



nanotechnologicznych jest większe w porównaniu z popularnymi materiałami, które występują w środowisku czy miejscach pracy w ilościach masowych.







## 2. Chemia w naszym domu

*Justyna Gumieniak*

### 2.1 Wprowadzenie

Sprzątanie domu to dla jednych przyjemność, a dla innych przykry, bardzo męczący obowiązek. Niezależnie od podejścia, czynności takie jak pranie czy zmywanie są dzisiaj znacznie efektywniejsze niż w poprzednich stuleciach, ze względu na możliwość wykorzystania nowoczesnych sprzętów. By mogły one prawidłowo działać wymagane jest stosowanie do ich eksploatacji odpowiednich produktów, które można znaleźć w sklepach, w dziale chemii gospodarczej.

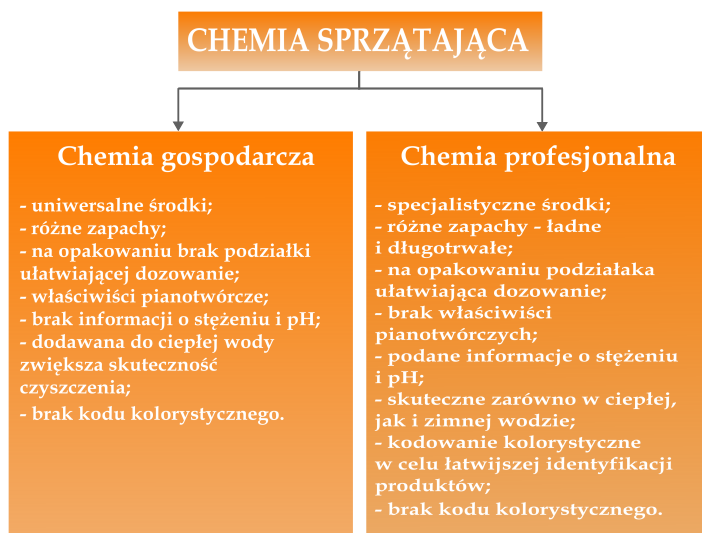
### 2.2 Co określamy mianem chemii gospodarczej?

**Chemia gospodarcza** definiowana jest na wiele sposobów. Najczęściej pojęcie to odnosi się do środków stosowanych w gospodarstwach domowych. Odgrywają one niezwykle ważną rolę w codziennym życiu człowieka. To wszystkie substancje używane w celu utrzymania czystości.

Współczesny rynek oferuje szeroki wachlarz rozwiązań z tej kategorii produktów. Są to między innymi środki do prania, czyszczenia różnego rodzaju powierzchni, mycia podłóg, wykładzin, dywanów, szyb, okien oraz preparaty do czyszczenia toalet. Ich użycie pozwala na uzyskanie długotrwałego efektu świeżości i czystości.

## 2.3 Chemia gospodarcza a chemia profesjonalna

Chemię sprzątającą można podzielić na domową chemię gospodarczą i chemię profesjonalną (przemysłową). Produkty zaliczane do chemii gospodarczej różnią się od artykułów chemii przemysłowej głównie skutecznością (rys. 2.1).



Rysunek 2.1: Różnice pomiędzy chemią gospodarczą a profesjonalną

Środki z działu chemii profesjonalnej są stosowane głównie w miejscach, w których zagrożenie biologiczne jest większe – korzysta z nich większa liczba osób, a co za tym idzie występuje w nich więcej zabrudzeń, często trudnych do usunięcia. Przykładem takich miejsc mogą być szpitale, hotele, toalety publiczne, szkoły i centra handlowe. Profesjonalne środki utrzymania czystości muszą posiadać silniejsze właściwości dezynfekujące i wykazywać szybsze działanie. Mają one inny skład oraz stężenie substancji czynnej niż środki domowej chemii gospodarczej. W wielu przypadkach litrowy koncentrat umożliwia sporządzenie kilkudziesięciu litrów roztworu. Pozwala to także na uzyskanie dużych oszczędności w branży sprzątającej.

Mocne koncentraty, co prawda dają możliwość usunięcia uciążliwych zabrudzeń, niestety z tego powodu często są szkodliwe dla zdrowia ludzi. Wymagane jest więc stosowanie wszelkich środków ostrożności i przestrzeganie zaleceń producenta dotyczących używania takich produktów. Użycie zbyt dużego stężenia może spowodować dodatkowo uszkodzenie czyszczonej powierzchni. Produkty domowej chemii gospo-

darczej nie są przeznaczone do rozcieńczania ze względu na zbyt małe stężenie substancji czynnej.

W skład chemii profesjonalnej, oprócz substancji aktywnych, wchodzi także dodatkowe składniki, które są odpowiedzialne np. za właściwości ochronne, antystatyczne i dezynfekujące. Przykładami takich dodatków mogą być polimery, wypełniające mikrorysy występujące na czyszczonych powierzchniach i zabezpieczające wewnątrz powierzchni przed wnikiem brudu. Na czyszczonym materiale pojawia się dodatkowo delikatny połysk, co sprawia, że kolor się pogłębia, a powierzchnia staje się gładsza i kolejne mycie jest łatwiejsze. Inny przykład to nanocząsteczki krzemu, modyfikujące czyszczoną powierzchnię w celu ochrony przed osadzaniem brudu, natomiast do tłustych zabrudzeń używa się środków o pH silnie zasadowym. Z kolei do usuwania kamienia, osadów z mydła i rdzy – o silnie kwaśnym odczynie. Ze względu na różny skład środków do sprzątania, dokonując ich zakupu, należy zwrócić uwagę również na rodzaj czyszczonej powierzchni.

## 2.4 Przykłady produktów z zakresu chemii gospodarczej

Branża chemii sprzątającej jest obecnie bardzo rozbudowana. Producenci oferują zróżnicowane środki do czyszczenia szeregu zabrudzeń na różnych powierzchniach. Można wyróżnić **środki uniwersalne** i **specjalnego zastosowania**. Pierwsza grupa przeznaczona jest do czyszczenia powierzchni ceramicznych, porcelanowych, emaliowanych, a także urządzeń sanitarnych. Druga grupa służy do konserwacji skóry oraz odtłuszczania i czyszczenia powierzchni wykonanych ze stali nierdzewnej.

Chemia gospodarcza to także:

- preparaty bezzapachowe lub z aromatem (np. odświeżacze powietrza);
- środki do mycia naczyń występujące w postaci płynów do ręcznego użycia oraz w postaci kapsulek, soli i nablyszczaczy stosowanych w zmywarkach;
- środki do prania (proszki i płyny) – do tej grupy zaliczane są także płyny do zmiękczenia, płukania tkanin, również do tapicerek i innych powierzchni tekstylnych, płyny do mycia lusterek, okien i szklanych powierzchni (by umożliwić aplikację bezpośrednio na czyszczoną powierzchnię najczęściej występują w formie spryskiwaczy);
- środki do czyszczenia toalet – mają za zadanie usuwać widoczne

zabrudzenia, kamień, ale również dezynfekować powierzchnie, są dostępne w postaci płynów, żeli i proszków;

- środki odtłuszczające stosowane do czyszczenia między innymi kuchenek, piekarników, zlewów – powinny usuwać tłuszcz bez nadmiernego szorowania;
- płyny do podłóg – często dedykowane są do specjalnego materiału, z którego wykonana jest podłoga, np. do drewna.

Do omawianego rodzaju chemii zaliczane są także papiery toaletowe, ręczniki papierowe, chusteczki higieniczne oraz różnego rodzaju czyściwo, między innymi gąbki, mopy i ścierki.

Rozwój chemii gospodarczej ma również swoje minusy. W pogoni za wygodą człowiek zużywa coraz więcej substancji chemicznych, do których wytworzenia potrzebna jest praca licznych zakładów produkcyjnych. Wiąże się to ze zużyciem dużej ilości energii, ale także ogromną ilością odpadów przyczyniających się do zanieczyszczenia środowiska.

## 2.5 Mydło

Historia mydła sięga 2800 roku p.n.e. Za pierwszych producentów tego środka higieny uważani są mieszkańcy Babilonii. Mydła używali głównie do mycia ubrań. Powstawało ono poprzez łączenie wody z alkaliami i olejem kasjowym pozyskiwanym z liści, młodych gałązek oraz niedojrzałych owoców cynamonowca wonnego. W latach 556 – 539 p.n.e. mydło w swoim składzie zawierało popiół, olej z nasion sezamu oraz olejek cyprysowy.

Starożytni Egipcjanie opracowali własną recepturę otrzymywania mydła. Jego bazę stanowiły tłuszcze roślinne lub zwierzęce wymieszane z solami alkalicznymi. Stosowali je głównie do czyszczenia wełny i wyprawiania skór lub leczenia ran i owrzodzeń.

W Lewancie mydło składało się z oliwy z oliwek (oliwki do produkcji oliwy zawierają aż 83% kwasu oleinowego) gotowanej kilka dni, do której dodawane były popioły alkaliczne, tlenek wapnia, substancje aromatyczne oraz zioła. To właśnie z Lewantu importowano mydło do Europy w średniowieczu. Obecnie mydło wytwarzane z oliwy z oliwek nazywane jest mydłem kastylijskim.

Milowy krok w rozpowszechnieniu mydła uczynili Arabowie, jednak ich receptura umożliwiała jedynie uzyskanie mydła o konsystencji masła lub galarety. Twarde mydło w postaci bloków i kostek uzyskali Syryjczycy z Aleppo dzięki zastosowaniu do jego produkcji wody morskiej, która zawierała kluczowy składnik, czyli sól. Mydło w kostkach zostało rozpowszechnione w XVIII wieku, jednak do prostych ludzi

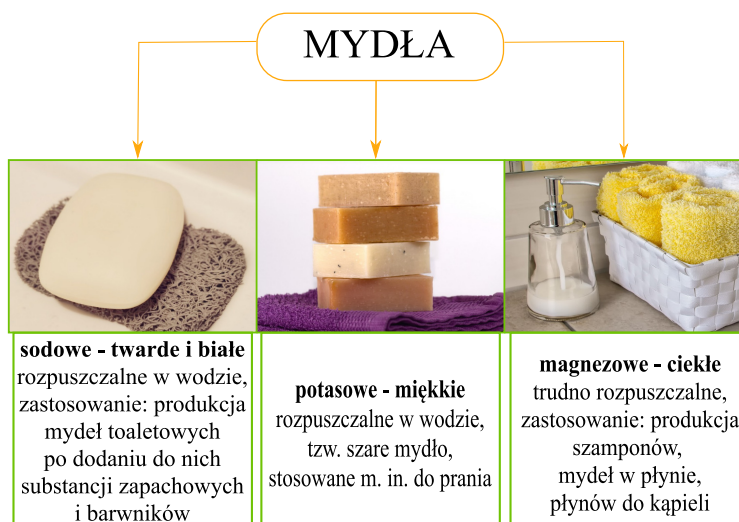
dotarło dopiero pod koniec XIX wieku. Nie był to często używany środek, gdyż w średniowieczu panowało przekonanie, że tylko warstwa brudu na ciele jest ochroną przed zaraźliwą chorobą, którą zarażano się poprzez kontakt z morowym powietrzem.

Mydło produkowano również w warunkach domowych. Tłuszcz zwierzęcy lub roślinny gotowano w otwartej kadzi w ługu z popiołu lub wody morskiej. Zbyt duża ilość łoju niestety wpływała na brzydki zapach produktu i szybsze rozkładanie się podczas przechowywania (jełczenie).

Mydło od prawie 5 tysięcy lat jest wytwarzane i stosowane do różnych celów, początkowo niekoniecznie do mycia ciała. Dzisiaj ciężko wyobrazić sobie bez niego życie, ponieważ stało się ono środkiem pierwszej potrzeby.

## Rodzaje mydeł

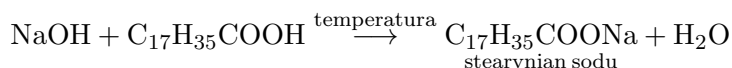
Mydła to sole wyższych kwasów tłuszczowych (np. stearynowego, palmitynowego i oleinowego). Jako sole słabych kwasów i mocnych zasad ulegają hydrolizie anionowej, dając odczyn zasadowy. Można podzielić je na użytkowe – dobrze rozpuszczalne (potasowe, sodowe, litowe) oraz nierozpuszczalne w wodzie (magnezowe, glinowe, wapniowe). Z kolei mydła toaletowe to wysokogatunkowe mydła sodowe, które w swoim składzie zawierają także olejki zapachowe, barwniki, substancje nawilżające, natłuszczające i olej kokosowy (rys. 2.2).



Rysunek 2.2: Podział mydeł



Mydła powstają w reakcji wodorotlenku z wyższym kwasem tłuszczowym. O przebiegu reakcji w warunkach laboratoryjnych świadczy odbarwienie ogrzewanych i mieszanych w parownicze substancji (kwas stearynowy, wodorotlenek sodu, fenoloftaleina). Otrzymany produkt bardzo się pieni, a po ostygnięciu powstaje biała, śliska w dotyku masa – **mydło sodowe** (stearynian sodu). Wskutek reakcji powstaje również woda. Poniżej przedstawiono równanie reakcji kwasu stearynowego z wodorotlenkiem sodu:

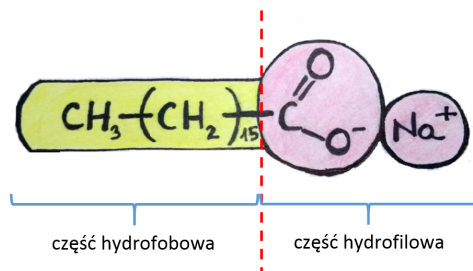


W analogiczny sposób przebiegają reakcje kwasów: oleinowego i palmitynowego, wówczas otrzymane mydła to oleinian sodu oraz palmitynian sodu.

## Mechanizm mycia i prania

Cząsteczka mydła ma specyficzną budowę, dzięki której jest w stanie usunąć brud stanowiący mieszaninę krzemionki, sadzy, potu, substancji pylistych, białek, soli mineralnych i tłuszczów. Bardzo często przylega on do powierzchni skóry, materiału i jest wyjątkowo trudny do usunięcia za pomocą czystej wody lub w sposób mechaniczny.

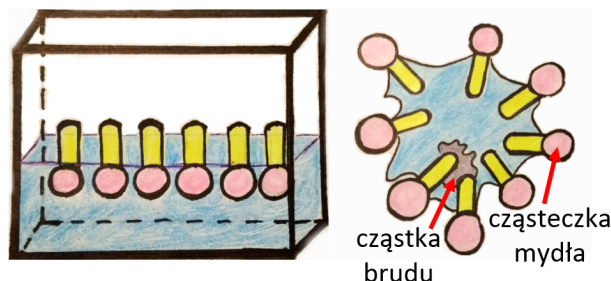
W celu polepszenia zwilżalności powierzchni i skutecznego wyczyszczenia materiału należy obniżyć napięcie powierzchniowe wody. Można to zrobić właśnie poprzez dodanie do niej mydła lub innych środków z działu chemii gospodarczej, dedykowanych do czyszczenia konkretnej powierzchni (detergentów). Substancje te zawdzięczają swoje właściwości charakterystycznej, dwoistej budowie (rys. 2.3). Cząsteczka mydła składa się z części **hydrofilowej** (zwilżanej przez wodę, jonowa grupa funkcyjna) i **hydrofobowej** (niezwilżanej przez wodę, grupa węglowodorowa kwasu tłuszczowego).



Rysunek 2.3: Model cząsteczki mydła

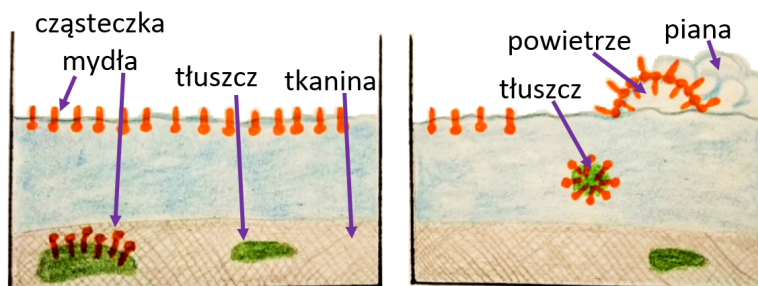


Związki o takiej budowie określane są jako **powierzchniowo-czynne** i poprawiają zwilżalność tłuszczu przez cząsteczki wody, które wnikały wówczas lepiej w bardzo małe szczeliny lub zagłębienia.



Rysunek 2.4: Zachowanie się cząsteczek mydła: w wodzie (po lewej) oraz w zetknięciu z cząstkami brudu (po prawej)

Dodatkowe, intensywne mieszanie (mechaniczne tarcie), np. podczas prania, generuje pianę, która z kolei sprawia, że cząsteczki brudu (hydrofobowe) utrzymywane są na powierzchni. Powstaje emulsja brudu z wodą (rys. 2.5).

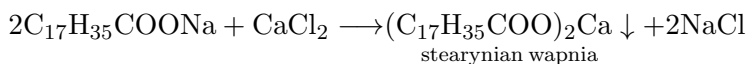


Rysunek 2.5: Schemat usuwania brudu i wytwarzania piany za pomocą mydła

Dzisiaj mydło otrzymywane jest w procesach przemysłowych. Dawniej, jak już wspomniano wcześniej, otrzymywano je podczas pieczenia mięsa nad ogniskiem. Tłuszcz z pieczonego mięsa pryskał na rozgrzany popiół. Zachodziła wówczas reakcja, którą dzisiaj nazywa się **hydrolizą estrów w środowisku zasadowym**. Tłuszcz (estry gliceroli i wyższych kwasów tłuszczowych) reagował z zasadowym popiołem w wysokiej temperaturze i wytwarzały się sole kwasów tłuszczowych, czyli mydło. Wtedy, to właśnie taki popiół usuwał brud.

## 2.6 Detergenty

**Detergentami** określane są wszystkie substancje syntetyczne piorące i czyszczące. Ich cząsteczka, podobnie jak mydeł, składa się z fragmentów polarnych (anionowe, kationowe lub niejonowe grupy funkcyjne) oraz niepolarnych (węglowodorowe łańcuchy). Roztwory wodne detergentów wykazują odczyn obojętny i nie są wrażliwe na występujące w twardej wodzie kationy wapnia i magnezu, które utrudniają mycie i pranie. Obecność soli wapnia i magnezu jest związana z wytrącaniem się bardzo trudno rozpuszczalnego, białego, kłaczkowatego osadu – stearynianu wapnia (mydło wapniowe) lub magnezu. Reakcję tę można przedstawić według poniższego równania:



W analogiczny sposób reakcja przebiega z udziałem soli magnezu. Do prania i mycia w twardej wodzie należy więc użyć więcej mydła lub silniejszych detergentów, gdyż część ich cząsteczek zostaje związana przez związki wapnia i magnezu, które nie zmniejszają napięcia powierzchniowego wody (usuwanie zabrudzeń jest utrudnione, mniej skuteczne). Ze względu na różnorodność zabrudzeń obecnie nowoczesne środki piorące stanowią mieszaniny detergentów i dodatków takich jak:

- wybielacze;
- substancje zapachowe;
- środki zmiękczające wodę (np. fosforan(V) sodu i jego pochodne polifosforany – niekorzystnie wpływają na środowisko przyrodnicze);
- enzymy (katalizują niskotemperaturowy rozkład tłuszczów i białka).



Rysunek 2.6: Opakowania detergentów stosowanych w domach

## 2.7 Podsumowanie wiadomości

Produkty z działu chemii gospodarczej niewątpliwie, w znaczący sposób, ułatwiają utrzymanie czystości w różnego rodzaju pomieszczeniach. Współczesny rynek oferuje szeroki wybór wśród tych środków, m.in. ze względu na rodzaj zabrudzenia i czyszczonej powierzchni. O przeznaczeniu i skuteczności preparatu decyduje jego skład, w którym niezwykle ważną informację stanowią rodzaj i stężenie substancji czynnej.

Mydła, czyli sole wyższych kwasów tłuszczowych to najpopularniejsze środki używane do mycia i pielęgnacji ciała. Początkowo używane były do prania i dezynfekcji ran, a dopiero później do higieny osobistej. Swoje właściwości zawdzięczają specyficznej budowie. Ich cząsteczki składają się z części hydrofilowej i hydrofobowej. Związki o takiej budowie określane są jako powierzchniowo-czynne.

Detergenty to substancje syntetyczne piorące i czyszczące. Ze względu na różnorodność zabrudzeń w swoim składzie zawierają dodatkowo między innymi wybielacze, środki zmiękczające wodę, substancje zapachowe i enzymy.

Niezależnie od wybranego rodzaju środka z obszaru chemii gospodarczej, zawsze należy przestrzegać zaleconego sposobu dozowania preparatu oraz zachować środki ostrożności (założyć rękawiczki, okulary, maskę). Brak wymaganej ostrożności może wywołać różne reakcje alergiczne, podrażnienia skóry oraz uszkodzenie czyszczonej powierzchni. Wszystkie produkty zawierające substancje niebezpieczne powinny być odpowiednio oznakowane.

## 2.8 Zrób to sam – doświadczenia

Dobry przepis i trochę wolnego czasu wystarczą do stworzenia jedynych w swoim rodzaju produktów z działu chemii gospodarczej. Możliwość samodzielnego doboru składników sprawia, że środki czystości otrzymane w domowym zaciszu mogą pachnieć, wyglądać i wykazywać właściwości jakie tylko zażyczy sobie osoba, która je produkuje.

### Domowe mydło

Istnieje kilka metod przygotowania domowego mydła. To, która zostanie wybrana zależy od rodzaju użytej bazy mydlanej.

Jednymi z najpopularniejszych mydeł są mydła glicerynowe, które wykazują szereg cennych właściwości. Są przeznaczone do każdego typu skóry. Szczególnie polecane są do cery suchej i wrażliwej. Ich główny składnik to gliceryna roślinna (glicerol), która ma działanie

nawilżające i chroni skórę przed utratą wody.

Jeżeli zostanie wybrana baza na mydle naturalnym, należy zetrzeć ją na tarce. Następnie uzupełnić ją wodą, świeżym sokiem z owoców, warzyw lub mlekiem i składniki rozpuścić w kąpeli. Trzeba uważać żeby masa nie zawrzała i nie przypaliła się. Gotowych baz mydlanych nie trzeba uzupełniać wodą, gdyż same łatwo topnieją.

Niezależnie od rodzaju wybranej bazy mydlanej dalszy sposób postępowania jest taki sam. Poniżej przedstawiono ogólny, przykładowy przepis na wykonanie domowego mydła.

### **Składniki:**

- baza mydlana (bezbarwne, bezzapachowe mydło, mydło glicerynowe, płatki mydlane, pozostałości mydła lub szare mydło);
- olejki eteryczne lub zapachowe do ciała, olejki do pielęgnacji skóry (nie należy używać tych, które przeznaczone są do aromatyzowania pomieszczeń ze względu na kontakt ze skórą);
- składniki naturalne, np. suszone kwiaty, zioła (suszona lawenda, rumianek, rozmaryn, melisa, wrzos), miód, ususzone i zmielone skórki z owoców (z jabłek, pomarańczy, cytryn, mango);
- barwniki (należy wybrać według własnych upodobań, np. naturalne kakao, kurkuma, cynamon, sok z buraków);
- inne dodatki (np. płatki owsiane, kawa, zmielone i przesiane przez sitko skorupki z orzechów, żel aloesowy, sól morską, olejki – arganowy, migdałowy, makadamia czy masło shea);
- formy odlewnicze (mogą być w różnych kształtach) silikonowe (łatwiej wyciąga się z nich gotowe mydełko) lub plastikowe (np. mini foremki do pieczenia, foremki na lód lub foremki do piaskownicy);
- mała miska;
- tarka (jeżeli używana jest baza mydlana);
- nóż;
- woda;
- jednorazowe rękawiczki.

Jeżeli dodatki mają być widoczne należy użyć przezroczystej bazy mydlanej.

### **Sposób wykonania:**

1. Odkroić nożem potrzebny kawałek bazy mydlanej i pokroić na mniejsze kawałki (można zetrzeć na tarce kuchennej w celu rozdrobnienia na małe płatki). Zastosować trochę większy kawałek, ponieważ po podgrzaniu część bazy pozostanie na ściankach naczynia.

2. Rozpuścić bazę mydlaną. Pokrojone kawałki włożyć do garnka i podgrzewać, aż do całkowitego rozpuszczenia (uważać żeby się nie zagotowały) lub podgrzać w mikrofalówce - baza musi być płynna.
  - a. Jeżeli wykorzystywane są płatki mydlane, nie ma potrzeby używania tarki i ciepłej wody. Należy zmiekczyć je niewielką ilością wody, a później ugniatać, aż do uformowania kształtu (np. małych kulek).
  - b. Bazę mydlaną można też rozpuścić w kąpieli wodnej. W tym celu należy włożyć bazę do żaroodpornego naczynia. Do garnka nalać gorącej wody. Włożyć naczynie z bazą do wody w garnku. Poczekać do całkowitego rozpuszczenia. Od czasu do czasu pomieszać.
3. Dodać swoje dodatki i wymieszać. Baza mydlana ma neutralny zapach, a olejek pozostawi na skórze przyjemny aromat. Można dodać kilka kropel naturalnego olejku eterycznego (mieszać i wąchać, dawkować po kropelce) i barwnika. Jeżeli barwnik jest w postaci proszku, wcześniej trzeba go rozpuścić w niewielkiej ilości wody:
  - zielony kolor mydła otrzymuje się poprzez dodatek wyciśniętego soku, np. z natki pietruszki lub szpinaku, natomiast pomarańczowo-żółty z oleju marchewkowego;
  - efekt marmurkowy (warstwowe kolory) można osiągnąć dzieląc mydło na połowę i każdą zabarwiając innymi, kontrastującymi kolorami. Do foremki wlewać naprzemiennie każdą z części o różnych kolorach;
  - dodatek olejku arganowego sprawi, że mydło będzie posiadać silne właściwości nawilżające, natomiast dodatek kawy lub płatków owsianych pozwoli otrzymać mydełko peelingujące. Dodatkowo mielona kawa zadziała jak peeling ujędrniający;
  - można także zatopić niewielkie figurki, muszelki, wówczas wyprodukowane zostanie mydełko z niespodzianką;
  - kwiaty i zioła można dodać wg własnego gustu. Suszone składniki trzeba lekko potrzeć, by uwolnić ich aromat. Część suszonych składników należy włożyć do foremek (później będzie można zobaczyć je na powierzchni mydła). Jeżeli dodatki mają być zatopione w środku, należy powoli wlewać część bazy do foremek i czekać, aż zastygnie. Następnie dodać wybrane składniki i zalać pozostałą częścią bazy. Jeżeli pozostała część bazy zastygła trzeba ją ponownie podgrzać.

4. Wlać płynne mydło do foremek - (jeżeli foremki nie są silikonowe, można posmarować je tłuszczem, co ułatwi późniejsze wyjęcie mydełek). Można posypać je suszonymi listkami i kwiatami lub udekorować powierzchnię mydła fantazyjnymi wzorkami.
5. Poczekać, aż masa zastygnie - w zależności od wielkości mydełka może ono zastygać 30 minut lub nawet kilka godzin. W celu przyspieszenia całego procesu można włożyć je do lodówki.
6. Po całkowitym zastygnięciu bazy należy wyjąć gotowe mydełka z foremek.
7. Mydełka są gotowe do użycia. Można je także zapakować w folię lub celofan w celu zachowania ich świeżości i pięknego wyglądu na dłużej.

#### Przykładowe przepisy na mydełka:

- **Mydło ziołowo-lawendowe:** 250 g bazy mydlanej z masłem shea, 2 łyżki suszonych kwiatów rumianku (może być również rozmaryn lub melisa cytrynowa), 2 łyżki kwiatów lawendy.
- **Mydło pielęgnacyjne z miodem:** 150 g mleka mydlanego, 3 łyżki miodu, kilka kropel olejku migdałowego, opcjonalnie kilka kropel naturalnego barwnika.
- **Mydło pomarańczowe:** 250 g mydła glicerynowego, 1 łyżka olejku kokosowego lub migdałowego, 1 łyżka miodu (z pomarańczy lub z kwiatów), skórka otarta z jednej pomarańczy.
- **Mydło kokosowe** (działanie przeciwtrądzikowe i przeciwbakteryjne): baza mydlana (najlepiej szare mydło), 4 łyżki wody, 2 łyżeczki wiórek kokosowych i oleju kokosowego.



Rysunek 2.7: Przykładowe mydełka wykonane w domu



## Kule do kąpieli

Musujące kule do kąpieli to przepis na kolorową, pachnącą i odżywczą kąpiel. Ich bazowymi składnikami są soda oczyszczona i kwas cytrynowy. Soda oczyszczona ma działanie odświeżające, łagodzi podrażnienia, zmiękcza i wygładza naskórek. Kwas cytrynowy odpowiada za prawidłowe utrzymanie pH skóry podczas kąpieli. Dodatkowo redukuje zrogowaciały naskórek, przywracając skórze piękny wygląd. Musujące kule do kąpieli zapewniają więc doskonałe odżywienie skóry.

### Składniki:

- 1 szklanka sodы oczyszczonej;
- 0,5 szklanki kwasu cytrynowego;
- 3 łyżki oliwki dla dzieci;
- odrobina wody do zwilżania masy;
- barwniki w ulubionych kolorach (do wyrobu mydła lub świec; można wykorzystać przyprawy, np. kurkumę, cynamon, przyprawę do piernika – nadadzą dodatkowy aromat);
- olejki o ulubionych zapachach;
- dodatkowe składniki (opcjonalnie): odrobina suszu (kwiat lawendy, płatki róż, bławatka), naturalna glina (właściwości pielęgnacyjne), mleko w proszku (działanie nawilżające), 0,5 szklanki mąki ziemniaczanej (kule będą unosić się w wodzie), garść grubej soli morskiej lub himalajskiej (efekt zatopionych w kulach diamentów);
- rękawiczki jednorazowe;
- miska;
- opcjonalnie forma na kulę (kształt kuli lub inny, np. foremki silikonowe).

### Sposób wykonania:

1. Do miski wsypać sodę oczyszczoną, kwas cytrynowy i pozostałe suche składniki.
2. Dodać oliwkę i wszystko dokładnie wymieszać.
3. Dodać 5 kropel barwnika.
4. Dodać 5 kropel olejku zapachowego.
5. Wszystko dokładnie wymieszać. Masa powinna być lepiąca, o konsystencji mokrego, plażowego piasku. Jeżeli masa jest zbyt sucha, źle się formuje, należy dodać odrobinę wody (zbyt duża ilość wody spowoduje pienie się sody).
6. Jeżeli masa jest już odpowiednio przygotowana, można zacząć formować z niej kule (w rękach, jak kulki ze śniegu). Do środka

można dodać niespodziankę, np. włożyć ulubioną figurkę, kamyczek lub muszelkę.

7. Pozostawić na około 1-2 godziny (można w formie w kształcie kuli). Po wyjęciu z formy najlepiej pozostawić kule na noc do całkowitego wyschnięcia.
8. Gotowe, suche kule przechowywać szczelnie zamknięte, zapakowane, np. w folię.

### Praktyczne porady:

Robienie kul przy dużej wilgotności powietrza może być utrudnione, np. podczas deszczowej pogody (kule rozpadają się, nie twardnieją). Jeżeli kule nie chcą się formować, należy rozsypać mieszaninę na papierze i wysuszyć. Gdy stwardnieje wsypać do słoika i użyć jako piasku do kąpieli zamiast kuli do kąpieli.

### Przykładowy przepis na malinowe kule do kąpieli:

1 szklanka sody oczyszczonej, 0,5 szklanki kwasu cytrynowego, 6 łyżek oleju bazowego z pestek malin, kilka kropel olejku zapachowego malinowego (ilość wedle uznania), 3-5 kropel różowego barwnika. Można dodać odrobinę suszu, glinę lub mąkę ziemniaczaną.



Rysunek 2.8: Przykładowe kule do kąpieli wykonane w domu





### 3. Ochrona środowiska naturalnego i recykling jako sposób na zrównoważony rozwój gospodarczy

*Ryszard Sęczyk*

#### 3.1 Wstęp

Rozwijająca się coraz bardziej gospodarka, i związana z tym rozwojem konieczność dostarczenia dla ludzi potrzebnych im do życia przedmiotów i urządzeń, powoduje szereg problemów, które człowiek zmuszony jest rozstrzygnąć. Wiele informacji, które do nas dociera z otoczenia pokazują nam jakiego rodzaju zagadnienia muszą zostać pilnie rozwiązane. Do najczęściej poruszanych należy wzrost średniej temperatury rocznej Ziemi i ocieplanie klimatu na kuli ziemskiej, zanieczyszczenie środowiska naturalnego, konieczność zagospodarowania coraz większych ilości śmieci, z których niektóre są trudne do utylizacji oraz zmniejszające się zasoby naturalne, głównie surowce oraz zasoby energetyczne konieczne do stale rozwijającej się produkcji przemysłowej.

Widzimy więc z jednej strony dynamicznie rosnącą i rozwijającą się gospodarkę na świecie, która musi dostarczać produkty dla zwiększającej się szybko ludzkości oraz stale rosnących potrzeb, i z drugiej strony środowisko, którego zasoby bardzo szybko się kurczą. Istnym problemem jest też kończąca się możliwość samoregulacji środowiska, które jest obecnie bardzo wyeksploatowane oraz przeciążone odpadami i zanieczyszczeniami powstałymi podczas produkcji i gospodarowania człowieka. Warto też wspomnieć, że zwiększająca się produkcja żywności, jej przetwarzanie i przygotowywanie do spożycia, a także jej



dostarczanie bezpośrednio do konsumentów, również w dużym stopniu obciąża środowisko naturalne. Problemy, jak widać, mają aspekt wielowymiarowy, dlatego należy stosować różne rozwiązania, które mogą przyczynić się do poprawy tej dość skomplikowanej sytuacji. Każda metoda działania, poczynając od drobnych zmian w naszych codziennych przyzwyczajeniach, aż do wprowadzenia bardziej zaawansowanych zmian w technologiach przemysłowych, czy też próbach znalezienia alternatywnych, nowoczesnych rozwiązań produkowania bez znaczących szkód dla środowiska naturalnego, może prowadzić do osiągnięcia naszego celu.

Analizując możliwe rozwiązania nakreślonych wcześniej problemów trzeba też pamiętać o kosztach ich realizacji. Zawsze znacznie szybciej i łatwiej wprowadza się rozwiązania tanie i szybkie w realizacji, niż drogie i złożone, chociaż te ostatnie mogą być bardzo efektywne i w znaczący sposób zmniejszające negatywny wpływ gospodarki człowieka na środowisko naturalne.

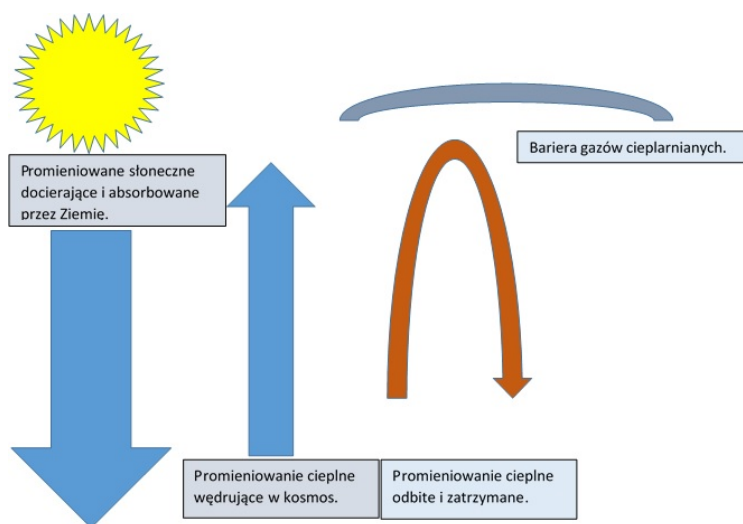
### 3.2 Przyczyny zmiany klimatu na Ziemi

Problem wzrostu średniej temperatury rocznej Ziemi i ocieplania klimatu był bardzo dokładnie analizowany przez wielu naukowców. Zatrzymywanie ciepła przez gazy tworzące atmosferę i obecną w niej, w normalnych ilościach, parę wodną oraz dwutlenek węgla, tworzy naturalny efekt cieplarniany, dzięki czemu na Ziemi panują warunki możliwe do normalnego życia wszystkich organizmów żywych. Jednakże ostatnio stwierdzono, że ilość zatrzymywanego ciepła jest znacząco większa niż w okresach wcześniejszych. W wielu badaniach odkryto, że obserwowane zmieniające się parametry klimatu muszą być związane z działalnością człowieka. Podstawową przyczyną tych zmian są szybko rozwijające się potrzeby człowieka, którym stara się sprostać coraz bardziej zaawansowana i coraz bardziej dynamiczna produkcja, a także cały szereg innych działań człowieka związanych ze zwiększającą się stale intensywnością wszystkich procesów gospodarczych.

Dynamicznie rosnąca produkcja i szereg pomocniczych procesów gospodarczych, potrzebują do wytworzenia konkretnego produktu surowców naturalnych, energii, maszyn i pracy ludzi. Wytworzone produkty należy dostarczyć do magazynów, sklepów lub bezpośrednio do klienta, co oczywiście wymaga pakowania, transportu, rozładunku i magazynowania towarów. W większości tych procesów konieczna jest energia, która powstaje w wyniku spalania surowców kopalnych, tj. ropy naftowej, gazu lub węgla. Wytwarzający się w tych procesach



dwutlenek węgla ( $\text{CO}_2$ ) jest główną przyczyną powstania efektu cieplarnianego. Inne gazy „cieplarniane” to metan ( $\text{CH}_4$ ) oraz tlenki azotu ( $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ ). Są one wynikiem działalności gospodarczej, w rolnictwie będzie to głównie hodowla bydła oraz produkcja nawozów azotowych, jak również powstają w wyniku spalania paliw w silnikach samochodów. Istnieją także inne gazy, które powstają lub wprost są używane w procesach przemysłowych i mogą przenikać do atmosfery przyczyniając się do ocieplania klimatu, ich znaczenie jest jednak mniejsze.



Rysunek 3.1: Uproszczony schemat powstawania efektu cieplarnianego

Efekt cieplarniany jest związany ściśle ze zwiększoną ilością, wymienionych wcześniej, gazów obecnych w atmosferze. Najłatwiej to zobrazować, kiedy przypomnimy sobie rozkład temperatur w dzień i w nocy na pustyni. Wiadomo, że tereny pustyni to bardzo gorące obszary pozbawione prawie całkowicie wody. W dzień piasek i skały pustynne w wyniku promieniowania Słońca nagrzewają się bardzo mocno i równie mocno nagrzewa się otaczające je powietrze, temperatura powietrza często przekracza wtedy  $50^{\circ}\text{C}$ . W nocy natomiast skały dość szybko stygną i wypromieniowują ciepło, które z powodu braku jakiegokolwiek bariery wędruje bezpośrednio do kosmosu. W efekcie szybkiego schładzania temperatura nad ranem (przed wschodem słońca) spada czasami nawet poniżej  $0^{\circ}\text{C}$ , wahania temperatury pomiędzy dniem i nocą są więc bardzo duże. A co się stanie jeśli na drodze do szybkiego wypromieniowania ciepła w kosmos stanie bariera? Łatwo to jest sobie wyobrazić. W nocy temperatura skał i piasku nie spadnie tak nisko,

jak miałyby to miejsce w przypadku braku bariery – skały i piasek będą cieplejsze. Można zatem przypuszczać, że w kolejne dni będą ogrzewać się bardziej niż poprzednio, i w efekcie średnia temperatura dobową powoli wzrośnie, i to tym bardziej im więcej ciepła zatrzyma istniejąca bariera. Tą nowo wytworzoną barierą wstrzymująca odpływ ciepła w nocy są gazy, które były opisane wcześniej (rys. 3.1).

W bardzo podobny sposób rośnie średnia temperatura na całej Ziemi, co z kolei powoduje globalne ocieplenie klimatu. Warto wiedzieć, że klimat, jaki ukształtował się na Ziemi i obecnie obserwujemy jego oddziaływanie w naszym otoczeniu, jest wynikiem delikatnej równowagi pomiędzy wieloma czynnikami, które w końcowym efekcie kształtują jego parametry i właściwości. Nie wglębiamy się mocno w ten bardzo zawili temat należy pamiętać, że główne parametry kształtujące klimat to:

- nasłonecznienie, czyli ilość ciepła zaabsorbowanego przez skorupę ziemską, powstające w wyniku nasłonecznienia;
- wiatry i prądy morskie - ciepłe i zimne - zmieniające parametry klimatu ocieplając lub oziębiając inne rejony Ziemi;
- równowaga pomiędzy dniem i nocą, pomiędzy nagrzewaniem się terenu i wypromieniowaniem ciepła opisana wyżej.

Każda zmiana tych parametrów zakłóca istniejącą równowagę i prowadzi do zmian, których intensywność będzie zależała od różnicy pomiędzy wielkością średnią wartości czynników kształtujących klimat obecnie do skali zmiany danego parametru.

Efektom wzrostu temperatury są również topniejące lodowce, których powierzchnia zmniejsza się na całym świecie. Lodowce topnieją wskutek nasłonecznienia i ciepłych mas powietrza, niesionych przez ciepłe wiatry. Efektom tego procesu jest możliwe podniesienie się poziomu wód oceanicznych, nawet o 60 cm, co bezpośrednio zagraża nisko położonym terenom na wybrzeżach oraz wyspom oceanicznym. Zwiększony napływ wód z topniejących lodowców do Oceanu Atlantyckiego może zaburzyć cyrkulację wód oceanicznych, co w katastrofalny sposób zakłóci funkcjonowanie ekosystemów (rys. 3.2).

Dlaczego ilość dwutlenku, obecna aktualnie w atmosferze, w ostatnich latach bardzo szybko rośnie? Odpowiedź jest wielowątkowa, ale naturalnie w pierwszej kolejności, każdy z nas wymienia stale rozwijającą się gospodarkę, w tym głównie przemysł, który do procesów przetwórczych potrzebuje coraz więcej energii. W różnych gałęziach przemysłu zużycie energii jest bardzo zróżnicowane. Niektóre branże są bardzo energochłonne np. hutnictwo i odlewnictwo. Przetwarzanie





Rysunek 3.2: Topnienie lodowców i zakłócenia funkcjonowania ekosystemów jako efekt zmian klimatu

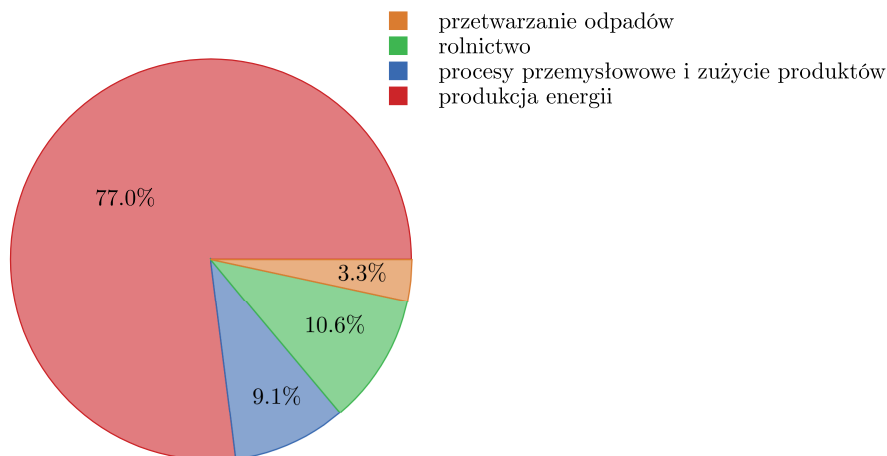
surowców kopalnych na półfabrykaty, takie jak np. stal lub inne stopy wykorzystywane w produkcji, wymaga do ich powstania bardzo dużych ilości energii. Jeśli uświadomimy sobie, że stal jest wykorzystywana w licznych produktach i wyrobach (budownictwo, konstrukcje wież, wiadukty, mosty, hale fabryczne, produkcja samochodów, maszyn produkcyjnych, trakcji kolejowych itp.) to stwierdzimy, że musimy ją wytwarzać w milionach ton rocznie. Podobną sytuację widzimy w przypadku innych stopów, np. aluminiowych, które są wykorzystywane głównie w przemyśle lotniczym, samochodowym i maszynowym, ale znajdują one jednocześnie zastosowanie w wielu produktach użytkowych, a co za tym idzie produkowane są również w bardzo dużych ilościach.

W innych branżach ilość zużywanej energii jest z pewnością mniejsza, ale biorąc pod uwagę, że energia elektryczna wykorzystywana jest nie tylko w procesach produkcji, ale też do oświetlenia, ogrzewania zimą lub ochładzania latem oraz transportu, to ponownie stwierdzimy, że faktycznie we wszystkich bardzo różnorodnych procesach zużywamy jej coraz więcej. Sposoby pozyskiwania energii są także niejednakowe. Można energię pozyskiwać ekologicznie, jak np. z odnawialnych źródeł energii (OZE), ale też poprzez bardziej ingerujące w środowisko naturalne elektrownie jądrowe, czy też elektrownie wytwarzające energię elektryczną ze spalania gazu, paliw ropopochodnych lub węgla kamiennego i brunatnego. Niestety w ogólnym bilansie energetycznym Ziemi

dominują elektrownie, które wytwarzają energię w procesach spalania. Są to jednocześnie technologie przyczyniające się do zwiększenia emisji dwutlenku węgla do atmosfery.

Drugim poważnym źródłem emisji gazów jest transport. Rodzaje środków transportu, jakie wykorzystuje człowiek, są bardzo zróżnicowane i są wśród nich bardziej lub mniej ekologiczne. Rower, jacht, kajak mogą poruszać się bez silnika, jednakże ogromna większość pojazdów wykorzystuje silnik elektryczny lub spalinowy, który jest niezbędny do poruszania się pojazdu. Panuje przekonanie, że bardziej ekologiczny jest silnik elektryczny i rzeczywiście można tak stwierdzić. W trakcie jazdy pojazd z takim silnikiem nie emituje do środowiska żadnych szkodliwych gazów ani dwutlenku węgla. Trzeba jednak pamiętać, że technologia wytwarzania energii elektrycznej może w różny sposób przyczyniać się do wzrostu zanieczyszczeń i zwiększenia ilości dwutlenku węgla w atmosferze, o czym wspomniano już wcześniej. Ważna też jest sprawność takiego silnika, im większa tym oczywiście jest większa korzyść dla środowiska.

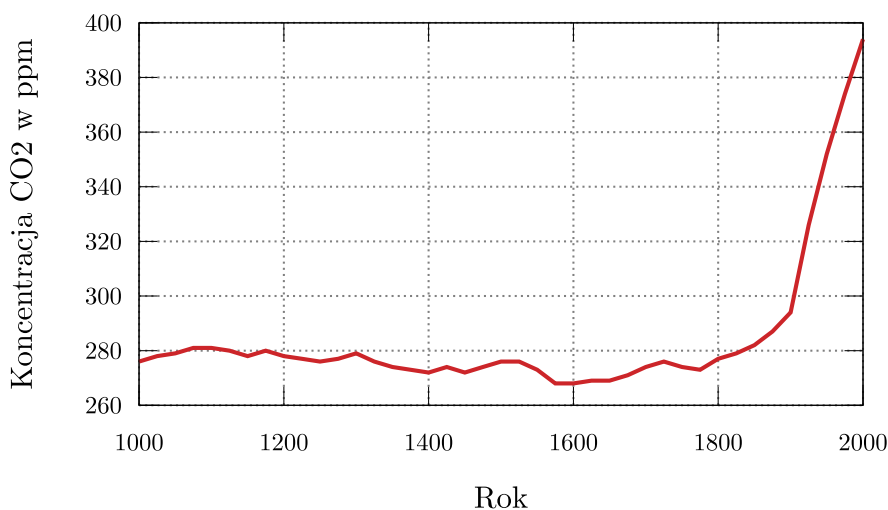
Z kolei skala uciążliwości ekologicznej silników spalinowych zależy także od bardzo wielu parametrów. Aktualnie użytkowane w transporcie są silniki wysokoprężne, benzynowe, silniki odrzutowe, a każdy z nich zależnie od mocy i technologii w jakiej został wykonany w różnym stopniu obciąża środowisko spalinami (rys. 3.3).



Rysunek 3.3: Emisja gazów cieplarnianych w Unii Europejskiej w roku 2019

Analizując wpływ pojazdów na emisję gazów cieplarnianych musimy sobie wyobrazić skalę, w jakiej w obecnych czasach, są rozwi-

nięte różne środki transportu. Zaczniemy od przewozów osobowych, w tym konieczności poruszania się ludzi do zakładu pracy, na zakupy, w celu załatwienia różnych spraw urzędowych czy finansowych, ale także w celach turystycznych i rekreacyjnych. Codziennie miliony ludzi przemieszcza się używając do tego samochodów własnych lub wynajętych, różnego rodzaju pojazdów miejskiego transportu publicznego, pociągów, statków i samolotów. Wyraźnie widać też w naszym otoczeniu szybko rosnącą ilość samochodów osobowych, które poruszają się po mocno zatłoczonych drogach, po tworzących się często w godzinach szczytu korkach drogowych, czy też po coraz większych trudnościach znalezienia miejsca parkingowego dla naszego pojazdu. Trzeba także pamiętać o dynamicznie rozwijającym się transporcie lotniczym i milionach pasażerów podróżujących rokrocznie w celach służbowych, załatwiając ważne dla nich interesy biznesowe oraz celach turystycznych - zwiedzając świat lub jadąc na wymarzone wakacje w odległe rejony naszego globu. Cele rekreacyjne i wypoczynkowe są również ostatnio często realizowane w postaci rejsów morskich lub oceanicznych na potężnych statkach wycieczkowych.



Rysunek 3.4: Średnia koncentracja dwutlenku węgla w latach od 1100 r.

Kolejnym elementem naszej analizy będzie bardzo obecnie rozpowszechniony transport towarowy. Przewozimy wszystko i praktycznie we wszystkich kierunkach, często też na znaczne odległości. Wykorzystujemy przy tym oczywiście wszystkie możliwe sposoby i środki transportu. Transport towarowy często wykorzystuje drogę morską,

należy jednak mieć na uwadze, że obecnie potężne frachtowce wykorzystują do swego napędu potężne silniki wysokoprężne zużywające ogromne ilości paliwa. Jeszcze więcej paliwa wykorzystuje, znacznie bardziej rozwinięty, transport lądowy. Samochody ciężarowe rozwożą towary do sklepów i bezpośrednio do klientów, transportują surowce do fabryk i zakładów, odbierają i przewożą gotowe wyroby lub półfabrykaty, które następnie są wysyłane do kolejnych odbiorców. Ciężkie pojazdy wykorzystuje się także w budownictwie, usługach komunalnych jak np. wywóz śmieci i odpadów oraz zaopatrzeniu ludności. Należy też dodać, że w niektórych wypadkach, kiedy zależy nam na czasie, wykorzystujemy coraz częściej towarowy transport lotniczy. Z tego dość krótkiego i pobieżnego opisu można łatwo się zorientować, że tak silnie rozwinięta działalność transportowa musi generować duże obciążenie dla środowiska, głównie poprzez emisję dwutlenku węgla i tlenków azotu (rys. 3.4).

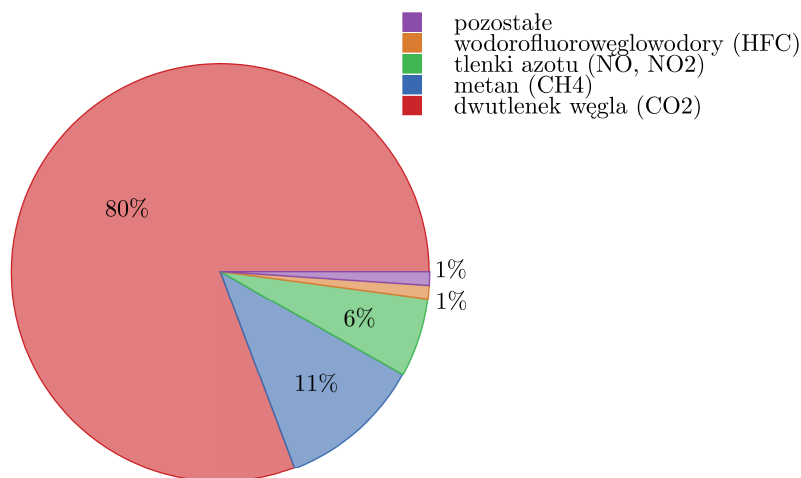
I jeszcze jeden aspekt działalności człowieka, który generuje równie dużą ilość gazów cieplarnianych wiąże się z budową i ogrzewaniem (lub też latem z ochładzaniem) domów. Produkcja stali i cementu to bardzo energochłonne procesy, których wyroby są podstawowym produktem używanym do budowy. Na świecie rocznie zużywa się miliony ton tych fabrykatów, które stosowane są we wszystkich rodzajach budownictwa realizowanego przez człowieka. Ponadto energia potrzebna jest do wyprodukowania wszystkich wyrobów używanych w budownictwie. Konieczna jest również do pracy urządzeń, których używamy w domach, tj. pralek, odkurzaczy czy lodówek. Energia zużywana jest także do oświetlania, ogrzewania lub ochładzania naszych mieszkań, domów, jak również budynków, w których pracujemy (biura, szkoły, szpitale, hale fabryczne). W zależności od różnicy temperatur pomiędzy otoczeniem a wewnątrz budynków musimy zużywać proporcjonalną ilość energii.

Źródła energii używanej w naszych domach, np. do ogrzewania są różne. Dominują tutaj jednak paliwa kopalne, takie jak węgiel i gaz. Coraz częściej pojawiają się nowoczesne rozwiązania ogrzewania przy pomocy elektryczności wytworzonej przez panele fotowoltaiczne, które potrafią zamieniać energię słoneczną na prąd elektryczny. Skala działalności człowieka związana z budownictwem i ogrzewaniem budynków jest ogromna, co przekłada się na kolejne potężne ilości gazów cieplarnianych emitowanych do atmosfery przy okazji realizacji tych działań. Dzieje się tak dlatego, że spalając tak duże ilości paliw kopalnych emitujemy do naszej atmosfery miliardy ton dwutlenku węgla, który kiedyś, przed milionami lat, został uwięziony w materii organicznej



roślin i zwierząt żyjących wtedy na naszej kuli ziemskiej. W efekcie koncentracja dwutlenku węgla w atmosferze wzrasta bardzo szybko.

Omawiając główne źródła gazów cieplarnianych musimy także wspomnieć o rolnictwie, a dokładniej o hodowli zwierząt przeżuwających. Metan jest znacznie bardziej efektywną barierą dla ciepła, niż dwutlenek węgla. Tona metanu zatrzymuje tyle samo ciepła, co 4 tony dwutlenku węgla. Metan, w naturalnych warunkach, powstaje na bagnach w wyniku procesów gnicia materii organicznej bez dostępu tlenu. Podobne procesy następują również w bardzo rozbudowanym układzie trawiennym przeżuwaczy, u których żołądek składa się z czterech części: żwacz, czepiec, księgi i żołądek właściwy, zwany trawieńcem. Podobne procesy zachodzą w zbiornikach z gnojowicą i w przyzmach swobodnie składowanego obornika. Biorąc pod uwagę znaczącą skalę światowej hodowli bydła i innych zwierząt przeżuwających, przekłada się to na dość istotny efekt cieplarnianych, jaki powoduje metan. Ponadto źródłem metanu są również wielkie składowiska śmieci gdzie metan tworzy się w procesach rozpadu materii organicznej obecnej w odpadach komunalnych (rys. 3.5).



Rysunek 3.5: Skład i średnia zawartość gazów cieplarnianych w emisjach z roku 2019 na świecie

Efektorem zwiększonej ilości gazów, które tworzą barierę zatrzymującą część energii słonecznej w atmosferze ziemskiej jest wzrost średniej temperatury rocznej na Ziemi. Przekłada się to w adekwatny sposób na klimat, który już aktualnie wykazuje dużą dynamikę zmian i coraz wyraźniej widoczne są zjawiska, które są rezultatem tych zmian. Co-

raz cieplejsze miesiące zimowe, brak okrywy śnieżnej przez większość okresu zimowego, gwałtowne wichury wywołane ekstremalnie dużymi różnicami ciśnienia atmosferycznego, oblodzenia powodowane opadami deszczu na zamarznąłą ziemię, to tylko niektóre objawy zmieniającego się klimatu. Wynikiem tych zjawisk są zwykle poważne szkody materialne w gospodarce i mieniu człowieka. I podobnie latem, spotykamy się z wcześniej niespotykanymi lub rzadko widzianymi rezultatami zmian klimatu, takimi jak gwałtowne burze z bardzo obfitymi opadami deszczu i gradu, niszczące uprawy rolnicze lub zalewające domy, garaże i piwnice w miastach (rys. 3.6).



Rysunek 3.6: Ekstremalne burze jako efekt zmian klimatu na Ziemi

Zmiany klimatyczne mogą pojawiać się także, jako długie okresy z bardzo wysokimi temperaturami, jak również długie okresy bezdeszczowe, bardzo niebezpieczne dla upraw rolniczych. W niektórych rejonach naszego kraju opady już teraz są tak niskie, że duże obszary nizin w środkowej Polsce narażonych jest na długotrwałą suszę rolniczą. Zaniża to bardzo poważnie plony, a dłuższe okresy suszy zniechęcają do działalności rolniczej, która przestaje się opłacać. Obszary z długotrwałą suszą ulegają powolnemu procesowi stepowienia. To ogranicza areal ziem do upraw rolniczych, zmniejsza produkcję rolniczą i jeśli zmiany te będą następować dalej, może stać się to przyczyną wzrostu cen żywności.

Susza i wysokie temperatury powietrza latem to także poważny problem dla energetyki. Niedobory wody mogą poważnie zakłócać wytwarzanie energii elektrycznej. Dotyczy to głównie okresu letniego,

### 3.3 Główne źródła zanieczyszczeń środowiska naturalnego 45

gdy rośnie zapotrzebowanie na energię elektryczną do klimatyzatorów. Jednocześnie brak wody w rzekach, z których elektrownie czerpią ją do schładzania turbin, może w poważny sposób ograniczać wytwarzanie prądu lub nawet w skrajnych przypadkach spowodować zatrzymanie turbin. To niesie ze sobą ogromne kłopoty w przemyśle i dostawach prądu do domów a w dalszej kolejności nawet grozić blackoutem, czyli rozległą awarią zasilania. To tylko niektóre problemy, które wiążą się ze wzrostem temperatury i zmieniającym się klimatem.

Już teraz widoczne są zmiany klimatyczne, które w zależności od miejsca występowania są dość zróżnicowane. W rejonach blisko mórz i oceanów można spodziewać się większych opadów deszczu, większych przepływów w rzekach i zagrożeń powodziowych, podnoszenia się poziomu wód morskich i podtopienia niektórych części wybrzeży a także szkód wywoływanych nawałnicami zimowymi. Dalej, w głębi lądów, w regionie kontynentalnym, pojawiać się będą częstsze ekstremalne warunki pogodowe, długotrwałe upały i susze, pożary lasów, krótkotrwałe i gwałtowne ulewy oraz nawałnice, podtopienia spowodowane powodziami rzecznyymi, a także szkody wywołane przez trąby powietrzne. Wzrośnie również ryzyko występowania chorób z grupy tropikalnych. W niektórych rejonach pojawią się także zmiany korzystne, np. cieplejszy klimat rejonów wysuniętych na północ sprawi polepszenie się warunków gospodarowania, wyższe plony, intensywniejszy wzrost roślin, ale i tam w zimie mogą następować gwałtowne i długotrwałe śnieżyce bardzo utrudniające, a czasami paraliżujące działalności w okresach zimowych.

### 3.3 Główne źródła zanieczyszczeń środowiska naturalnego

Zanieczyszczanie środowiska naturalnego to przecież nie tylko gazy cieplarniane, ale również cały szereg odpadów wytwarzanych w trakcie produkcji przemysłowej i gospodarce komunalnej. Powstające w procesach przemysłowych odpady mogą zanieczyszczać powietrze, wodę oraz glebę, szczególnie w bezpośrednim otoczeniu zakładu przemysłowego. Niektóre z nich są bardzo niebezpieczne dla człowieka lub środowiska i postępowanie z nimi musi być bardzo odpowiedzialne i rygorystycznie kontrolowane. Powietrze zanieczyszczane jest spalinami, gazami powstałymi w procesach przemysłowych oraz zanieczyszczeniami pyłowymi (rys. 3.7).

Aby zminimalizować problem, stosowane są różnego rodzaju technologie, które umożliwiają wychwytywanie i neutralizację dużych ilości



Rysunek 3.7: Krajobraz przemysłowy

zanieczyszczeń emitowanych w powietrze. Jednakże skala produkcji oraz zanieczyszczania emitowane przez indywidualnych mieszkańców podczas ogrzewania domów powodują, szczególnie w okresie zimowym, częste alerty smogowe ogłaszane gdy emisja jest już istotnie niebezpieczna dla zdrowia. Smogi różnią się od siebie głównie składem zanieczyszczeń. W sezonie zimowym smog tworzy się głównie z zanieczyszczeń pyłowych zawieszonych w powietrzu, tzw. pyłów PM10 i drobniejszych PM2,5, których oznaczenie pochodzi od wielkości cząsteczek pyłu. Cząsteczki te wraz z gazami pochodzącymi ze spalania mogą tworzyć, w reakcji z parą wodną, cząsteczki różnych kwasów, najczęściej azotowego, siarkowego lub węglowego. W smogu mogą także znajdować się różne inne substancje specyficzne dla rodzaju przemysłu dominującego w danym rejonie.

Smog może też występować latem w postaci smogu fotochemicznego. Występuje on najczęściej nad obszarami wzmoczonej działalności przemysłowej i transportowej, które emitują do atmosfery duże ilości tlenków azotu, siarki i różnych węglowodorów. Właśnie te gazy w wysokiej temperaturze i podczas silnego nasłonecznienia tworzą w atmosferze niebezpieczne utleniacze jak ozon, nadtlenki wodoru, a nawet formaldehydy. Szkodzą one zarówno człowiekowi, jak i zwierzętom, a także uszkadzają poważnie rośliny. W efekcie, zanieczyszczenia powietrza przyczyniają się do zwiększonej liczby chorób układu oddechowego i nerwowego, serca, nerek oraz innych narządów, zwiększonej liczby nowotworów oraz skracają życie, co wyraźnie widać w porównaniach

### 3.3 Główne źródła zanieczyszczeń środowiska naturalnego 47

statystycznych.

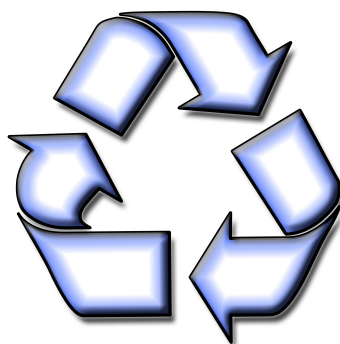
Zanieczyszczenia wody zależą w dużym stopniu od rodzaju branży przemysłowej. Przemysł chemiczny, farmaceutyczny, petrochemiczny, wydobywczy, garbarstwo czy przemysł spożywczy to przykłady działalności przemysłowej człowieka, które w dużym stopniu zanieczyszczają wodę. Woda jest doskonałym rozpuszczalnikiem dla wielu substancji, które potem trudno jest unieszkodliwić. Szczególnie niebezpieczne są sole metali ciężkich, które nawet w niewielkich ilościach mogą być przyczyną zatruc, chorób układu nerwowego, krwionośnego i trawiennego mogą też powodować zmiany innych narządów oraz wywoływać choroby nowotworowe. Poważne zanieczyszczenia wywołują fenole używane w produkcji farb i lakierów, produkty z przetwórstwa petrochemicznego szczególnie niebezpieczne dla fauny i flory zbiorników wodnych, czy detergenty używane zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwach domowych.

Istotnym źródłem zanieczyszczeń wód, szczególnie wody podskórnej, jest rolnictwo. Dostają się do niej środki chemiczne używane do ochrony roślin przed chorobami (fungicydy) i szkodnikami (pestycydy). Niewłaściwie stosowane mogą być splukiwane w czasie deszczu, i w ten sposób dostawać się do gleby i wody. Również herbicydy zwalczające chwasty oraz nawozy sztuczne używane dla zwiększania plonów, ale używane niewłaściwie lub w zbyt dużych ilościach, mogą zanieczyszczać poważnie wody podskórne, z których następnie mogą dostać się do wód głębiej położonych lub też poprzez spływ powierzchniowy do jezior i rzek.

Większość powstających odpadów stałych jest uciążliwa i według najbardziej aktualnych zaleceń, powinna zostać zagospodarowana w innych procesach produkcyjnych lub zutylizowana, w ostateczności składowana. Zgodnie z prawem, za powstające odpady i śmieci oraz ich zagospodarowanie lub utylizację odpowiada ten podmiot gospodarczy, który je wytworzył. Rozszerzona odpowiedzialność producenta zobowiązuje go do zebrania i zagospodarowania odpadów powstałych z takich samych produktów, jakie wprowadza ona na rynek. Cel ten realizuje wcześniej wspomniana zasada „zanieczyszczający płaci”. Producent może do problemu odpadów podejść konstruktywnie i już na etapie projektowania, a potem produkcji, może użyć innowacyjnych materiałów i technologii lub zastosować takie rozwiązania konstrukcyjne i użytkowe, które zmaksymalizują zbieranie odpadów i ułatwią poddawanie ich recyklingowi. Jest to jednocześnie dla przedsiębiorcy wymóg ekonomiczny, gdyż przetwarzanie odpadów produkcyjnych jest coraz droższe, dlatego

dobrze jest minimalizować ich ilość. Trzeba również pamiętać, że nie przetwarzając odpadów i śmieci tracimy szansę na odzyskanie surowców w nich zawartych. Kierunek związany z minimalizowaniem odpadów i śmieci oraz maksymalne ich wtórne wykorzystanie jest oczywiście dobry, chociaż jego realizacja w krajach całego świata jest w różnym stopniu zaawansowana a zmiany w globalnej skali przebiegają zbyt wolno.

Zagospodarowanie śmieci komunalnych przy rosnącej stale ilości odpadów jest także dużym wyzwaniem zarówno logistycznym, jak i związanym ze stosowaniem nowych technologii ich przetwarzania lub utylizacji. Śmieci komunalne są bardzo różnorodne i powinny być przed odbiorem segregowane. Frakcje, jakie powinny zostać wyodrębnione w procesach segregacji to odpady popularnie zwane plastikami, papier, szkło białe i kolorowe, metale i frakcja bioodpadów. Zorganizowanie segregacji i odbioru powierzono w Polsce jednostkom samorządu terytorialnego. Za odpowiednią utylizację lub przetworzenia zebranych odpadów odpowiadają firmy komunalne oraz inne przedsiębiorstwa wyspecjalizowane, dysponujące odpowiednimi pozwoleniami i technologiami. Zgodnie z zawartymi porozumieniami i obowiązującym w wielu krajach prawem, ilość materii w wyodrębnionych frakcjach ulegających przetworzeniu powinna stale rosnać, by docelowo osiągnąć stan praktycznie całkowitego ich przetworzenia. Posegregowane w ten sposób śmieci zostają przetworzone w surowce, które mogą być użyte w produkcji tych samych lub nowych wyrobów. Uzyskujemy w ten sposób dwa ważne cele, które są niezwykle ważne - po pierwsze bardziej rozsądnie gospodarujemy surowcami oszczędzając je na inne potrzeby w przyszłości i po drugie zmniejszamy ilość śmieci (rys. 3.8).



Rysunek 3.8: Symbol oznaczający wyroby przeznaczone do recyklingu



Wśród śmieci komunalnych poważny problem stanowi utylizacja śmieci wielkogabarytowych. Jest ich w gospodarstwie domowym dość dużo, np. zużyte meble (szafy, tapczany, stoły i krzesła), ale też dywany, wykładziny, materiały wyburzeniowe, urządzenia kuchenne (lodówki, piekarniki, stare pralki) to przykłady śmieci, których utylizacja lub przetworzenie stwarzają istotne problemy. Spowodowane jest to nie tylko dużymi rozmiarami tych wyrobów, co utrudnia ich zbiórkę i transport, ale również często w ich skład wchodzi wiele różnych materiałów, np. różne metale i ich stopy, szkła, tworzywa sztuczne, guma itp. Aby można je było ponownie przetwarzać muszą one być w pierwszej kolejności rozebrane i posegregowane na różne rodzaje surowców, te które mogą zostać wykorzystane dalej, i te frakcje odpadów, które trafią na przykład do spalarni, by można było odzyskać z nich energię.

### 3.4 Recykling wyrobów przemysłowych

W praktyce chcemy osiągnąć stan taki, w którym surowce raz użyte do produkcji i wbudowane w określone wyroby użytkowe, po zakończeniu ich wykorzystywania przez człowieka, wracają do ponownego przetworzenia na nowe wyroby potrzebne człowiekowi. Jest to oczywiście stan idealny, który może stanowić punkt odniesienia, do którego należy dążyć. Ale już w tej chwili widzimy cały szereg udanych sposobów na recykling wyrobów i ponowne użycie surowców do produkcji. Gospodarka o obiegu zamkniętym jest realizowana przez państwa UE od roku 2015. Jej celem jest zminimalizowanie ryzyka wystąpienia niedoboru surowców i wywołania tym potencjalnego, gwałtownego i niekontrolowanego wzrostu cen tych materiałów oraz możliwych perturbacji w rozwoju gospodarczym. Natomiast drugim, nie mniej istotnym celem, jest zmniejszenie ilości produkowanych śmieci oraz jak najbardziej efektywne zagospodarowanie i przetworzenie śmieci już istniejących.

Przedmiotem recyklingu, czyli ponownego zagospodarowania, może być złom metali, stłuczka szklana, makulatura, a także wszelkie wyroby wycofane z eksploatacji, np. samochody i inne środki transportu, maszyny produkcyjne, złute urządzenia elektryczne, czy też wyroby wybrakowane, nienadające się do użytku. Czasami niemożliwe jest wykorzystanie odpadów poużytkowych jako surowca wtórnego do wytwarzania wyrobu porównywalnego. Można wtedy przeznaczać je do wytwarzania innych produktów.

Najbardziej znanym procesem recyklingu surowców wtórnych jest ponowne wykorzystanie makulatury oraz odzieży wykonywanej z włókien naturalnych, jak len czy bawełna, które zbudowane są z celulozy.

Prawidłowo odseparowana od reszty odpadów frakcja może być przetworzona i zużywana praktycznie w całości do produkcji niemal wszystkich rodzajów papieru, z którego potem wykonać można przedmioty wykorzystywane w biurach, szkołach, drukować książki i prasę, używać do produkcji opakowań i wielu innych branżach przemysłowych. Makulatura wykorzystywana jest też do produkcji opakowań tekturowych, kartonów, papieru do pakowania a nawet mebli użytkowych. Warunkiem jest zastosowanie specjalnej technologii utwardzania tektury, meble te nie są jednak odporne na wilgoć. Pewną nowością jest wykorzystanie papieru do produkcji brykietu opałowego, który jest tani i można go produkować z wykorzystaniem ekologicznej brykietciarki, nawet w warunkach domowych. Z innych innowacyjnych zastosowań, warto wymienić też produkcję izolacji budowlanej z włókien celulozy, która ma dobre właściwości akustyczne a specjalna technologia przygotowania czyni ją niepalną i odporna na pleśń (rys. 3.9).



Rysunek 3.9: Makulatura zebrana i przeznaczone do recyklingu

Z plastiku PET lub HDPE uzyskujemy ponownie butelki, ale też kubki, długopisy, bluzy z polaru, kurtki i marynarki, meble, namioty i wiele innych przedmiotów użytkowych. Szacuje się, że butelka PET, w warunkach naturalnych, rozkładać się będzie ok. 500 lat. Przetwarzanie tworzyw sztucznych jest koniecznością, ponieważ musimy pilnie ograniczyć ich produkcję. Dzieje się tak dlatego, że zużyte wyroby plastikowe, ze względu na swą trwałość, zaśmiecają otoczenie, znajdują się aktualnie praktycznie wszędzie wokół człowieka i stanowią poważny



problem dla środowiska zarówno na lądach, jak i na morzach i oceanach. Producenci butelek na napoje PET już zostali zobowiązani, by w nowo produkowanych butelkach w roku 2025, co najmniej 25% surowca pochodziło z recyklingu. Niektórzy wytwórcy napojów deklarują osiągnięcie wyższych udziałów, nawet do 50% surowców pochodzących z ponownego użycia. Tworzywa sztuczne mogą też być wykorzystane w produkcji różnego rodzaju folii, materiałów powlekających i zabezpieczających konstrukcje, można z nich produkować ekrany wyciszające, ramy okienne a nawet płyty termoizolacyjne. Każdy z nas bez trudu odnajdzie też dużo elementów wykonanych z tworzyw sztucznych w samochodach, sprzętach użytkowych i naszych mieszkaniach, np. rury kanalizacyjne, pokrywy czy półki w łazience.

Ze szkła, które da się przetwarzać praktycznie w nieskończoność, można produkować wiele różnorodnych wyrobów, poczynając od szkła dekoracyjnego, poprzez liczne pojemniki szklane wykorzystywane w chemii czy perfumerii, a także w przemyśle farmaceutycznym oraz przemyśle spożywczym do pakowania żywności w słoiki, natomiast napojów i mleka w opakowania szklane itp. Zebrana w kontenerach stłuczka szklana jest przetwarzana w hutach szkła. Wcześniej jednak szklane opakowania muszą zostać starannie podzielone na szkło kolorowe i bezbarwne, nie może być też tam fragmentów metalowych, ceramicznych oraz plastikowych. Dlatego, odnosząc do kontenerów na szkło butelki czy słoiki, pamiętajmy o usunięciu z nich nakrętek, zakrętek czy też elementów plastikowych. Ułatwi to kolejny etap i tak przygotowany surowiec może być przetwarzany dalej. Warto tutaj wspomnieć, że przetwarzanie stłuczki szklanej jest procesem, który można przeprowadzić w niższej temperaturze niż produkcję szkła z piasku kwarcowego. Mniejsza temperatura wytwarzania szkła z zebranych surowców wtórnych jest dodatkowym zyskiem ekonomicznym i ekologicznym. Szklane odpady, drobno zmielone, mogą też być stosowane do produkcji past czyszczących, mas ceramicznych, grysów wykorzystywanych w ogrodach a także włókien szklanych, szkła piankowego, a także mat i płyt izolacyjnych.

Zbiórka i recykling niektórych przedmiotów został nakazany prawem w randze ustawy. Jedną z ważniejszych jest ustawa o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym. Ustawa ta obowiązuje wszystkich sprzedających sprzęt elektryczny lub elektroniczny do zbierania urządzeń starych i zużytych oraz w dalszej kolejności poddawania ich recyklingowi. Od roku 2020, w Polsce funkcjonuje Baza Danych o Odpadach, w której cały obieg dokumentów związanych z gospodarką

odpadami, w tym składanie wniosków, prowadzenie ewidencji i składanie sprawozdań odbywa się elektronicznie, co jednocześnie ułatwia kontrolę systemu zbierania i przetwarzania zużytych urządzeń. Ponadto, od roku 2021, w UE funkcjonują przepisy, które nakazują nowe zasady projektowania sprzętu. Zapisy te nakazują aby urządzenia elektryczne i elektroniczne zużywały mniej energii i wody, co powinno zmniejszyć potrzeby gospodarstw domowych na te czynniki. Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny wymaga określonego postępowania. W ustawie o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym jest wykaz grup i rodzajów sprzętu elektrycznego i elektronicznego z podziałem na następujące grupy sprzętu:

1. Sprzęt działający na zasadzie wymiany temperatury, np. chłodziarki, zamrażarki, klimatyzacja, pompy ciepła.
2. Ekrany, monitory i sprzęt zawierający ekrany o powierzchni większej niż 100 cm<sup>2</sup>, np. ekrany, laptopy, notebooki, monitory, odbiorniki telewizyjne.
3. Lampy np. lampy fluorescencyjne, lampy sodowe, LED.
4. Sprzęt wielkogabarytowy, którego zewnętrzne wymiary przekraczają 50 cm, np. pralki, suszarki do odzieży, zmywarki, kuchenki, piekarniki elektryczne, elektryczne płyty grzejne, oprawy oświetleniowe, sprzęt muzyczny, sprzęt kopiujący, drukarki wielkogabarytowe, panele fotowoltaiczne.
5. Sprzęt małogabarytowy, którego zewnętrzne wymiary nie przekraczają 50 cm, np. odkurzacze, kuchenki mikrofalowe, żelazka, tostery, czajniki elektryczne, zegary, wagi, golarki elektryczne, sprzęt wideo, czujniki dymu.
6. Małogabarytowy sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny, którego żaden z zewnętrznych wymiarów nie przekracza 50 cm, np. telefony komórkowe, GPS, kalkulatory kieszonkowe, routery, komputery osobiste, drukarki, telefony (rys. 3.10).

Grupy te zostały wydzielone ze względu na różne sposoby postępowania z takimi odpadami i ich przetwarzania. Na tych urządzeniach producenci zobowiązani są stosować znaki, które informują klientów o zakazie wyrzucania tego rodzaju wyrobów bezpośrednio do pojemników na śmieci. Urządzenia takie możemy bezpłatnie oddać w specjalnie zorganizowanych punktach, które zwykle nazywa się „rupieciarniami” lub czasami w sklepach przy zakupie nowego sprzętu. Można je też zostawiać przy altanach śmietnikowych w dni, w których firma zbierająca odpada informuje o takiej zbiórce (zwykle raz lub dwa razy w miesiącu). Wszyscy sprzedawcy sprzętu elektrycznego i elektronicznego rozliczani



Rysunek 3.10: Zużyty sprzęt elektroniczny przeznaczony do recyklingu

są z wykonania obowiązku osiągnięcia minimalnego rocznego poziomu zbierania zużytego sprzętu, poziomu odzysku oraz poziomu przygotowania do ponownego użycia i recyklingu zużytego sprzętu na koniec roku. Jeśli nie wywiążą się z tego obowiązku muszą wnieść określone opłaty, których wysokość jest naliczana i związana z wielkością sprzedaży artykułów elektrycznych. Opłaty w niesione przez tych sprzedawców przeznaczane są na organizowanie zbiórki oraz przetwarzanie zużytego sprzętu. Zbieraniem zużytego sprzętu i jego części, zajmują się duże sklepy, o powierzchni co najmniej 400 m<sup>2</sup>, przedsiębiorcy zajmujący się przetwarzaniem elektrośmieci oraz przedsiębiorstwa zbierające śmieci komunalne lub prowadzące punkty odbioru zużytego sprzętu. Naruszanie przepisów związanych ze zbiórką i przetwarzaniem zniszczonego sprzętu elektrycznego i elektronicznego jest karane wysokimi grzywnami pieniężnymi.

Innymi wyrobami, które są obowiązkowo zbierane to akumulatory i baterie oraz samochody. Zgodnie z zapisami ustawy o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji, od 2016 r., producenci i sprzedający pojazdy muszą mieć sieć zbierania starych pojazdów. Sieć budowana w Polsce musi mieć co najmniej trzy punkty odbioru i demontażu pojazdów w każdym województwie. Brak spełnienia takiego wymogu powoduje konieczność uiszczenia stosownych opłat na konto Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej. Samochody są produktem, który jest przetwarzany w największym stopniu - w UE ponad 95% samochodów podlega recyklingowi. Jest to proces popularny, ponieważ jest prosty i opłacalny. Samochody zbudowane są w większości ze stali i stopów innych metali, dlatego odzyskiwanie jest

efektywne i ekologiczne. W nowych autach wrasta procentowo udział stopów aluminiowych, które także są łatwo przetwarzane (rys. 3.11).



Rysunek 3.11: Auta przeznaczone do recyklingu

Należy jednak pamiętać, że samochody to produkt składający się z wielu różnych materiałów i w pierwszej kolejności należy starać się te wszystkie frakcje zebrać. Zaczynamy więc od olejów i płynów, oddzielamy gumę, szkło i części z tworzyw sztucznych, a następnie te frakcje przetwarzamy lub wysyłamy do specjalistycznych firm zajmujących się ich utylizacją. I tak ze starych opon samochodowych produkuje się mieszanki wzbogacające asfalt używany do budowy dróg, a drobne potłuczone szyby mogą służyć do produkcji np. betonu.

Wszystkie sprawne części auta, takie jak reflektory, lusterka, zderzaki lub inne części, które można wykorzystać ponownie wymontowuje się i przeznacza do sprzedaży. Następnie wymontowuje się resztę podzespołów: silnik, wnętrze, elementy zawieszenia, przeniesienia napędu, itp. W kolejnym kroku strzępiarka rozrywa auto na kawałki, które potem wyczyszczone ze strzępów innych materiałów są zgniatane w pakiety i odwożone do składnic złomu oraz hut.

Akumulatory i baterie galwaniczne należą do produktów, które po wykorzystaniu stają się odpadem niebezpiecznym dla środowiska i zdrowia ludzi. W swoim składzie zawierają ołów, kadm, rtęć, które to pierwiastki nawet w małych ilościach są szkodliwe i mogą powodować zachorowania. Tradycyjne akumulatory zawierają również kwas siarkowy, który także jest niebezpieczny dla środowiska. Substancje te,

dostając się do gleby i wody, powodują niebezpieczne skażenie, dlatego odpady te muszą być oddzielnie zbierane i nie mogą być zmieszane z odpadami komunalnymi. Obecnie na rynku w Polsce znajdują się w obrocie handlowym baterie używane najczęściej w latarkach, akumulatory niklowo-kadmowe używane w sprzęcie elektronicznym i tego samego typu, ale znacznie większe w autach o napędzie elektrycznym oraz akumulatory ołowiowe używane w autach z silnikiem spalinowym.

Ze zużytych akumulatorów ołowiowych, w procesach technologicznych, odzyskuje się ołów i kwas siarkowy. W akumulatorach niklowo-kadmowych, po otwarciu akumulatora, usuwa się elektrolit, części metalowe oraz oddziela się płyty żelazo-niklowe i żelazo-kadmowe. Elektrolit jest wykorzystywany do neutralizacji roztworów kwaśnych, natomiast części metalowe sprzedawane są na złom. Zbiórka zużytych ogniw w Polsce jest na bardzo dobrym poziomie. Według danych Eurostatu w 2018 r. w UE zebrano 88 tys. ton baterii, w Polsce – 10 706 ton, co klasuje nas na wysokim, trzecim miejscu, zaraz po Niemczech i Francji (rys. 3.12).



Rysunek 3.12: Zużyte baterie, które nie mogą trafić do odpadów komunalnych

### 3.5 Ochrona środowiska naturalnego

Jeśli chcemy chronić nasze środowisko naturalne musimy już wytworzone produkty użytkowe starać się wykorzystywać jak najdłużej, naprawiając je i remontując. Musimy zmieniać nasze przyzwyczajenia i przestać kupować nowe przedmioty, często znacznie wcześniej niż



przed okresem ich zużycia. Wynikające ze wskazań gospodarki o obiegu zamkniętym poszerzenie oferty towarów, których użytkowanie będzie znacznie wydłużone i jednocześnie likwidacja towarów jednorazowego użytku będzie zmniejszać popyt na nowe produkty. Odpowiedzialni producenci mogą te okoliczności wykorzystywać w inny sposób, szukając nowych źródeł zysku, np. tworząc sieć punktów remontowych, produkując więcej części zamiennych, jak również przetwarzając przedmioty, które straciły całkowicie wartość użytkową.

Jest wiele prostych sposobów, które stosowane masowo mogą przynieść zaskakująco duże efekty. Tworzenie stref zielonych wszędzie tam, gdzie do tej pory teren przynależący do przedsiębiorstwa nie był praktycznie wykorzystywany, stosowanie w produkcji surowców odnawialnych, czy wykorzystywanie energii pozyskiwanych z różnych źródeł odnawialnych (OZE), kompostowanie odpadów materii organicznej lub przekazywanie jej do kompostowania innej firmie to naprawdę niekosztowne i proste metody, które mogą pomóc w neutralizacji niekorzystnych zmian środowiskowych. Innym skutecznym sposobem jest optymalizowanie wykorzystania surowców i materiałów, energii, maszyn i urządzeń produkcyjnych. Daje to dodatkową korzyść dla przedsiębiorstw, gdyż jednocześnie ogranicza koszty produkcji i zwiększa jej efektywność. Zmniejszone zużycie materiałów i surowców do produkcji to również zmniejszenie ilości powstających odpadów poprodukcyjnych, co przeciwdziała zanieczyszczeniu otoczenia.

Kolejny sposób to wielokrotne używanie niektórych komponentów koniecznych w procesie produkcji lub procesach pomocniczych. Typowym przykładem takiego działania jest używanie wody w obiegu zamkniętym lub wielokrotne używanie opakowań lub palet transportowych. Podobnie można ponownie przekazywać do produkcji materiały z wadliwie wykonanych wyrobów, które nie mogą trafić do klienta. Powinno się w miarę możliwości wykorzystywać zregenerowane materiały i komponenty lub też szukać w otoczeniu firm, które mogą wykorzystać takie surowce w swojej produkcji i nawiązać z nimi współpracę.

My sami w postępowaniu codziennym również możemy przyczynić się do zmniejszenia problemów zaśmiecania naszej planety, nadmiernego zużycia jej surowców czy też zmian klimatycznych spowodowanych wzrostem temperatury. Wystarczy niewiele, trzeba wyłączyć zbędne oświetlenie, naprawić ciekący kran, więcej spacerować i jeździć rowerem niż samochodem. Ponadto można dbać o prawidłową selekcję odpadów, dzielić na różne frakcje i nie mieszać ich ze sobą, nie wrzucać do śmieci komunalnych odpadów niebezpiecznych. Na pewno macie

jeszcze wiele pomysłów jak pomóc naszej Ziemi, trzeba te pomysły realizować a wtedy uda nam się ochronić nasze zdrowie i środowisko, w którym żyjemy.









## 4. Korozja metali

*Agnieszka Kramek*

### 4.1 Metale i ich właściwości

W trakcie powstawania Ziemi płynne żelazo oraz inne substancje o dużej gęstości, w tym metale, takie jak nikiel, złoto i platyna, przemieszczały się w stronę środka planety formując jej jądro. Większość pierwiastków w układzie okresowym to metale. Dzieli się je ze względu na miejsce w układzie okresowym oraz właściwości na: metale lekkie, ciężkie, szlachetne, przejściowe oraz metale ziem rzadkich.

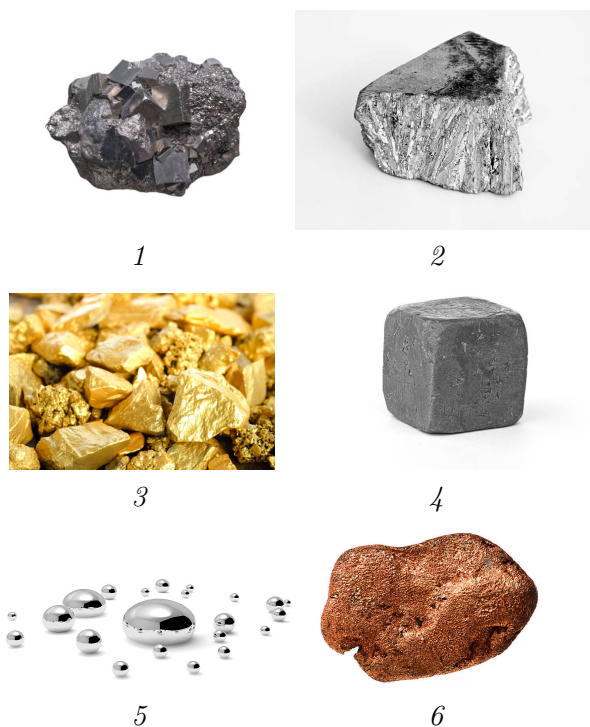
**Definicja 4.1 — Metale lekkie.** Do metali lekkich zalicza się pierwiastki chemiczne o gęstości mniejszej niż  $4,5 \text{ g/cm}^3$ . Są to pierwiastki z I (oprócz wodoru) i II grupy układu okresowego pierwiastków, jak również skand (Sc), tytan (Ti), itr (Y) i glin (Al).

**Definicja 4.2 — Metale ciężkie.** To pierwiastki chemiczne, których gęstość przekracza  $4,5 \text{ g/cm}^3$ . Wyróżnia się je także ze względu na zastosowania i toksyczność. Należą do nich m.in. arsen (As), bizmut (Bi), chrom (Cr), cynk (Zn), kadm (Cd), miedź (Cu), nikiel (Ni), ołów (Pb), rtęć (Hg), selen (Se) i tellur (Te).

**Definicja 4.3 — Metale przejściowe.** Metalami przejściowymi nazywane są pierwiastki chemiczne znajdujące się w grupach pobocznych układu okresowego pierwiastków.

**Definicja 4.4 — Metale szlachetne.** Są to substancje o niskiej reaktywności (wykazują wysoką odporność chemiczną). Wyróżnia się wśród nich iryd (Ir), osm (Os), pallad (Pd), platynę (Pt), rod (Rh) oraz ruten (Ru), jak również srebro (Ag) i złoto (Au). Ze względu na specyficzne właściwości (nie ulegają korozji, nie reagują z wodą, parą wodną oraz z kwasami beztlenowymi, natomiast ulegają działaniu wody królewskiej) metale szlachetne mają zastosowanie nie tylko w jubilerstwie, ale także w przemyśle.

**Definicja 4.5 — Metale ziem rzadkich.** Do metali ziem rzadkich zalicza się 17 pierwiastków chemicznych, do których należą wszystkie lantanowce.



Rysunek 4.1: Metale: 1 - żelazo, 2 - srebro, 3 - złoto, 4 - ołów, 5 - rtęć, 6 - miedź

Metale różnią się właściwościami fizycznymi takimi jak barwa, gęstość, temperatura wrzenia i topnienia. W temperaturze pokojowej charakteryzują się stałym stanem skupienia (z wyjątkiem rtęci), sre-

brzystobiałą lub srebrzystoszarą barwą (z wyjątkiem złota, miedzi), połyskiem metalicznym, przewodnictwem cieplnym, przewodnictwem prądu elektrycznego, ciągliwością oraz tym, że są kowalne.

W aspekcie korozji największe znaczenie ma **żelazo**. Jest jednym z najstarszych pierwiastków poznanych przez człowieka. Uznawany za metal ciężki, trudnotopliwy, niezbyt twardy, ciągliwy, o barwie białoszarej. Temperatura topnienia wynosi  $1539^{\circ}\text{C}$ , temperatura wrzenia  $3000^{\circ}\text{C}$ , a gęstość  $7,85\text{ g/cm}^3$ .

W regionie bogatym w żelazo - Pilbara w Australii - charakteryzującym się niewielkim zaludnieniem wydobywa się około 45% rudy żelaza w odniesieniu do skali światowej. Zasoby te nadają tamtejszej glebie charakterystyczną, rdzawą barwę, dobrze widoczną z dużej wysokości. Światowa produkcja produktów z rudy żelaza osiągnęła 2,2 miliarda ton w 2020 roku.

Metale uszeregowane są według rosnących wartości potencjału standardowego  $E^0$  tworząc **szereg napięciowy metali**. Metale położone na szczycie szeregu mają silną tendencję do oddawania elektronów i w efekcie tworzą jony dodatnie. Metale szlachetne znajdujące się w dolnej części najtrudniej oddają elektrony i są zdecydowanie stabilniejsze w formie metalicznej niż jako kationy. Metal położony wyżej w szeregu napięciowym będzie ulegał utlenianiu, przechodząc do roztworu w postaci jonów, a kationy metalu bardziej szlachetnego będą ulegały redukcji do formy metalicznej. Proces ten będzie zachodził samorzutnie.

| Ogniwo              | Potencjał standardowy | Ogniwo                          | Potencjał standardowy |
|---------------------|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Li/Li <sup>+</sup>  | -3.04                 | Ni/Ni <sup>2+</sup>             | -0.26                 |
| Ca/Ca <sup>2+</sup> | -2.84                 | Sn/Sn <sup>2+</sup>             | -0.14                 |
| Mg/Mg <sup>2+</sup> | -2.36                 | Pb/Pb <sup>2+</sup>             | -0.13                 |
| Al/Al <sup>3+</sup> | -1.69                 | Fe/Fe <sup>3+</sup>             | -0.04                 |
| Mn/Mn <sup>2+</sup> | -1.18                 | H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup> | 0.00                  |
| Zn/Zn <sup>2+</sup> | -0.76                 | Bi/Bi <sup>3+</sup>             | +0.31                 |
| Cr/Cr <sup>3+</sup> | -0.74                 | Cu/Cu <sup>2+</sup>             | +0.34                 |
| Fe/Fe <sup>2+</sup> | -0.44                 | Ag/Ag <sup>+</sup>              | +0.80                 |
| Cd/Cd <sup>2+</sup> | -0.40                 | Hg/Hg <sup>2+</sup>             | +0.85                 |
| Co/Co <sup>2+</sup> | -0.28                 | Au/Au <sup>3+</sup>             | +1.50                 |

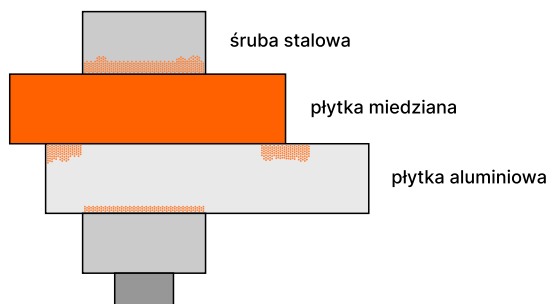
Tablica 4.1: Szereg napięciowy metali

Jeśli w bezpośrednim kontakcie występują różne metale, to w warunkach sprzyjających procesowi korozji, niszczeniu będzie ulegał metal mniej szlachetny (o niższym potencjale elektrochemicznym).

Naturalnym stanem większości metali jest stan utleniony, czyli przebywanie w postaci związków chemicznych, a nie w postaci pierwiastkowej (jednym z wyjątków jest złoto). Wydobywa się je z rud, ale prawa natury są silniejsze i metale starają się wrócić do swojego stanu naturalnego. Dlatego muszą korodować, a rolą specjalistów jest spowolnienie tego procesu.

Za materiały odporne na korozję uważa się te, które mogą być stosowane w agresywnych środowiskach bez dodatkowych zabiegów ochronnych:

- stopy żelaza (żelazo i stale konstrukcyjne, stale odporne na korozję, stalowa i żeliwa);
- miedź i stopy miedzi (mosiądze, brązy);
- aluminium i jego stopy;
- tytan i jego stopy;
- materiały żaroodporne (stale i staliwa wysokostopowe, stopy kobaltu i stopy niklu).



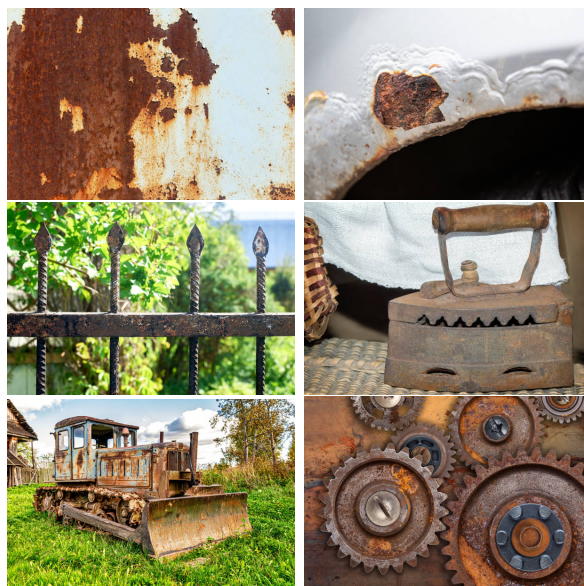
Rysunek 4.2: Korozja metalu mniej szlachetnego w kontakcie z metalem bardziej szlachetnym

Istnieją elektroniczne, kompleksowe bazy materiałowe zapewniające dane dotyczące korozji, starzenia, odporności na warunki atmosferyczne i napromieniowania dla metali i tworzyw sztucznych. Są one niezwykle pomocne w podejmowaniu istotnych decyzji dotyczących wyboru materiału w zależności od jego zastosowania, ponieważ zapewniają kompleksową wiedzę na temat zachowań materiałów pod wpływem szeregu zróżnicowanych warunków.



## 4.2 Środowisko korozyjne i rodzaje korozji

**Definicja 4.6 — Korozja.** W języku łacińskim „*corrosio*” oznacza „zżeranie”. Jest to proces niszczenia materiałów, będący wynikiem ich reakcji z otoczeniem (środowiskiem korozyjnym). Głównie kojarzony jest z metalami - pojawia się charakterystyczny, rudawy nalot, czyli rdza - ale dotyczy także betonu, drewna czy tworzyw sztucznych. Jest to jeden z najbardziej szkodliwych czynników zagrażających materiałom, ponieważ niszczone jest nie tylko powierzchnia, ale także ich struktura wewnętrzna, co z kolei ogranicza jego funkcje. Rdza powstaje wskutek procesu utleniania żelaza i jego stopów, na przykład stali. Gdy dojdzie do zaawansowanej korozji, cały przedmiot może ulec przemianie w rdzę i ulec rozpadowi.

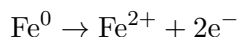


Rysunek 4.3: Korodujące materiały

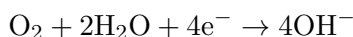
**Definicja 4.7 — Korozja elektrochemiczna.** Zachodzi w środowiskach elektrolitów, w wodzie słodkiej i morskiej, wilgotnych gazach i glebie zawierającej wilgoć.

Czyste żelazo koroduje względnie powoli, ale nie jest używane w takiej postaci jako materiał konstrukcyjny. Natomiast stopy - różne gatunki stali i żeliwa - muszą zawierać niezbędny dodatek węgla.

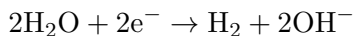
W obecności elektrolitu (np. woda wraz z rozpuszczonymi gazami i solami), tworzy się ogniwo galwaniczne - obwód zostaje zamknięty, prąd płynie i zaczynają zachodzić niekorzystne procesy. Anodą jest żelazo, które utlenia się do dwudodatnich kationów:



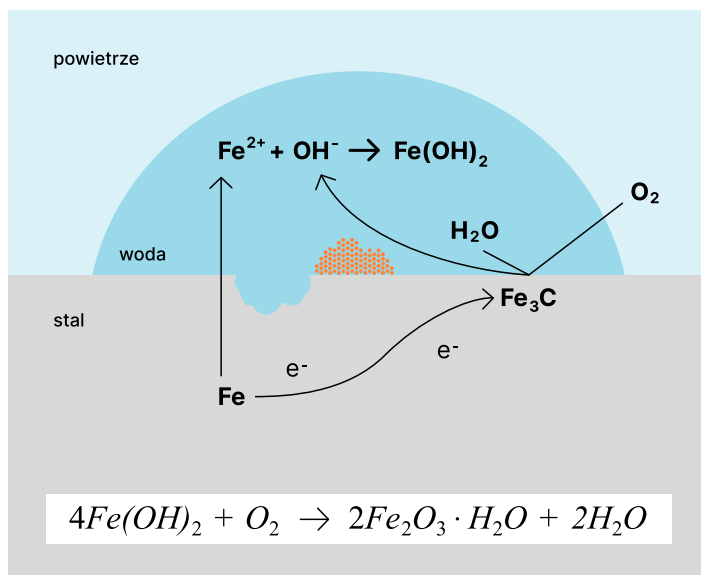
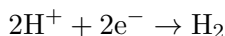
Na katodzie - grafit C lub cementyt  $\text{Fe}_3\text{C}$  - mogą zachodzić różne reakcje. Najczęściej jest to katodowa redukcja tlenu rozpuszczonego w wodzie:



lub - gdy tlenu brakuje - katodowa redukcja wody:



Jeżeli środowisko jest zakwaszone, redukują się także jony wodorowe:



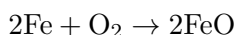
Rysunek 4.4: Mechanizm korozji stali



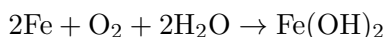
Na anodzie następuje niszczenie żelaza, natomiast środowisko wokół katody staje się bardziej zasadowe.

**Definicja 4.8 — Korozja chemiczna.** Pojawia się głównie w gazach suchych i cieczach nieprzewodzących (nieelektrolitach), np. w niektórych ciekłych substancjach organicznych.

W przypadku żelaza jest to tworzenie tlenku (w suchej atmosferze):



lub wodorotlenku w obecności wilgoci:



Żelazo dość łatwo utlenia się do związków trójwartościowych, a poza tym produkty utleniania nie są ściśle związane z podłożem, odstają od niego i odsłaniają kolejne warstwy powierzchni metalu, ułatwiając dalsze niszczenie.

Możemy wyróżnić poszczególne rodzaje korozji:

- **ogólna** - zachodzi równomiernie na całej powierzchni metalu znajdującego się w środowisku korozyjnym, może powodować powstanie rozwarstwień;
- **międzykrystaliczna** - zachodzi, gdy roztwór atakuje granice ziaren w strukturze metalu bez naruszenia ich wnętrza, wywołuje uszkodzenia punktowe;
- **wżerowa** - powoduje tworzenie się wąskich i głębokich wgłębień (wżerów) postępujących od powierzchni w głąb metalu, natomiast jego pozostała powierzchnia pozostaje nienaruszona;
- **szczelinowa** - powstaje w trudno dostępnych miejscach, w których dochodzi do nadmiernego nagromadzenia czynników sprzyjających korozji, na przykład w narożnikach, połączeniach śrubowych i nitowych;
- **naprężeniowa i zmęczenie korozyjne** - pojawia się w materiale, w którym występują stałe naprężenia technologiczne lub eksploatacyjne;
- **kruchość wodorowa** - polega na wnikaniu atomów wodoru w strukturę metalu, zmianę właściwości i osłabianiu konstrukcji.

Korozja zależy również od środowiska:

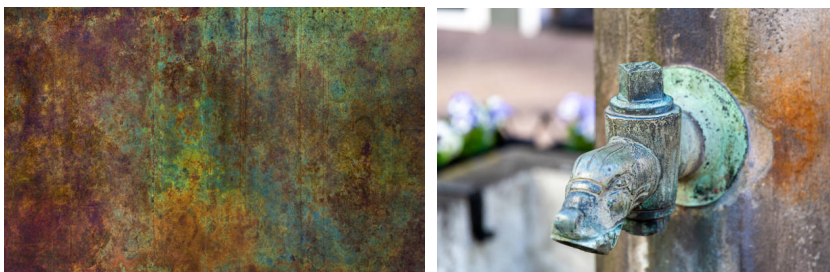
- **korozja atmosferyczna** - związana z opadami, wilgotnością powietrza, zanieczyszczeniami atmosfery;

- **korozja ziemna** - zachodzi w glebie;
- **korozja w gazach suchych**;
- **korozja w wodzie morskiej**;
- **korozja mikrobiologiczna (biokorozja)** - zachodzi pod wpływem mikroorganizmów (głównie bakterii i grzybów) oraz produktów ich przemiany materii (produkty te tworzą środowisko korozyjne);
- **korozja wywołana prądami błędzającymi** - występuje głównie w miastach, gdzie wiele urządzeń elektrycznych jest uziemionych (przepływ prądu przez glebę).

Rdza jest jednym z czynników, który może powodować uszkodzenia mostów czy innych konstrukcji stalowych. Ze względu na zagrożenia środowiskowe korozja jest między innymi przyczyną uszkodzeń rurociągów oraz zbiorników przechowujących produkty naftowe, czy inne szkodliwe dla natury substancje.

### 4.3 Ochrona przed korozją

Rdza to problem, który dotyka metalową powierzchnię pozostawioną bez zabezpieczenia. Metale, tzw. **pasywne**, zajmujące w szeregu napięciowym miejsce aktywne, korodują z bardzo małą szybkością. Zachowują się pod względem elektrochemicznym jak metale szlachetne. Najtrwalszą warstewką pasywną (nierozpuszczalne produkty korozji) jest warstewka tlenkowa, która ściśle przylega do powierzchni metalu. Pasywności zawdzięczają swoją odporność na działanie większości środowisk naturalnych: cynk, glin, tytan, stale i staliwa chromowe, stale i staliwa chromowoniklowe oraz stopy aluminium.



Rysunek 4.5: Zielonkawa patyna (uwodnione tlenki i węglany) na powierzchni miedzi

**Sposoby ochrony przed korozją chemiczną:**

- dostosowanie materiału do panujących agresywnych warunków atmosferycznych;
- modyfikacja środowiska korozyjnego - polega na usuwaniu składników korozyjnych ze środowiska, np. obniżanie wilgotności powietrza, zobojętnianie substancji kwaśnych w wodzie;
- zastosowanie inhibitorów korozji - tworzą na powierzchni metalu warstewki ochronne hamując szybkość korozji. W środowisku alkalicznym używane są sole cyny, arsenu, niklu i magnezu, natomiast w środowisku kwaśnym: krochmal, klej lub białko.

**Sposoby zabezpieczenia przed korozją elektrochemiczną:**

- ochrona katodowa - polega na połączeniu chronionego elementu z metalem mniej szlachetnym, tworzącym anodę (protektor) ogniwa, natomiast katodą jest obiekt chroniony, np. kadłuby statków, rurociągi i podziemne zbiorniki. Protektorami najczęściej są blachy lub sztaby wykonane z metali aktywnych, które będą roztwarzane, takie jak: cynk, magnez lub glin, połączone przewodami z elementem chronionym pozostającym w stanie nienaruszonym;
- ochrona anodowa - stosowana jest głównie dla metali, na których tworzą się warstewki pasywne, powłoki metalowe – stosuje się powłoki izolujące z metalu bardziej szlachetnego od metalu chronionego (chromowanie czy niklowanie stali) lub powłoki ekranujące z metalu mniej szlachetnego (cynkowanie stali);
- powłoki ochronne - powłoki nieorganiczne niemetalowe oraz powłoki organiczne: farby, lakiery, tworzywa sztuczne, smoła i smary;
- właściwe projektowanie - w przypadku połączeń spawanych, nitowanych, lutowanych i skręcanych złącze powinno być wykonane z materiału bardziej szlachetnego niż metal konstrukcyjny.

Dzięki rozwijającym się technologiom możliwe stało się zastosowanie dronów inspekcyjnych w branży zabezpieczeń antykorozyjnych, szczególnie obiektów wysokich (wieże, maszty), rozległych (rafinerie, linie przesyłowe, estakady) lub trudno dostępnych (platformy wiertnicze, turbiny wiatrowe na morzu). Badają wizualnie stan konstrukcji i powłok malarskich, zbierają materiał – filmy i zdjęcia, który pozwala na wygodną i bezpieczną ocenę stanu skorodowania obiektów w czasie rzeczywistym lub zdalnie. Drony wyposażone są m.in. w specjalistyczne czujniki, narzędzia nawigacyjne, barometry, wysokorozdzielcze kamery termowizyjne i optyczne z dużym powiększeniem, co umożliwia

nakierowanie operatora na newralgiczne miejsca oraz analizę warunków i skali uszkodzeń. Przyszłość tych urządzeń wiąże się z przeprowadzaniem testów jakości powłok malarskich, czy pomiarem grubości suchej powłoki, co ułatwi decyzję o konieczności ewentualnych renowacji lub naprawach punktowych.

## 4.4 Nanotechnologia w zapobieganiu korozji

**Definicja 4.9 — Nanotechnologia.** Nauka, która zajmuje się opracowywaniem, wytwarzaniem i wykorzystywaniem materiałów, których struktury, cząsteczki, włókna lub płytki posiadają rozmiary mniejsze niż 100 nanometrów.

Przykładem innowacyjnych rozwiązań jest zastosowanie nanomateriałów w zaawansowanej i wielofunkcyjnej ochronie przed korozją, jak również użycie nanopojemników i polimerowych nanokompozytów w monitorowaniu korozji. Stworzenie alternatywnych metod ochrony antykorozyjnej, z wykorzystaniem inteligentnych materiałów nanostrukturalnych i nowych nanocząstek, daje możliwość wyeliminowania toksycznych metali ciężkich, szkodliwych dla ludzi i środowiska. Optymalizacja stworzonych technologii pozwoliła na testowanie materiałów antykorozyjnych, takich jak: lakiery oparte na metodzie zol-żel, powłoki alternatywne wobec lakierów zawierających chrom twardy oraz systemy wykorzystujące polimery przewodzące.

Wykazano, że nanopłytki mają zdolność organizowania się w wielowarstwową strukturę o bardzo wysokiej wytrzymałości i są odporne na trudne warunki atmosferyczne, agresywne chemicznie gazy, sól, tarcie czy też wysokie ciśnienia.

Kolejne, oryginalne rozwiązanie antykorozyjne związane jest ze **zjawiskiem suberhydrofobowości**. Odpowiednio przygotowana powierzchnia metalu sprawia, że krople wody formują się w prawie idealne, łatwo spływające kule.

Nowatorskim rozwiązaniem antykorozyjnym jest tworzenie tzw. inteligentnych, samonaprawiających się lakierów przygotowanych poprzez mikrokapsułkowanie preparatów złożonych z aktywnych komponentów. Ich rola polega na uwalnianiu w miejscu uszkodzenia substancji czynnych umieszczonych w cząsteczkach lakieru – w konsekwencji powierzchnia zostaje zabezpieczona przed efektami korozji.

Należy pamiętać, że właściwa strategia korozyjna oznacza wzrost bezpieczeństwa, znaczną efektywność użytkowania, lepszy komfort życia, ochronę środowiska i w dłuższej perspektywie również oszczędności.

## 4.5 Ćwiczenia praktyczne

### Ćwiczenie 4.1 — Badanie środowiska korozji metali.

Celem ćwiczenia jest zbadanie działania korozyjnego wybranych środowisk na stal.

*Potrzebne materiały:*

osiem małych naczyń szklanych, osiem stalowych gwoździ wypolerowanych, blaszka cynkowa, drut miedziany.

*Odczynniki chemiczne:*

woda destylowana, olej, substancja pochłaniająca wilgoć (np. silica gel), ok. 3-procentowy kwas octowy (10-procentowy ocet rozcieńcz trzykrotnie), ok. 3-procentowy roztwór NaOH (środek do udrażniania rur – pół łyżeczki na pół szklanki wody), ok. 3-procentowy roztwór NaCl (ok. pół łyżeczki soli kuchennej na pół szklanki wody).

*Instrukcja wykonania:*

naczynia napełnij do połowy odpowiednimi substancjami i umieść w każdej z nich gwóźdź tak, żeby część wystawała ponad roztwór. Jeśli nie dysponujesz wszystkimi odczynnikami wykonaj doświadczenie w dostępnym dla Ciebie zakresie.

1. woda destylowana + gwóźdź;
2. woda destylowana + olej + gwóźdź;
3. powietrze + środek pochłaniający wilgoć + gwóźdź;
4. wodny roztwór octu + gwóźdź;
5. wodny roztwór NaOH + gwóźdź;
6. wodny roztwór soli kuchennej + gwóźdź;
7. wodny roztwór soli kuchennej + gwóźdź owinięty blaszką cynkową;
8. wodny roztwór soli kuchennej + gwóźdź owinięty drutem miedzianym.

Odczekaj 48 godzin i oceń oddziaływanie danego roztworu na powierzchnię stali. ■

### Ćwiczenie 4.2 — Badanie skuteczności usuwania rdzy.

Celem ćwiczenia jest zbadanie skuteczności usuwania rdzy z wykorzystaniem sody oczyszczonej, coli oraz mieszanki octu z olejem.

*Potrzebne materiały:*

soda oczyszczona, cola, ocet, olej, bandaże.

*Sposób wykonania:*

na wybrany materiał z widoczną korozją (np. rama czy kierownica

roweru) zaaplikuj w trzech wybranych miejscach:

1. papkę zrobioną z sody oczyszczonej zmieszanej z niewielką ilością wody;
2. bandaż nasączony colą;
3. ocet z olejem zmieszany w stosunku 1:1.

Odczekaj 4 godz. i sprawdź efekty działania zastosowanych preparatów, a następnie oceń ich skuteczność. ■

## 4.6 Podsumowanie

Czynnikami niezbędnymi do tego, aby pojawiła się rdza są woda oraz tlen lub dwa różne metale i elektrolit. Dzięki reakcjom pomiędzy atomami żelaza, cząsteczkami wody i tlenu powstaje brunatny, charakterystyczny, odwarstwiający się osad. W warunkach naturalnych tworzenie rdzy jest procesem powolnym. Na szybkość korozji wpływa obecność innych substancji (elektrolity, jony  $H^+$  oraz  $OH^-$ ) powodując przyspieszenie lub hamowanie tego procesu. Proces rdzewienia jest nieodwracalny - rocznie zniszczeniu ulega nawet do 25 mln ton stali. Należy pamiętać, że nie tylko żelazo i stopy żelaza ulegają korozji – może ona dotyczyć również niszczenia struktury materiałów niemetalicznych takich jak: beton, drewno, szkło oraz skały. Większość metali pokrywa się powłokami tlenków (aluminium) i innych związków np. węglanami (miedź) czy siarczkami (srebro). Ściśle przylegające powłoki powstałe w wyniku pasywacji dobrze chronią głębsze warstwy metalu przed dalszym niszczeniem w przeciwieństwie do rdzy. Obiekty architektoniczne przeznaczone do użytku publicznego – wiadukty, mosty, tamy, porty czy całe budynki muszą być zaprojektowane i wykonane zgodnie z kryteriami niezawodności i trwałości. Można to zrealizować poprzez właściwy dobór materiałów i technik montażu, ale równie istotna jest znajomości oddziaływania czynników środowiskowych na gotową konstrukcję i jej elementy podczas całego okresu użytkowania.





## 5. Galwanotechnika

*Justyna Gumieniak*

### 5.1 Wprowadzenie

Mianem **galwanotechniki** określa się dział elektrochemii przemysłowej, dotyczący elektrolitycznych metod wytwarzania powłok na podłożach oraz zajmujący się procesami, które zachodzą na elektrodach i są wymuszone zewnętrzną różnicą potencjałów. Są to między innymi:

- elektrolityczne nakładanie powłok metalicznych,
- elektrolityczne trawienie metali,
- polerowanie,
- barwienie metali,
- metaloplastyka,
- powlekanie tworzyw sztucznych metalami,
- wytwarzanie powłok metalicznych,
- utlenianie (głównie utlenianie anodowe aluminium).

**Definicja 5.1 — Galwanotechnika.** To dział elektrochemii zajmujący się osadzaniem metali z roztworów na powierzchni przedmiotów różnego przeznaczenia. Galwanotechnika dzieli się na galwanoplastykę i galwanizację (galwanostegia).

**Definicja 5.2 — Galwanoplastyka.** Polega na elektrolitycznym wytworzeniu powłok, które są znacznie grubsze, niż w przypadku

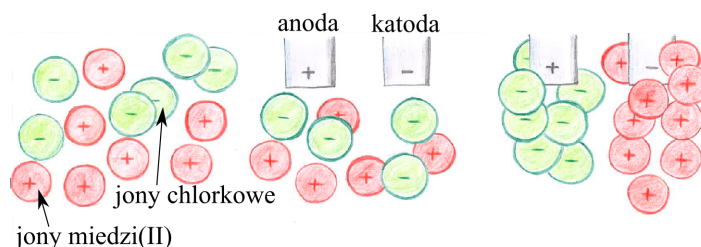
galwanizacji (do 1 mm) i w łatwy sposób można je oddzielić od pokrywanego przedmiotu. Są to samodzielne materiały użytkowe lub matryce służące do wytwarzania komponentów o skomplikowanych kształtach.

**Definicja 5.3 — Galwanizacja (galwanostegia).** Skupia się wokół elektrolitycznego wytwarzania cienkich warstw ( $0,5 - 50 \mu\text{m}$ ) metalowych oraz niemetalowych, które są silnie związane z podłożem i mają najczęściej za zadanie ochronić pokrywany metal przed korozją.

Do najpopularniejszych procesów używanych w galwanotechnice należą: chromowanie, cynkowanie, kadmowanie, miedziowanie, niklowanie oraz złocenie.

## 5.2 Elektroliza

**Elektroliza** polega na wymuszaniu reakcji chemicznej za pomocą prądu elektrycznego. W roztworze elektrolitu (substancja przewodząca prąd) umieszczane są metalowe lub grafitowe elektrody połączone ze źródłem prądu stałego. Wskutek różnicy potencjału na elektrodach, swobodne jony dodatnie przemieszczają się w kierunku katody, natomiast jony ujemne w kierunku anody. Wiąże się to z nieodwracalnymi reakcjami utleniania lub redukcji rozpuszczonych związków zachodzącymi zarówno na elektrodach, jak i w samym roztworze. Występowanie zjawiska przenoszenia substancji potwierdzają zmiany jej stężenia lub wydzielanie się jej w miejscach doprowadzania prądu do roztworu i odprowadzenia prądu z roztworu.



Rysunek 5.1: Elektroliza chlorku miedzi(II)

Przykładem może być chlorek miedzi(II), którego jony poruszają się swobodnie w roztworze. Po umieszczeniu w tym samym roztworze dwóch elektrod, jony z ładunkiem ujemnym (aniony chlorkowe) zostają

przyciągnięte do anody (elektroda dodatnia), natomiast jony o ładunku dodatnim (kationy miedzi(II)) do katody – elektroda ujemna (rys. 5.1).

### 5.3 Krótka historia galwanotechniki

Pierwszą próbę pozłacania srebrnych medali wykonał w 1805 roku włoski chemik – Luigi V. Brugnatelli. Jego eksperyment nie został dobrze odebrany przez Napoleona Bonaparte i niestety nie otrzymał on zezwolenia na publikację efektów swojej pracy we Francji, dlatego podzielił się nimi ze światem w prasie belgijskiej.

Podstawy galwanotechniki opracował rosyjski fizyk pochodzenia niemieckiego Moritz Herman von Jacobi. W 1839 roku wykorzystał on elektrolizę do pokrycia przedmiotów cienkimi, metalowymi warstwami trwale związanymi z podłożem. Z kolei w 1839 roku elektroliza posłużyła mu do wykonania metalowych kopii przedmiotów. Jako pierwsza w galwanotechnice została wykorzystana miedź.

W 1840 roku opatentowano metody elektrolitycznego srebrzenia i złocenia przedmiotów. Wywołało to niemałe poruszenie wśród europejskich jubilerów. Twórcy tych metod – George R. Elkington i Henri de Ruolz-Montchal – sprzedali swoją technologię za 600 tys. franków. Od 1857 roku powszechnie stosowano powlekanie galwaniczne w celu uszlachetniania biżuterii.

Metodę chromowania z kolei wymyślił francuski fizykochemik Antoine Cézair Becquerel w 1843 roku. Na szeroką skalę zastosowano ją w 1920 roku.

Natomiast rok 1934 to początek produkcji przedmiotów niklowanych. Pierwsze powłoki z niklu uzyskano o wiele wcześniej, bo w 1864 roku.

W XX wieku nastąpił wzrost znaczenia przemysłowego galwanizacji. Pozwoliła ona na wyeliminowanie lub w znacznym stopniu ograniczenie podatności stali na korozję, a co za tym idzie poprawę trwałości stalowych przedmiotów.

### 5.4 Procesy galwaniczne

Galwanotechnika wykorzystuje proces osadzania metalu z wodnego roztworu jego soli, wskutek czego powstaje cienka, zwarta warstwa jednego metalu na powierzchni przedmiotu wykonanego z innego metalu.

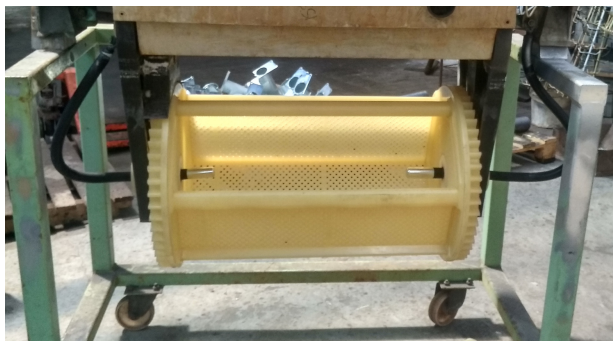
Powłoki galwaniczne powinny być nakładane na fizycznie czystą powierzchnię metalu, który ma być chroniony. Powierzchnia ta jest zazwyczaj zanieczyszczona i chropowata, dlatego wcześniej musi zo-

stać poddana obróbce mechanicznej polegającej na usunięciu tlenków, uszkodzeń w przypowierzchniowej warstwie (np. wżery, pęknięcia, rysy, plamy) oraz zaokrągleniu ostrych krawędzi, zmniejszeniu falistości i chropowatości powierzchni. W niektórych przypadkach wymagane jest także nadanie ozdobnej faktury.



Rysunek 5.2: Przykładowe elementy poddane procesom galwanicznym

Uzyskanie powłok ochronno-dekoracyjnych o dobrej jakości i przyczepności wymaga bardzo dokładnego oczyszczenia powierzchni podłoża z olejów, tłuszczów oraz produktów korozji. Zanieczyszczenia mechaniczne stanowią pozostałość po obróbce mechanicznej. Dodatkowo na powierzchni mogą występować kurz, piasek, brud, sole oraz resztki ścierniwa z poprzedzających procesów. Zanieczyszczenia te mogą zostać usunięte w sposób mechaniczny (ścieranie), fizyczny (rozpuszczanie, emulgowanie), chemicznie (obróbka w solach stopionych, zmydlanie tłuszczów, rozpuszczanie), elektrochemicznie lub fizykochemicznie.



Rysunek 5.3: Bęben galwaniczny do obróbki drobnicy



Przed rozpoczęciem prac przygotowawczych części przeznaczone do obróbki galwanicznej powinny być wykończone pod względem mechanicznym (odpowiednie wymiary, stopień gładkości itp.). Od momentu założenia danej części na uchwycie, umieszczenia w bębnie lub kielichu nie można dotykać przedmiotu ani on nie może dotykać wyposażenia galwanizerni, aż do zakończenia procesu z osadzaniem powłoki włącznie.

Przygotowanie powierzchni przed osadzaniem powłok galwanicznych składa się najczęściej z następujących etapów:

1. odtłuszczenie wstępne zgrubne,
2. trawienie,
3. płukanie zimne,
4. odtłuszczenie chemiczne,
5. płukanie gorące i zimne,
6. odtłuszczenie elektrochemiczne,
7. płukanie gorące i zimne,
8. aktywacja, płukanie zimne.

W razie potrzeby procesy te mogą być powtarzane lub połączone z innymi metodami, np. odtłuszczenie z równoczesnym działaniem ultradźwięków.

Galwanizowany przedmiot zanurza się w specjalnej wannie i poddaje kąpieli galwanicznej (rys. 5.4). Pełni on rolę katody, natomiast czysty kawałek metalu, używany do powlekania stanowi anodę.



Rysunek 5.4: Wanny wykorzystywane w procesach galwanicznych

Pod pojęciem **kąpieli galwanicznej** rozumie się wodny roztwór związków chemicznych, w którego skład wchodzi sole nakładanego metalu oraz dodatkowe związki organiczne i nieorganiczne, mające wpływ na przewodność roztworu, a także jakość uzyskiwanych powłok. Kąpiel taka jest elektrolitem. Przez roztwór przepuszczany jest prąd elektryczny, a na zanurzonych w nim elektrodach następuje wydzielanie się np. metalu i powstawanie powłok galwanicznych.

Głównym zadaniem powłok galwanicznych jest ochrona pokrytych elementów przed korozją. Mogą one także mieć wpływ na zmianę właściwości mechanicznych elementu, wskutek czego dany przedmiot będzie np. mniej podatny na ścieranie, działanie wysokiej temperatury i bardziej twardy. Dodatkowym atutem procesów galwanizacji jest możliwość uzyskania efektów estetycznych (funkcje dekoracyjne). Powłoki ochronne znalazły zastosowanie w przemyśle okrętowym, maszynowym oraz przy produkcji przedmiotów codziennego użytku.

## Cynkowanie

Cynkowanie jest najpowszechniej wykorzystywanym procesem galwanicznym. Stosowane są w nim kąpiele kwaśne i alkaliczne. Rodzaj kąpeli uzależniony jest od kształtu wyrobu.



Rysunek 5.5: Anody wykorzystywane w procesie cynkowania

W przypadku elementów o prostych kształtach, stosowane są kwaśne kąpiele siarczanowe. Profilowane wyroby o skomplikowanych kształtach



wymagają alkalicznych kąpeli cyjankowych, które są trujące i wykonywane z użyciem urządzeń wyciągowo-wentylacyjnych.

Metal należy odłuszczyć w rozpuszczalnikach, a następnie wytrawić w kwasach (kwas solny lub siarkowy). Kolejne etapy to płukanie, odłuszczenie elektrolityczne, kolejne płukanie, cynkowanie w elektrolicie kwaśnym, amonowym lub alkalicznym cyjankowym. Po kolejnym płukaniu następuje rozjaśnienie powłoki w rozcieńczonym kwasie azotowym. Końcowy etap to suszenie. Do podstawowych składników kąpeli cyjankowych zalicza się tetracyjanocynkan sodu i cynkan sodu. Powstają one przy rozpuszczeniu tlenku cynku w roztworze cyjanku sodu i ługu sodowym. W celu poprawy wyglądu cynkowych powłok stosowane są dodatki, takie jak siarczek sodu i tiosiarczan sodu. Kąpiel przeprowadzana jest w zakresie temperatury od 340 do 400°C. Podstawowy składnik kwaśnych kąpeli siarczanowych stanowi siarczan(VI) cynku. By zwiększyć odporność korozyjną powłok cynkowych stosuje się chromowanie, polegające na wytworzeniu cienkiej warstwy, w której skład wchodzi zasadowe chromiany cynku i chromu.

Proces cynkowania wykorzystywany jest w przypadku elementów o bardzo małych rozmiarach, m.in. nakrętek, śrub lub wkrętów, a także do całych podzespołów, np. uchwytów, części roboczych narzędzi oraz fragmentów urządzeń. Cynkowaniu poddawane są także elementy ogrodzeń, całe profile stalowe, pręty i różnego rodzaju przedmioty wykonane z drutu.



Rysunek 5.6: Porównanie przedmiotów przed i po cynkowaniu

Podstawową zaletą stosowania metody cynkowania galwanicznego jest brak zmiany wagi i rozmiarów produktu z jednoczesnym zachowaniem jego walorów użytkowych.

## Cynowanie

Powłoki cynowane stosowane są najczęściej w procesie spożywczym. Dodatkowo wykazują dobrą odporność na działanie siarki, dlatego wykorzystywane są także w przemyśle kablowym w celu ochrony przewodów miedzianych izolowanych gumą zawierającą siarkę.

W procesie nakładania powłok cynowych stosowane są kąpiele kwaśne (podstawowy składnik to siarczan cyny(II)) i alkaliczne (podstawowy składnik to cynian sodu). Pierwsze mają wysoką trwałość, a drugie z kolei głębiej wnikają w metal. Anody są rozpuszczalne i wykonane z bardzo czystej cyny. Ozdobne pokrycie cyną określane jest mianem krystalitu, gdyż w końcowym etapie obróbki, na powierzchni tworzą się kryształy cyny, przypominające wzory na szybach okiennych w trakcie mrozu. Krystalit wymaga dwukrotnego cynowania i nikiowania.

## Kadmowanie

Zaletą powłok wykonanych w procesie kadmowania jest odporność w warunkach morskich. Pokrycia kadmowe stosowane są między innymi w celu zapewnienia ochrony przed korozją części wykonanych z żeliwa i stali. Mają również duże znaczenie dekoracyjne. Wykorzystywane są także do pokrycia wirników, niektórych części sprzętu elektronicznego. W przemyśle lotniczym warstwę kadmu nakłada się na elementy ze stopów miedzi, stali nierdzewnej i tytanu w celu ochrony przed korozją stykową, występującą podczas kontaktu tych metali z aluminium, stopami aluminium lub stopami magnezu.

Powłoki otrzymywane są z kąpeli siarczanowych, fluoroboranowych i cyjankalicznych. Podstawowy składnik kąpeli siarczanowej stanowi siarczek kadmu. Do kąpeli dodawane są również chlorki, w celu poprawy przewodnictwa elektrolitu oraz zwiększenia rozpuszczalności anod. W przypadku kąpeli fluoroboranowych, jako główny składnik, wykorzystywany jest fluoroboran kadmu. Nośnikiem metalu są kationy kadmu, które powstają wskutek dysocjacji fluoroboranu kadmu. Kąpiele te są bardzo trwałe, jednak posiadają jedną zasadniczą wadę – słabe wnikanie w pory metalu (tzw. wgłębność). Z tego względu nie mogą być stosowane do pokrywania elementów o skomplikowanych kształtach. W galwanicznym kadmowaniu najczęściej stosowane są kąpiele cyjankowe. Sole kadmowe rozpuszczane są w roztworze wodorotlenku sodu i cyjanku sodu.

Wadą procesu kadmowania jest wysoka cena oraz wydzielanie się toksycznych par związków kadmu i cyjanków. Z tych powodów w wielu

krajach kadmowanie jest zabronione. Dodatkowo kadmowanie wymaga anod o zawartości czystego kadmu, co najmniej 99,99%. Inne mogą wpływać na zaburzenia w eksploatacji kąpeli. Z kolei ze względu na wydzielające się zanieczyszczenia na katodach pomocniczych należy cyklicznie przepracowywać (oczyszczać) kąpiel. Efektami są strata cennego metalu, czasu oraz dodatkowe koszty. Ze względu na ryzyko szybszego rozkładu cyjanków i szybszego wzbogacania się kąpeli w węglany nie jest zalecane stosowanie nierozpuszczalnych anod pomocniczych.

## Chromowanie

Pierwsze elektrolityczne wydzielenie chromu przeprowadzono w 1843 roku. Chrom osadza się z roztworu kwasu chromowego (chrom występuje w anionie) z dodatkiem kwasów, np. siarkowego(VI), które pełnią rolę katalizatorów. Redukcja chromu uzależniona jest od atomów wodoru.

Powłoki chromowe wykazują wysoką twardość, odporność na ścieranie, jednak są też kruche. Znalazły zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i precyzyjnym (przrządy pomiarowe). Chromowanie dekoracyjne odbywa się poprzez nałożenie cienkiej warstwy chromu na podwarstwę miedzi i niklu, a nie bezpośrednio na stali.



Rysunek 5.7: Zawieszona na uchwytych przedmioty w kąpielach galwanicznych

## Miedziowanie

Elektrolityczne miedziowanie to najstarszy proces wykorzystywany w galwanotechnice. Po raz pierwszy zastosowano go w 1830 roku. Otrzymano wówczas pierwsze miedziane powłoki poprzez wydzielanie miedzi z kwaśnych roztworów siarczanu miedzi(II). W 1840 roku zastosowano po raz pierwszy kąpiel cyjankową.

Obecnie procesy miedziowania przeprowadzane są w kąpielach kwaśnych (siarczanowych i fluoroboranowych) oraz alkalicznych (polifosforanowych i cyjankowych). Ze względu na większą wgłębność, do kąpeli elementów o skomplikowanych kształtach, stosuje się kąpiele alkaliczne, zwłaszcza cyjankowe.



Rysunek 5.8: Kosze i uchwyty stosowane w procesach galwanicznych do umieszczania przedmiotów w kąpielach

W celu uzyskania powłok błyszczących stosowane są okresowa zmiana kierunku prądu (miedziany przedmiot staje się na przemian katodą i anodą) oraz dodatkowe substancje blaskotwórcze, takie jak tiocyjanian potasu. W kąpielach kwaśnych głównymi składnikami są siarczan miedzi(II) i kwas siarkowy(VI).

Ze względu na podatność miedzi do utleniania się, powłoki miedziane wykorzystywane są najczęściej jako podwarstwy przed nikiłowaniem stali, srebrzeniem, złoceniem oraz przy osadzaniu trójwarstwowych powłok pełniących rolę dekoracyjno-ochronną, np. miedź-nikiel-

chrom. Powłoki miedziane stosowane są również w galwanoplastyce, w procesach osadzania warstw o dużej grubości, takich jak np. miedziowanie rurek o skomplikowanych kształtach oraz miedziowanie drutów i taśm.

## Niklowanie

Po raz pierwszy nikiel został otrzymany za pomocą elektrolizy w 1864 roku. Na skalę przemysłową powłoki niklowe uzyskiwane są od około 1934 roku. Pełną one funkcje dekoracyjne oraz ochronne. Wykazują dużą odporność korozyjną i są łatwe w obróbce.

Powłoka niklowa to powłoka katodowa chroniąca stal wyłącznie, gdy jest bardzo szczelna (nie stanowi elektrochemicznej ochrony stali). Z tego względu stosowane są grube, nieporowate warstwy oraz wielowarstwowe powłoki, np. miedź-nikiel-chrom.

Wykorzystywaną po dziś dzień kąpiel opracował Oliver Patterson Watts w 1916 roku. Zawiera ona siarczan niklu(II), chlorek niklu(II) oraz kwas borowy. Z kolei Max Schlötter uważany jest za pomysłodawcę kąpeli do niklowania z połyskiem, wykonanej po raz pierwszy w 1930 roku. Pokrycia błyszczące znalazły zastosowanie między innymi w przemyśle motoryzacyjnym jako pokrycia zderzaków, ozdoby karoserii, kierownic, ram i szprych motocykli, a także w przemyśle precyzyjnym jako pokrycia stalowych części armatury (czarny nikiel).

## Srebrzenie

Powłoki srebrne wykorzystywane są głównie jako powłoki dekoracyjno-ochronne na wyrobach jubilerskich, zastawie stołowej, instrumentach muzycznych oraz w przemyśle elektrotechnicznym (np. pokrycia kontaktów i elementów lamp elektronowych).

Srebrzeniu poddawane są przedmioty wykonane z mosiądzu, miedzi oraz stopów niklowo-miedziowych. Przed wykonaniem srebrzenia stalowe elementy wymagają miedziowania na grubość około kilkudziesięciu mikrometrów.

W procesach srebrzenia wykorzystywane są kąpiele cyjankowe, które zostały opracowane w 1840 roku. Stosowane są one zarówno do srebrzenia z połyskiem, matowego oraz do otrzymywania powłok o zwiększonej twardości. Podstawowymi składnikami takich kąpeli są cyjanek srebra, cyjanek potasu lub cyjanek sodu. W celu zwiększenia przyczepności, przedmioty przed procesem srebrzenia, poddawane są amalgamowaniu, czyli zanurzeniu na około od 3 do 5 sekund w roztworze tlenku rtęci(II) i cyjanku potasu. Do otrzymania matowych powłok wykorzystywany





Rysunek 5.9: Przedmioty poddane procesowi srebrzenia

jest cyjanek srebra, natomiast do powłok błyszczących środki zawierające siarkę, takie jak tiocyjanian potasu, tiosiarczki amonu oraz najefektywniejszy wybłyszczacz selenian sodu.

## Złocenie

Procesowi złocenia poddawane są np. instrumenty muzyczne, stalówki piór, a przede wszystkim wyroby jubilerskie, ze względu na odporność złota na warunki atmosferyczne.

Barwa otrzymanych powłok uzależniona jest od rodzaju soli metali dodawanych do kąpeli. Najczęściej stosowane są kąpiele cyjankowe. Mogą być one przeprowadzane w niskich stężeniach, co wpływa na obniżenie kosztów materiału. Ich głównymi składnikami są cyjanek złotawo-potasowy oraz cyjanek potasu. Fosforan(V) sodu dodawany jest w celu zwiększenia przewodnictwa kąpeli. W celu uzyskania błyszczących powłok stosowane są tiomocznik, nitroguanidyna oraz olej turecki.

## Brązowanie

Powłoki z brązu osadzone elektrolitycznie wykazują dużą odporność korozyjną ze względu na ich szczelność i nie różnią się od brązów hutniczych. Zawartość cyny w stopach miedzi i cyny wynosi od 8 do 15%.

W procesach brązowania stosuje się kąpiele cyjankowo-cyjanowe. Stopy cynowo-olowiowe, które charakteryzują się wysokim działaniem antykorozyjnym, wykorzystuje się do pokrywania panewek łożyskowych, kabli wysokiego napięcia, telefonicznych oraz podmorskich.



## Powłoki stopowe

Elektrolityczne osadzanie stopów stosuje się do celów przemysłowych. Wpływa ono na zmniejszenie zużycia kosztownych metali nieżelaznych przy nakładaniu powłok stopowych.

Za najstarszą galwaniczną powłokę stopową uznaje się powłoki mosiężne (stop miedzi i cynku), które charakteryzują się dobrą przyczepnością do metali, można je łatwo polerować i wykorzystywane są np. jako podkład pod niklowanie, cynowanie i srebrzenie. Zwiększają również przyczepność gumy, w związku z tym przed gumowaniem stosowane jest mosiądźowanie stali.

## 5.5 Podsumowanie wiadomości

Galwanotechnika to dział elektrochemii zajmujący się osadzaniem metali z roztworów na powierzchni przedmiotów różnego przeznaczenia.

Osadzanie metali może być prądowe lub bezprądowe. Pierwsze polega na wydzieleniu metalu z roztworu na powierzchni elementu pokrywanego pod wpływem przyłożonego z zewnątrz napięcia. Z kolei bezprądowe osadzanie metali to procesy nakładania powłok metalowych bez doprowadzania prądu ze źródła zewnętrznego. Obydwa rodzaje wymagają odpowiedniego przygotowania powierzchni pokrywanego przedmiotu poprzez zastosowanie szlifowania, polerowania, odtłuszczenia, płukania oraz trawienia.

Powłoki galwaniczne można podzielić ze względu na ich przeznaczenie na:

- ochronne,
- dekoracyjne,
- techniczne.

Najpopularniejszymi metalami, z których tworzy się powłoki galwaniczne są chrom, nikiel, cynk, złoto, cyna, miedź oraz kadm. Zastosowanie określonej powłoki jest uzależnione od celu, jakemu ma służyć, a jej jakość zależy od temperatury i czystości kąpeli, stężenia składników kąpeli, wartości pH, gęstości prądu i geometrii anody.

Procesy związane z galwanostegią to:

- barwienie metalu podłoża;
- nakładanie innego metalu w celach antykorozyjnych, ozdobnych lub technologicznych;
- odtłuszczenie (usunięcie tłuszczu oraz wyższych węglowodorów w specjalnych kąpielach);
- polerowanie (wygładzanie powierzchni metalu w kąpeli o ograniczonej agresywności, głównie w celu zwiększenia połysku pod-

łoża);

- trawienie (kąpiel agresywna – usuwanie tlenków metali oraz innych zabrudzeń);
- trawienie intensywne (zmatowienie podłoża – zwiększenie powierzchni styku z kolejną warstwą, wzrost przyczepności);
- wytwarzanie lub osadzanie związków chemicznych (ozdobne, antykorozyjne, powłoki porowate – podłożo o zwiększonej przyczepności dla powłok zabezpieczających).

Proces galwanizacji jest niezbędny do zachowania jakości oraz długowieczności przedmiotów o różnorodnych kształtach i przeznaczeniu.

## 5.6 Zrób to sam – doświadczenia

Doświadczenia związane z procesami galwanicznymi często wymagają kontaktu z substancjami niebezpiecznymi dla zdrowia. Każdy galwanotechnik, nawet ten, który wykonuje eksperymenty w domu, powinien zadbać o odpowiednie środki ochrony, takie jak fartuch, okulary, rękawice, a także maska ochronna. Bardzo ważne jest również zabezpieczenie substancji przed dostępem osób niepowołanych.

Podstawowe przyrządy, które mogą przydać się do wykonania doświadczeń w domowym zaciszu to: wanienska na elektrolit, multimetr elektroniczny, zasilacz prądu stałego z regulacją natężenia, zestaw anod i katod (w zależności od procesu) oraz zestaw odpowiednich odczynników.

### Ćwiczenie 5.1 — Miedziowanie chemiczne w domu - sposób I.

Do wykonania doświadczenia potrzebne będą:

- kwasek cytrynowy,
- woda,
- kawałki pokrytej patyną miedzi, np. blaszki, kawałki rurki, monety,
- gwóźdź stalowy,
- papier ścierny,
- mydło,
- naczynie szklane, np. słoik, dzbanek.

Sposób wykonania:

1. Do szklanego naczynia wlać pół szklanki wody. Następnie wsypać zawartość jednego opakowania kwasu cytrynowego (20 g). Składniki wymieszać aż do rozpuszczenia kwasu.
2. Do przygotowanego roztworu wrzucić miedziane elementy.

3. Poczekać około 60 minut.
4. Wyczyścić gwóźdź papierem ściernym. Pozostałe zabrudzenia usunąć przy użyciu mydła i wody (jest to proces odtłuszczenia).
5. Wyjąć miedziane przedmioty z roztworu kwasu cytrynowego.
6. Do tego samego roztworu włożyć na kilka godzin wyczyszczony wcześniej gwóźdź.

Po wyjęciu z roztworu miedziane przedmioty powinny być czyste i błyszczące.

W przypadku gwoździa można zaobserwować powstanie cienkiej warstwy w kolorze brązowym (przypomina rdzę), w której skład wchodzi czysta miedź. Nalot tworzy się wskutek przemieszczenia się cząsteczek miedzi do roztworu kwasu cytrynowego, ich naładowania się elektrycznie, a następnie ich osadzenia się na powierzchni żelaza, z którym trwale się łączą. ■

### Ćwiczenie 5.2 — Miedziowanie chemiczne w domu - sposób II.

**UWAGA!** Eksperyment z miedziowaniem należy przeprowadzić w dobrze wentylowanym pomieszczeniu, a w razie potrzeby poprosić o pomoc osobę dorosłą.

Do wykonania doświadczenia potrzebne będą:

- dowolny przedmiot miedziany,
- przedmiot metalowy, który zostanie pokryty miedzią,
- szklany pojemnik z pokrywką,
- dwa przewody z zaciskami krokodylkowymi,
- zasilanie (najlepiej z regulowanym napięciem),
- ocet (jest to 10% kwas octowy),
- opcjonalnie narzędzie do polerowania elementu po miedziowaniu.

Sposób wykonania:

1. Zacisnąć miedziany przedmiot krokodylkami, a następnie umieścić go w pojemniku tak, by zaciski się nie dotykały.
2. Do pojemnika wlać ocet, aż większa część miedzianego elementu będzie w nim zanurzona (krokodylki nie mogą mieć kontaktu z octem).
3. Następnie należy podłączyć przewody krokodylkowe do zasilania, ustawić napięcie o wartości 12 V i podłączyć blok do sieci na około 30 minut (jedna część miedzianego drutu będzie pokryta bąbelkami - jest negatywna).

4. Odłączyć zasilacz i ujemny zacisk (po stronie bulgoczącej miedzi). Kolejno podłączyć do tego krokodyla metalowy przedmiot. Ustawić napięcie zasilacza na najniższe (na początek). Ponownie podłączyć blok do sieci i obserwować, jak metalowy przedmiot pokrywa się miedzią. Pozostawić go w roztworze na około 30 minut.
5. By przedmiot błyszczał, należy go delikatnie wypolerować, zachowując ostrożność, ponieważ na platerowanym przedmiocie występuje tylko cienka warstwa miedzi.

Można wykonać eksperyment kilka razy zmieniając wartości napięcia (zalecane maksymalnie do 12 V) oraz czas, a następnie porównać wygląd i jakość otrzymanych powłok. ■

## 6. Krystalizacja

*Mirostaw Tupaj*

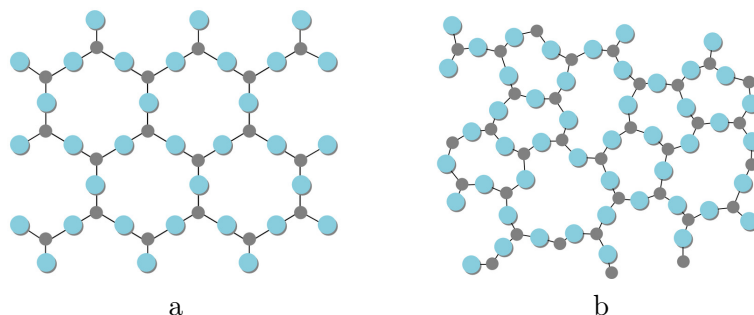
### 6.1 Wprowadzenie

Zmianę stanu skupienia z ciekłego w stały nazywamy **krzepnięciem**. Zmianie tej towarzyszy tworzenie się struktur krystalicznych, charakteryzujących się uporządkowaniem dalekiego zasięgu cząsteczek (regularne uporządkowanie atomów na dużych odległościach – wielokrotnie większych od rozmiarów atomów) lub struktur amorficznych, gdzie występują tylko lokalne obszary o regularnym uporządkowaniu atomów – nazywa się to uporządkowaniem bliskiego zasięgu (rys. 6.1). Natomiast proces powstawania ciał stałych, najczęściej z fazy ciekłej (sporadycznie z gazowej), charakteryzujących się budową krystaliczną, nazywamy **krystalizacją**. Zachodzi ona w określonych warunkach ciśnienia i temperatury. Jest to proces samorzutny i stosuje się wiele różnych metod celem uzyskania krystalizacji. Na przykład poprzez schłodzenie cieczy, sublimację gazów (przejście gazów w stan stały z pominięciem stanu pośredniego jakim jest ciecz), odparowanie rozpuszczalników, czy reakcja strącania.

**Definicja 6.1 — Krystalizacja.** Jest to proces powstawania ciał stałych z fazy ciekłej lub gazowej. Najczęściej procesowi temu ulegają ciecze (w określonych warunkach ciśnienia i temperatury). Przykładem krystalizacji jest tworzenie się kamieni szlachetnych i złóż

minerałów, takich jak szmaragd, szafir, rubin itd.

W zależności od metody krystalizacji i zastosowanych parametrów procesu, możliwe jest uzyskanie różnych odmian polimorficznych/alotropowych danej substancji, różniących się właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi ze zdolności do przegrupowania swoich atomów i tworzenia odmiennych sieci krystalograficznych.



Rysunek 6.1: Schemat struktury krystalicznej (a) i amorficznej (b)

**Definicja 6.2 — Polimorfizm.** Zjawisko występowania różnych odmian krystalograficznych tej samej substancji chemicznej. Występuje ono wtedy, gdy ta sama substancja może występować w dwóch lub nawet kilku formach krystalicznych.

**Definicja 6.3 — Alotropia.** Zjawisko występowania w tym samym stanie skupienia różnych odmian tego samego pierwiastka chemicznego, różniących się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Odmiany alotropowe pierwiastka mogą różnić się między sobą strukturą krystaliczną lub liczbą atomów w cząsteczce. Alotropia jest szczególnym przypadkiem polimorfizmu, czyli różnorodności substancji.

Przykładem takich substancji są żelazo, nikiel, kobalt, wolfram, tytan, wapń, lit, mangan, w których występuje kilka odmian alotropowych. Najwięcej odmian alotropowych ma węgiel i są to grafit, diament, grafen, fullereny, nanorurki węglowe oraz cyklokarbon, który w postaci stałej został opracowany w 2019 roku.

Najprostszą i powszechnie stosowaną metodą krystalizacji jest obniżanie temperatury cieczy. Aby proces krystalizacji miał miejsce, musi być spełniony warunek: temperatura danej substancji musi być niższa od jej temperatury krzepnięcia. A więc substancje nieposiadające budowy krystalicznej (gazy i ciecze) w wyniku obniżania temperatury

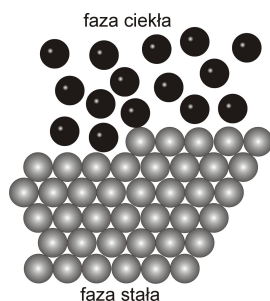


zmieniają swój stan skupienia w stały, o charakterystycznej budowie krystalicznej. Naturalne procesy krystalizacji zachodzą w przyrodzie cały czas i są nieodłączną częścią naszego życia. Przykładami tego zjawiska są płatki śniegu, tworzące się naturalne minerały czy chociażby krystalizacja miodu. Znajomość procesu krystalizacji jest szeroko wykorzystywana w licznych obszarach działalności człowieka. Między innymi w procesach wytwarzania nowych materiałów (nanomateriały, kompozyty, gazary), biologii i medycynie (odlewy protez, wirusy w postaci krystalicznej), w przemyśle elektroniczno-informatycznym (kryształy półprzewodników), spożywczym (krystalizacja cukru, soli kuchennej, masła kakaowego, zamrażanie żywności), farmaceutycznym (oczyszczanie produktów za pomocą procesu krystalizacji), a w takich technikach wytwarzania jak odlewnictwo, spawalnictwo oraz przy wytwarzaniu warstw ochronnych, stanowi ich podstawę (rys. 6.2).



Rysunek 6.2: Obszary działalności człowieka wykorzystujące znajomość procesu krystalizacji

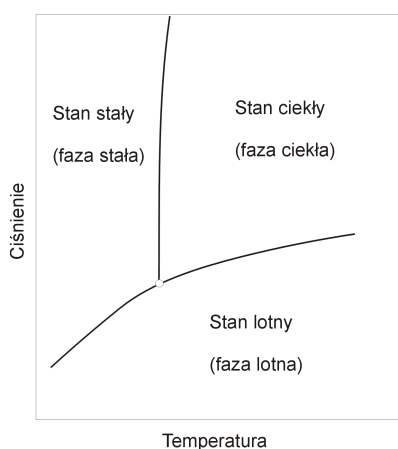
Proces krystalizacji jest dosyć skomplikowany, ponieważ wiele zjawisk fizycznych przebiega równocześnie, a procesy zachodzące na powierzchni styku cieczy z fazą stałą (froncie krystalizacji) są rozpatrywane w skali atomowej. Faza ciekła (ciecz) cechuje się dużą ruchliwością atomów i ma większą energię wewnętrzną niż faza stała. Metale po roztopieniu rozszerzają się o 3-5%, a ich przejście w stan ciekły powoduje częściowe zerwanie połączeń między atomami. Cechą charakterystyczną ciekłych metali jest bliski porządek ułożenia atomów, a kryształów – daleki porządek ich ułożenia. Ciekłe metale nie wykazują sprężystości postaci i mają przeważnie większą objętość właściwą niż metale. Efektem przejścia ciekłego metalu w stan stały jest występujący przy krzepnięciu skurcz, w zakresie od 1 do 5%. Na rysunku 6.3 przedstawiono modelowe ułożenie atomów w cieczy i w fazie stałej.



Rysunek 6.3: Modelowe ułożenie atomów w cieczy i w fazie stałej

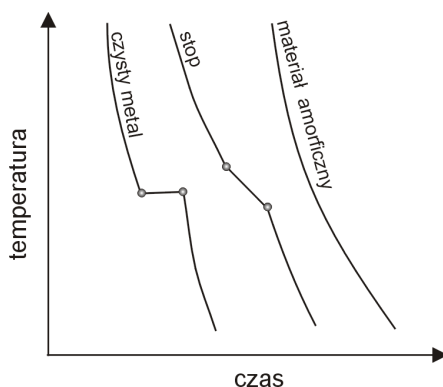
## 6.2 Przemiana fazowa

Przemiana ciekłego metalu w stan stały, w zależności od zastosowanej szybkości chłodzenia, może odbywać się na dwa sposoby. Stosując małe wartości szybkości chłodzenia, uzyskuje się ciało stałe o strukturze krystalicznej, a więc ich atomy charakteryzują się uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Stosując bardzo duże wartości prędkości chłodzenia możliwe jest uzyskanie postaci amorficznej metali i ich stopów, gdzie atomy charakteryzują się uporządkowaniem bliskiego zasięgu. Takie metale i ich stopy o postaci amorficznej, nazywa się szklami metalicznymi. Każdy stan skupienia (gazowy, ciekły i stały) jest trwały dla danego pierwiastka metalicznego w określonych zakresach wartości temperatury i ciśnienia (rys. 6.4).



Rysunek 6.4: Schematyczne przedstawienie trwałości stanu skupienia pierwiastka metalicznego w zależności od ciśnienia i temperatury

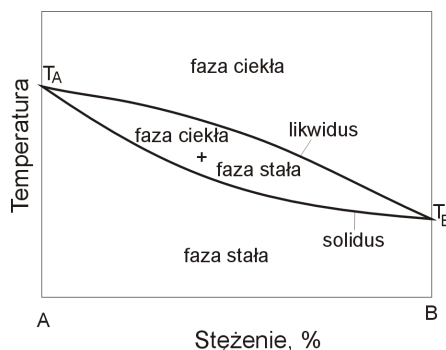
W przypadku czystych metali, krystalizacja zachodzi w stałej temperaturze. Jeśli chodzi o stopy, to proces krystalizacji przebiega w zakresie temperatur likwidus (krzywa początku krystalizacji) – solidus (krzywa końca krystalizacji). W przypadku materiałów amorficznych nie obserwuje się na krzywej chłodzenia przystanków temperaturowych. Przykładowe krzywe chłodzenia dla czystych metali, stopów oraz materiałów amorficznych, przedstawiono na rysunku 6.5.



Rysunek 6.5: Przykładowe krzywe chłodzenia dla czystych metali, stopów oraz materiałów amorficznych

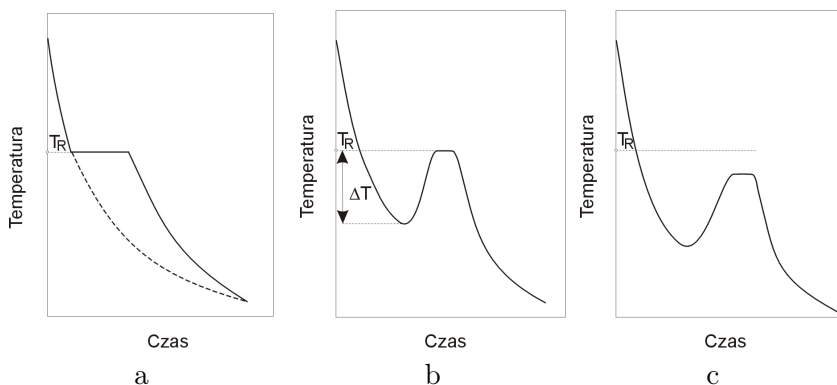
Składniki stopowe najczęściej różnią się temperaturą krzepnięcia i mogą podwyższać lub obniżać temperaturę krzepnięcia odlewu. Na rysunku 6.6 przedstawiono wykres równowagi fazowej układu dwuskładnikowego o całkowitej rozpuszczalności składników A i B, w którym składnik B obniża temperaturę krzepnięcia stopu a kryształy będą pojawiać się w cieczy w zakresie temperatur likwidus-solidus. Po ochłodzeniu stopu poniżej temperatury solidus, cała objętość stopu będzie w stanie stałym.

Krzywe chłodzenia, przedstawione na rysunku 6.5, mają charakter teoretyczny i nie odzwierciedlają rzeczywistego przebiegu krystalizacji. W czasie nieskończenie wolnego chłodzenia cieczy metalicznej w temperaturze krystalizacji, odpowiadającej temperaturze równowagowej przemiany  $T_R$ , występuje przystanek temperatury. Jest to efekt wydzielania się utajonego ciepła krystalizacji, uniemożliwiającego dalsze obniżanie temperatury (rys. 6.7a). Następuje ona dopiero po całkowitym zakrzepnięciu metalu. W rzeczywistych warunkach, przy dosyć znacznej szybkości chłodzenia, występuje tzw. przechłodzenie. Krzepnięcie metalu rozpoczyna się w temperaturze o  $\Delta T$  niższej od równowagowej temperatury przemiany  $T_R$ . Przy nieznacz-



Rysunek 6.6: Układ równowagi fazowej składników A i B o nieograniczonej rozpuszczalności

nym przechłodzeniu (małej szybkości chłodzenia), wydzielając się ciepło krystalizacji podnosi temperaturę krystalizacji metalu do równowagowej temperatury przemiany  $T_R$ , w której występuje przystanek temperatury (rys. 6.7b). Przy dużym przechłodzeniu (dużej szybkości chłodzenia), przystanek temperatury występuje w temperaturze niższej od równowagowej temperatury przemiany  $T_R$  (rys. 6.7c).

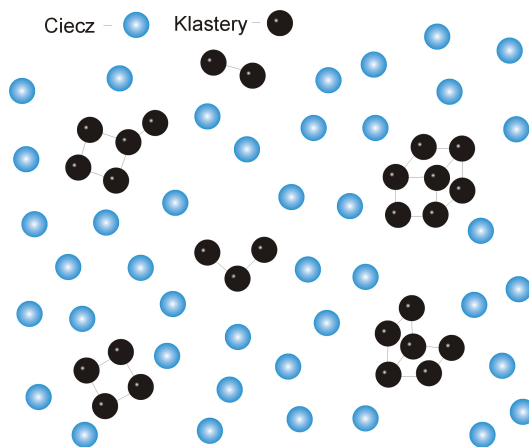


Rysunek 6.7: Schemat budowy: a) monokryształu, b) polikryształu z tego samego materiału

### 6.3 Zarodkowanie kryształów

Przebieg krystalizacji opisują dwa procesy, które obejmują **zarodkowanie** (nukleacja) i **wzrost kryształów**. Proces zarodkowania określa się jako proces stochastyczny (jest to funkcja zależna od czasu, któ-

rej wartości w każdym momencie czasowym są zmiennymi losowymi), w trakcie którego w cieczy pojawiają się tzw. klaster, składające się z różnej ilości atomów (rys. 6.8). Jednak nie wszystkie klaster są zarodkami krystalizacji. Aby klaster stał się zarodkiem, na którym będzie wzrastał kryształ, jego promień musi przekroczyć wielkość zwaną promieniem krytycznym.

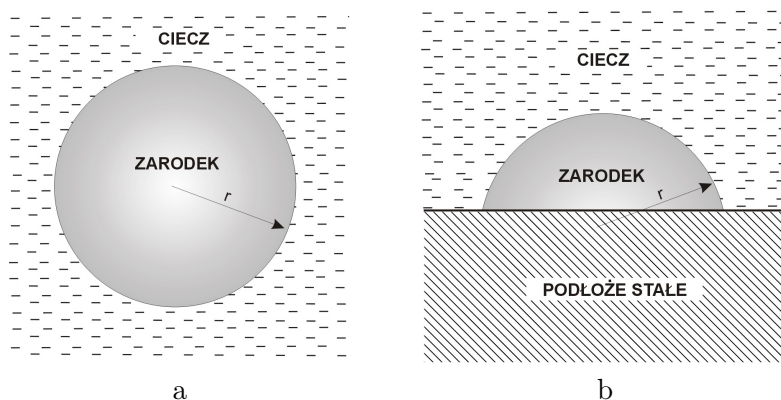


Rysunek 6.8: Przykłady klasterów pojawiających się w cieczy

Zarodkowanie może być homogeniczne (jednorodne) lub heterogeniczne (niejednorodne).

Przy **zarodkowaniu homogenicznym** zarodek powstaje z atomów tej samej substancji i prawdopodobieństwo jego powstania jest jednakowe w dowolnym miejscu układu. Taki mechanizm zarodkowania może występować tylko w idealnie czystych fazach ciekłych, bez kontaktu powierzchni ciał stałych.

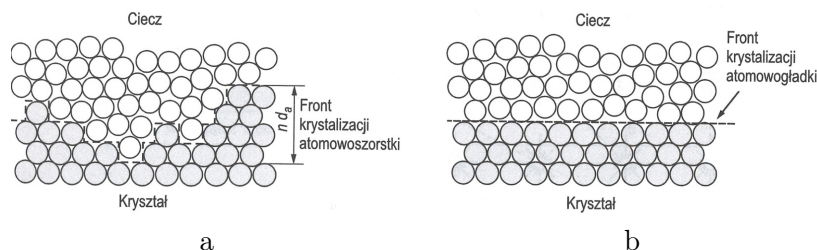
Przy **zarodkowaniu heterogenicznym** zarodek krystalizacji powstaje na powierzchniach nierozpuszczonych w cieczy cząstek faz stałych (np. zanieczyszczenia). Takie cząstki nazywa się inicjatorami krystalizacji i zjawisko to powszechnie stosuje się w procesach metalurgicznych. Im więcej zarodków krystalizacji pojawi się w określonej objętości cieczy, tym więcej powstanie drobnych kryształów. W przypadku krystalizacji metali i ich stopów, czym bardziej rozdrobniona mikrostruktura, tym wyższe będą ich właściwości mechaniczne. Na rysunku 6.9 schematycznie przedstawiono proces zarodkowania homogenicznego oraz heterogenicznego.



Rysunek 6.9: Schematyczne przedstawienie procesu zarodkowania homogenicznego (a) oraz heterogenicznego (b)

## 6.4 Wzrost kryształów jako proces atomowy

Proces topienia odbywa się wskutek odrywania od powierzchni kryształu jego atomów i przechodzenia ich do fazy ciekłej. Natomiast proces krystalizacji polega na przejściu atomów z cieczy i trwałym przyłączeniu do powierzchni kryształu, czyli frontu krystalizacji. Łatwość przyłączenia atomów danego pierwiastka do frontu lub oderwanie od niego zależy od topografii frontu krystalizacji, którego charakter może mieć przebieg atomowo szorstki lub atomowo gładki.

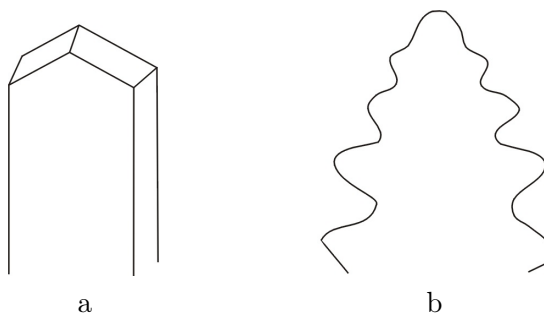


Rysunek 6.10: Front krystalizacji atomowo szorstki (a) i atomowo gładki (b)

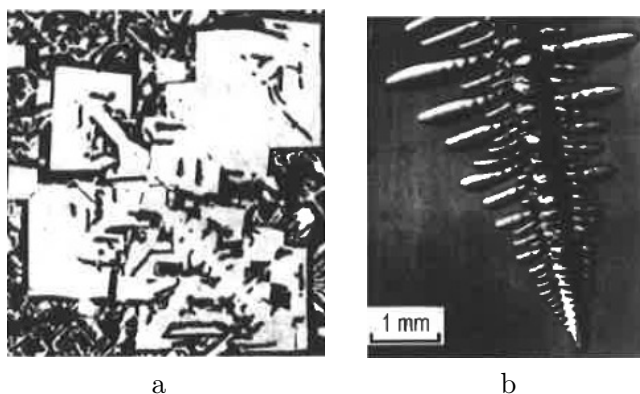
Front atomowo szorstki charakteryzuje się nierównomierną powierzchnią. Przejście od cieczy do kryształu obejmuje kilka warstw atomowych  $n$  o średnicy  $d_a$ . W tym obszarze stopień uporządkowania atomów powiększa się w miarę zbliżania do wnętrza kryształu,



w którym wszystkie atomy znajdują się w jego sieci krystalograficznej. Z kolei front atomowo gładki charakteryzuje się gładką powierzchnią ze skokowym przejściem od fazy ciekłej do stałej. Na rysunku 6.10 schematycznie przedstawiono front krystalizacji atomowo szorstki i atomowo gładki.



Rysunek 6.11: Schematyczne przedstawienie kształtu kryształu ścianowego (a) oraz nieścianowego (b)



Rysunek 6.12: Kryształ ścianowy węgla  $(\text{Mo,Fe})_6\text{C}$  (a) oraz kryształ nieścianowy (tzw. dendryt) czterobromku węgla (b)

W zależności od charakteru przebiegu frontu krystalizacji (jego topografii), powstają kryształy ścianowe oraz nieścianowe (rys. 6.11). Kryształy ścianowe są ograniczone płaskimi powierzchniami i zawsze krystalizują z atomowo gładkim frontem krystalizacji. Natomiast kryształy nieścianowe krystalizują z atomowo szorstkim frontem krystalizacji a ich kontur jest ograniczony powierzchniami zaokrąglonymi.

Na rysunku 6.12 przedstawiono przykłady kryształu ścianowego i nie-ścianowego.

## 6.5 Krystalizacja objętościowa i kierunkowa

Proces krystalizacji, w zależności od warunków odprowadzania ciepła, może przebiegać objętościowo lub kierunkowo.

**Definicja 6.4 — Krystalizacja objętościowa (endogeniczna).** Charakteryzuje się pojawiającymi się kryształami w objętości cieczy, które tworzą nieciągły front krystalizacji. Ciepło z frontu krystalizacji odprowadzane jest do otoczenia przez ciecz. Kryształy wzrastają w różnych kierunkach, mniej lub bardziej równomiernie. Ich wzrost zostaje zakończony, gdy zetkną się ze sobą oraz gdy ciecz wypełniająca przestrzeń między nimi zostanie wyczerpana. Powstające kryształy nazywamy równoosiowymi.

Na rysunku 6.13 schematycznie przedstawiono proces krystalizacji objętościowej.

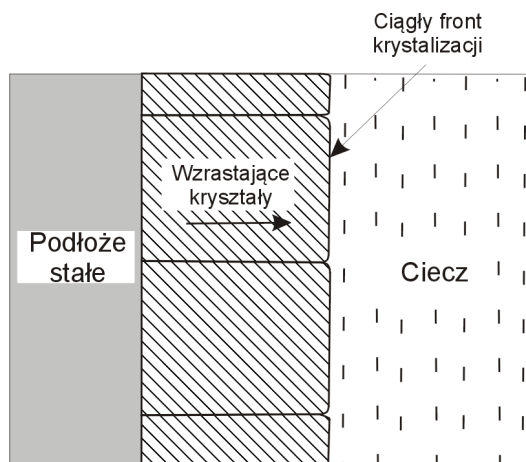


Rysunek 6.13: Schematyczne przedstawianie krystalizacji objętościowej stopu

**Definicja 6.5 — Krystalizacja kierunkowa (egzogoniczna).** Polega na stopniowym przemieszczaniu się ciągłego frontu krystalizacji poprzez krystalizującą ciecz. Kryształy wzrastają od powierzchni podłoża (np. od ścianki formy odlewniczej) ku środkowi. W tym przypadku ciepło z frontu krystalizacji odprowadzane jest do otoczenia przez powstające kryształy i materiał podłoża (ściankę formy). Takie procesy realizowane są poprzez np. zastosowanie urządzeń do ciągłego chłodzenia (ciągłe przemieszczanie się frontu krystalizacji) lub tzw. ochładzalników. Przy zastosowaniu tej metody krystalizacji

zacji otrzymuje się wydłużone kryształy, zwane kolumnowymi lub słupkowymi oraz monokryształy.

Na rysunku 6.14 schematycznie przedstawiono proces krystalizacji kierunkowej.

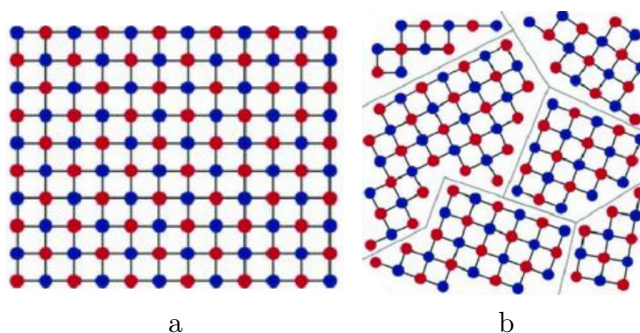


Rysunek 6.14: Schematyczne przedstawienie krystalizacji kierunkowej stopu

## 6.6 Monokrystalizacja

Większość metali i stopów, z których wytwarzane są części maszyn z wykorzystaniem klasycznych technik wytwarzania, mają budowę polikrystaliczną. Idealny pojedynczy kryształ (monokryształ) ma strukturę powtarzającą się okresowo w całej swojej objętości. Polikrystaliczny materiał składa się z wielu pojedynczych monokryształów, przylegających do siebie w sposób przypadkowy. Każdy monokryształ wzrasta z jednego zarodka krystalizacji. Obszary krystaliczne, które nazywamy ziarnami, przedzielone są od siebie tzw. granicami ziaren, czyli obszarami, w których brakuje uporządkowania (struktura krystaliczna jest zaburzona). Schemat budowy monokryształu oraz polikryształy tego samego materiału, przedstawiono na rysunku 6.15.

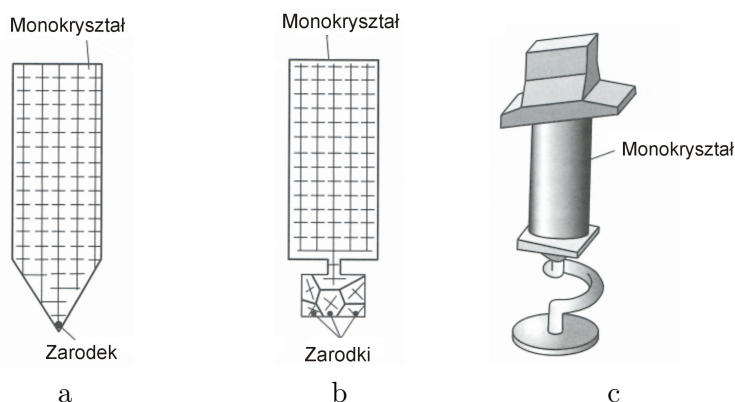
Pomimo, że każdy kryształ charakteryzuje się właściwościami anizotropowymi (w zależności od kierunku krystalograficznego, jego właściwości będą różne), to w wyniku przypadkowego ich ułożenia, cały materiał polikrystaliczny charakteryzuje się właściwościami izotropowymi (w przybliżeniu jednakowymi, niezależnie od kierunku ich badania). Jednak w przypadku pracy w warunkach jednoosiowego rozciągania, np.



Rysunek 6.15: Schemat budowy: a) monokryształu, b) polikryształu z tego samego materiału

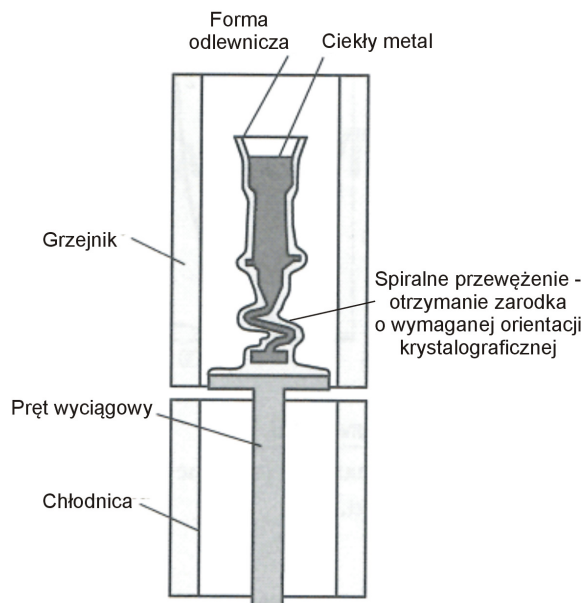
odlewy łopatek turbin w silnikach lotniczych, od materiałów wymagane są dobre właściwości w kierunku działania obciążenia. Takie wymagania spełniają monokryształy. Wynika to z faktu, że monokryształy charakteryzują się właściwościami anizotropowymi, czyli w zależności od kierunku krystalograficznego, jego właściwości będą różne.

Monokryształizacja polega na „hodowaniu” jednego zarodka krystalizacji o określonej orientacji krystalograficznej i jego wzroście (rys. 6.16a) lub poprzez odpowiednią konstrukcję spiralnego kanału, w którym stopniowo eliminowane są ziarna równoosiowe, aż do wzrostu tylko jednego ziarna o wymaganej orientacji krystalograficznej (rys. 6.16b), otrzymując monokryształ łopatkę lotniczej (rys. 6.16c).



Rysunek 6.16: Schemat „hodowania” monokryształu z jednego zarodka (a), z wielu zarodków (b), monokryształ łopatkę lotniczej (c)

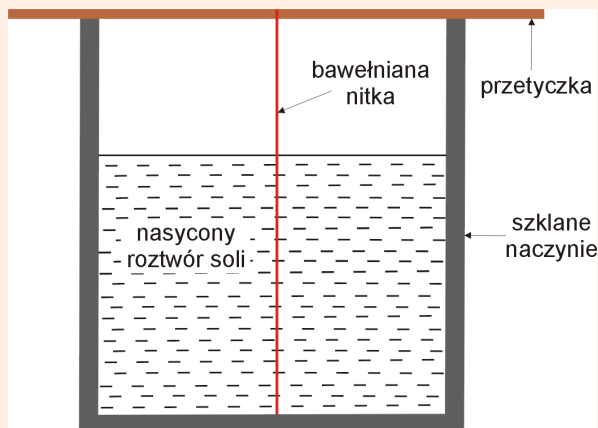
Ponieważ wyhodowanie monokryształu wymaga zapewnienia ściśle określonych warunków technologicznych, do ich wytwarzania stosuje się specjalistyczne urządzenia. Zapewniają one pełną kontrolę nad procesem krystalizacji kierunkowej monokryształu. Na rysunku 6.17 schematycznie przedstawiono sposób otrzymywania monokrystalicznych odlewów łopatek turbinowych silników lotniczych. Wykonaną formę odlewniczą łopatki (forma jest ceramiczna) umieszcza się w piecu grzewczym i mocuje do podstawy pręta wyciągowego. Następnie formę wypełnia się ciekłym metalem i uruchamia urządzenie wyciągowe, przemieszczające formę odlewniczą z ciekłym metalem z pieca grzewczego do chłodnicy. W spiralnym kanale powstają ziarna równoosiowe, które są stopniowo eliminowane, aż do wzrostu tylko jednego ziarna. Na uzyskanym taką metodą zarodku, w sposób ciągły krystalizuje ciekły metal. Po zakończeniu krystalizacji, ceramiczna forma odlewnicza jest rozbijana, spiralne przewężenie obcinane i otrzymuje się odlew łopatki lotniczej w postaci monokryształu.



Rysunek 6.17: Schemat otrzymywania monokrystalicznej łopatki turbinowej silnika lotniczego

## 6.7 Jak w warunkach domowych wyhodować kryształ?

**Ćwiczenie 6.1** Do metalowego naczynia wlej trzy szklanki wody, którą następnie należy zagotować. Do gotującej się wody dodaj sól kuchenną, mieszając roztwór. Sól dodawaj do momentu, kiedy przestanie rozpuszczać się w wodzie. Będzie to oznaczało, że roztwór jest nasycony. Następnie gorący roztwór przelej do słoika o pojemności około 1 litra. Do słoika z roztworem włóż nitkę, najlepiej włochatą, bawełnianą, tak aby sięgała jego dna. Drugi koniec nitki zamocuj na przetyczce położonej na górze słoika (rys. 6.18). Całość odłóż w takie miejsce, gdzie nie będzie możliwości poruszania naczynia (np. parapet). Po kilku dniach na nitce powinny pojawić się małe kryształki soli. Jeśli eksperyment powtórzymy drugi raz z użyciem nitki z wykrystalizowanym, najładniejszym kryształem soli, posłuży on jako zarodek krystalizacji. W ten sposób będziemy w stanie wyhodować większy kryształ soli.



Rysunek 6.18: Schemat przygotowania eksperymentu, celem wyhodowania kryształów soli w warunkach domowych





## 7. Rola oleju w maszynie budowlanej

*Piotr Mendelowski*

### 7.1 Wstęp

Większość maszyn budowlanych posiada układy napędowe i robocze, do pracy których niezbędny jest olej. Dzięki dobrym właściwościom smarnym oraz bardzo małej ściśliwości jest on powszechnie stosowany zarówno w układach roboczych, jak i napędowych. Praca hydraulicznych układów napędowych i roboczych w maszynie budowlanej wymaga użycia oleju o odpowiednich parametrach. Kontrolowanie tych parametrów umożliwia prowadzenie diagnostyki stanu technicznego układów hydraulicznych oraz analizę predykcijną oceniającą potrzebę wykonania czynności obsługowych w maszynie, takich jak wymiana zużytego oleju, czy wykonywania remontów wyprzedzających awarię zespołów wchodzących w skład różnych układów w maszynie budowlanej.

### 7.2 Zastosowanie oleju w hydraulicznych układach maszyny budowlanej

W celu zapewnienia odpowiedniej pracy, maszyna budowlana jest wyposażona w dwa podstawowe układy: napędowy i roboczy. Układy te muszą występować w każdej maszynie budowlanej, bez względu na typ oraz rodzaj maszyny. W zależności od pracy, do jakiej przeznaczona jest maszyna budowlana, będzie miała różne układy napędowe

oraz odmienne układy robocze. Na rysunkach 7.1 i 7.2 przedstawiono przykładowe maszyny budowlane na podwoziu kołowym oraz na podwoziu gąsienicowym, na których zaznaczono usytuowanie układów: napędowego i roboczego.



Rysunek 7.1: Miejsce usytuowania układu napędowego oraz układu roboczego w koparkoładownicy: 1 – układ roboczy (osprzęt koparkowy), 2 – układ roboczy (osprzęt ładowarkowy), 3 – układ napędowy



Rysunek 7.2: Miejsce usytuowania układu napędowego oraz układu roboczego w spycharce: 1 – układ roboczy (lemiesz), 2 – układ napędowy

Cechą wspólną dla tych układów w nowoczesnych maszynach budowlanych (bez względu na rodzaj maszyny) jest występowanie w nich części i zespołów hydraulicznych, do pracy których niezbędny jest olej. Olej odgrywa więc kluczową rolę mając do wykonania takie zadania jak:

- przeniesienie energii do elementu wykonawczego np. silnika hydraulicznego czy siłownika hydraulicznego;
- smarowanie współpracujących elementów;
- chłodzenie oraz odprowadzenie ciepła powstającego podczas pracy różnych zespołów w maszynie;
- uszczelnienie współpracujących części;
- zabezpieczenie antykorozyjne;
- odprowadzenie zanieczyszczeń oraz cząstek powstałych w wyniku współpracy zespołów występujących w maszynie.

Podczas pracy maszyny występuje szereg zjawisk, mających wpływ na stan oleju wykorzystywanego w maszynie budowlanej. Ze względu na duże obciążenia mechaniczne podczas pracy oraz trudne warunki środowiskowe, czynnikiem znacznie wpływającym na niezawodność pracy całej maszyny jest zapewnienie odpowiedniej jakości oleju. Przykładowe czynniki mające wpływ na parametry oleju to:

- zużywające się podczas współpracy części mechaniczne, jak np. w skrzyniach biegów, mostach napędowych, mechanizmach skrętu;
- zmienna wartość temperatury oleju – zarówno niska, np. podczas uruchomienia maszyny w niskich temperaturach otoczenia, jak i bardzo wysoka, np. podczas pracy pod bardzo dużym obciążeniem;
- przedostawanie się zanieczyszczeń mechanicznych oraz wody do oleju przez uszczelnienia w zespołach hydraulicznych;
- naturalny proces degradacji oleju wynikający z typowych warunków pracy oraz czasu jego eksploatacji;
- możliwość gwałtownego wzrostu niektórych parametrów oleju wynikającego z sytuacji awaryjnych mogących wystąpić w maszynie.

Z tych względów bardzo ważnym elementem jest dbałość o jakość oleju który ma kluczowe znaczenie dla trwałości i niezawodności pracy maszyny budowlanej. Na rysunku 7.3 przedstawiono zdjęcie przekładni zębatej która uległa zużyciu awaryjnemu generując zanieczyszczenia które dostały się do oleju.



Rysunek 7.3: Awaryjne zużycie przekładni zębatej

### 7.3 Parametry oleju

Olej stosowany w maszynach budowlanych powinien być dobierany do specyficznych warunków pracy oraz rodzaju zastosowanych zespołów hydraulicznych. Jest szereg właściwości oleju, na które należy zwrócić uwagę podczas eksploatacji maszyny. Do przykładowych parametrów charakteryzujących olej zaliczamy:

#### I Właściwości smarne

Zapewnienie odpowiednich warunków smarnych jest jednym z podstawowych zadań jakie musi spełnić olej.

#### II Właściwości antykorozyjne

Ponieważ większość zespołów hydraulicznych w maszynie roboczej jest wykonana z materiałów ulegających korozji, zapewnienie odpowiedniej ochrony antykorozyjnej jest ważnym zadaniem oleju.

#### III Lepkość

Aby urządzenie hydrauliczne pracowało prawidłowo musi posiadać olej o odpowiedniej lepkości. Ważne jest zapewnienie zarówno odpowiedniej minimalnej, jak i maksymalnej wartości lepkości. Ponieważ maszyny budowlane pracują w zmiennych warunkach obciążenia ważne jest zastosowanie oleju, którego lepkość w małym stopniu uzależniona jest od temperatury. Wysokie ciśnienia panujące w układach roboczych oraz w hydrostatycznych układach napędowych również mają wpływ na wartość lepkości, dlatego nie można pominąć tego zjawiska przy doborze olejów.

#### IV Dopuszczalna maksymalna temperatura oleju

Podczas pracy układów napędowych i hydraulicznych dochodzi do bardzo dużych obciążeń powodujących znaczny wzrost temperatury oleju. Dlatego układy te nierzadko są wyposażone



w układy chłodzenia, mające na celu utrzymanie temperatury oleju na dopuszczalnym poziomie.

#### V Ścisłość

Jak już wspomniano wcześniej, olej hydrauliczny charakteryzuje się bardzo małą ścisłością. Należy jednak zwracać baczność uwagę, aby nie doprowadzić do przedostania się powietrza do oleju, gdyż może ono wpłynąć w sposób bardzo istotny na wartość ścisłości oleju. Konsekwencją wzrostu ścisłości oleju będzie pogorszenie się precyzji pracy układów hydraulicznych – brak pełnej kontroli nad sterowaniem tymi układami. Dlatego ważne jest aby olej charakteryzował się małą absorpcją powietrza oraz możliwością szybkiego jego wydalania.

#### VI Higroskopijność

W naszym przypadku oznacza to zdolność pochłaniania wody przez olej. W układach hydraulicznych i napędowych, występujących w maszynach budowlanych, dążymy do sytuacji aby woda nie dostała się do oleju. W niektórych układach występowanie nawet niewielkiej ilości wody może doprowadzić do awarii urządzenia.

#### VII Filtrowalność

Ponieważ podczas normalnej eksploatacji hydraulicznych układów napędowych i roboczych powstają zanieczyszczenia będące wynikiem pracy tych układów, wymagane jest ciągle filtrowanie oleju, aby zapewnić odpowiedni poziom jego czystości. Wartość klasy czystości oleju uzależniona jest od rodzaju zastosowanych zespołów hydraulicznych i jest określona wymaganiami producenta tych zespołów.

Zapewnienie odpowiednich parametrów pracy gwarantuje uzyskanie dużej niezawodności oraz trwałości układów hydraulicznych w maszynie budowlanej. Natomiast monitorowanie tych parametrów podczas eksploatacji maszyny umożliwia ocenę stanu technicznego i podejmowanie odpowiednich decyzji serwisowych. Analiza taka może być realizowana poprzez okresowe pobieranie próbek oleju i badanie ich w laboratoriach stacjonarnych, co umożliwia wykonanie bardzo szczegółowych i dokładnych pomiarów. Metoda ta jest jednak dosyć czasochłonna, co czasami uniemożliwia w odpowiednim czasie podjęcie stosownych działań. Ze względu na pojawienie się nowych możliwości technicznych, coraz częściej czujniki do analizy parametrów oleju montowane są na stałe w maszynie, umożliwiając prowadzenie monitoringu w sposób on-line. Informacje przekazywane są drogą satelitarną do komputera,

gdzie następuje ich analiza i od razu uzyskiwane są wyniki, na podstawie których podejmowane są decyzje dotyczące działań w zakresie wymaganych prac serwisowych.

## 7.4 Aparatura pomiarowa do analizy parametrów oleju

Ze względu na sposób wykonywania pomiarów aparaturę do analizy olejów można podzielić na dwie grupy:

- aparatura laboratoryjna,
- aparatura mobilna.

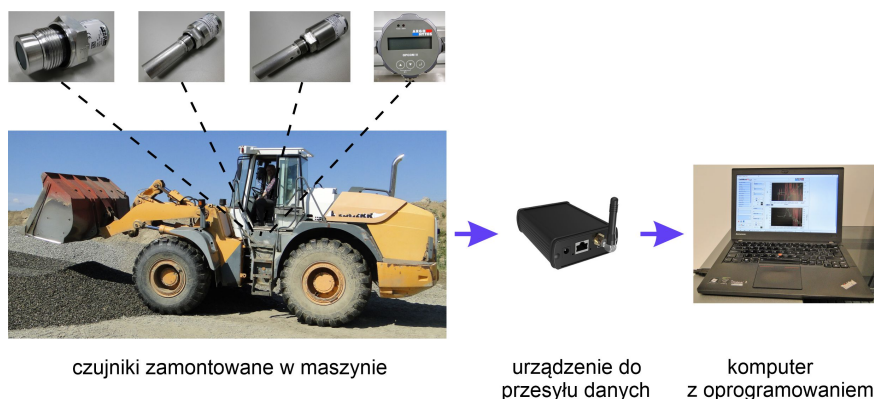
Aparatura laboratoryjna charakteryzuje się dużą dokładnością wykonywanych pomiarów. W przypadku konieczności wykonania bardzo precyzyjnych i wieloparametrowych pomiarów wskazane jest realizowanie ich przy wykorzystaniu tego typu aparatury. Minusem takich pomiarów jest konieczność przygotowania specjalnych próbek pomiarowych oraz długi czas od momentu ich pobrania z maszyny do otrzymania ostatecznych wyników. Na rysunku 7.4 przedstawiono spektrometr, będący przykładem aparatury do analiz oleju w warunkach laboratoryjnych.



Rysunek 7.4: Spektrometr - przykład aparatury laboratoryjnej

W związku z tendencją w diagnostyce maszyn, polegającą na ciągłym monitorowaniu różnych parametrów pracy, można spotkać się z wyposażeniem pomiarowym do oceny parametrów oleju, montowanym bezpośrednio w maszynie. Schemat ideowy takiej diagnostyki pokazano na rysunku 7.5.





Rysunek 7.5: Idea pracy aparatury mobilnej

Ze względu na dynamicznie zmieniające się parametry oleju podczas eksploatacji maszyn budowlanych - wymagających szybkiego podejmowania decyzji, wyprzedzających powstanie awarii powodującej bardzo duże koszty - coraz częściej urządzenia pomiarowe montowane są na maszynie. Wyniki z tak wykonanych pomiarów, drogą bezprzewodową są przekazywane bezpośrednio do służb technicznych odpowiedzialnych za podejmowanie działań serwisowych. W celu pomocy w podejmowaniu decyzji, wyniki badań są analizowane i interpretowane przez specjalistyczne oprogramowanie uwzględniające specyfikę pracy maszyny budowlanej oraz kryteria oceny tych wyników. Na rysunkach 7.6 i 7.7 pokazano przykładowe czujniki umożliwiające pracę zdalną.

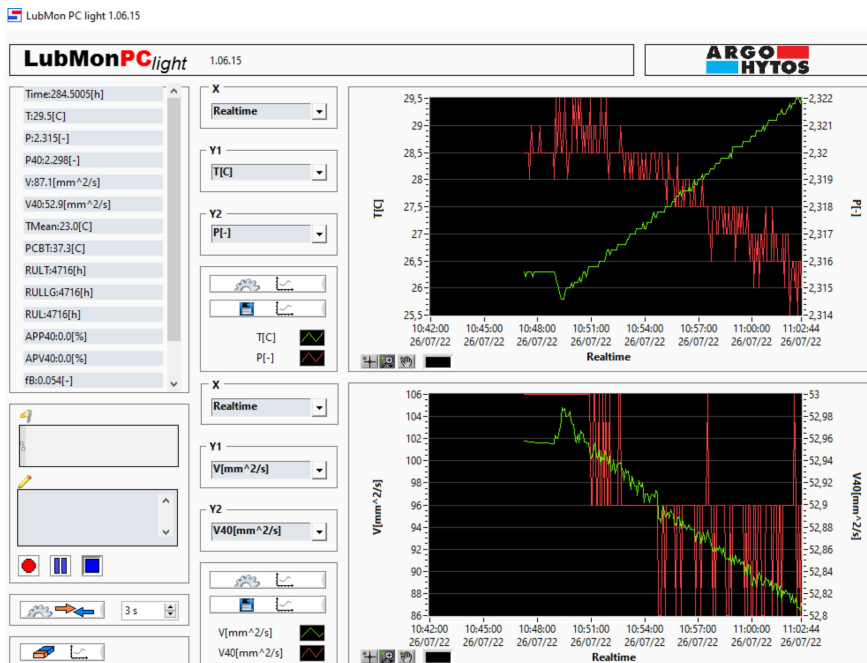


Rysunek 7.6: Czujniki do pomiarów wybranych parametrów oleju umożliwiające pracę zdalną: 1 – czujnik do wykrywania cząstek ferromagnetycznych, 2 – czujnik do pomiarów zawartości wody, 3 – czujnik do pomiarów lepkości oleju



Rysunek 7.7: Czujnik do pomiarów klasy czystości oleju

Na rysunku 7.8 zamieszczono zrzut ekranu z przykładowego oprogramowania do rejestracji wyników pomiarów z maszyny.



Rysunek 7.8: Oprogramowanie do współpracy z czujnikami do pomiarów parametrów oleju

## 7.5 Podsumowanie

Właściwy stan techniczny oleju jest gwarantem bezawaryjnej pracy hydraulicznych układów roboczych i napędowych występujących w mobilnych maszynach roboczych. Dzięki możliwości monitorowania parametrów oleju istnieje możliwość prognozowania wymiany oleju w celu zapewnienia optymalnych warunków pracy poszczególnych układów. Analiza parametrów oleju umożliwia również diagnozowanie stanu technicznego różnych zespołów i zapobieganie powstania awarii w początkowym momencie ich nadmiernego zużycia się.





## 8. Toksykologia gospodarstwa domowego

*Agnieszka Kramek*

### 8.1 Historia toksykologii

**Definicja 8.1 — Toksykologia.** Jest nauką o substancjach szkodliwych dla organizmów żywych, o ich działaniu, wykrywaniu oraz leczeniu i zapobieganiu zatruciom. W jej historii można wyróżnić dwa okresy - pierwszy trwający od starożytności do połowy XVII w., gdzie w zasadzie nauka opierała się na wiedzy praktycznej zbieranej przez pokolenia i sprowadzała do obserwacji, czy dana substancja powoduje u ludzi objawy zatrucia lub śmierć. W drugim okresie - od połowy XVII w., została wzbogacona metodologia i współczesne metody eksperymentalne.

Najstarszy opis otrucia pochodzi ze staroegipskiego Papirusa Ebersa z 1550 r. p.n.e. W starożytnej Grecji pisali przede wszystkim o truciznach roślinnych Arystoteles, Hipokrates, Theoprasta. Również Rzymianie za czasów cesarów popularnie używali trucizny. Bogaci patrycjusze i cesarowie mieli osobistych „testatorów pożywienia” i „urzędowych trucicieli”. W 82 roku Sulla musiał zaostrzyć przepisy prawne, wydał tzw. *Lex Cornelia* - zbiór praw, w których za samo podejrzenie o otrucie groziło wygnanie, konfiskata mienia lub nawet kara śmierci.

Średniowiecze było niezwykle powszechne dla trucicieli - wówczas powstał pierwszy podręcznik postępowania w przypadku zatruc.

Do najbardziej znanych trucizn należy **arszenik** stosowany w XIX wieku jako doskonały środek do tępienia szczerów. Odkłada się on w organach wewnętrznych, ale również we włosach i paznokciach. Jest substancją bez smaku i zapachu. Śmiertelna dawka wynosi około 200-300 mg. Podstawowe objawy zatrucia to nudności, wymioty, bóle brzucha i ryżowa biegunka. W oddechu można wyczuć delikatną woń czosnku. U osób podtruwanych systematycznie małymi dawkami po kilku miesiącach pojawiają się tzw. linie Meesa - poprzeczne białe pasma w obrębie paznokci.

Kolejną trucizną - **cyjanek** - powoduje drgawki, duszności, w mniejszych dawkach: bóle głowy, ucisk w klatce piersiowej, zawroty głowy. Ma zapach gorzkich migdałów. Powoduje porażenie ośrodkowego, a następnie czynności serca.

**Strychnina** natomiast występuje w nasionach kulczyby wronie oko. Jej dawka śmiertelna to około 50-100 mg. Działa głównie na ośrodkowy układ nerwowy.



Rysunek 8.1: a) Kulczyba wronie oko, b) Wzór chemiczny strychniny

Rozwój toksykologii spowodował wycofanie oparów **rtęci** z leczenia niektórych schorzeń. Ponadto sole rtęci powszechnie stosowano do konserwowania piłśniowych kapeluszy, co doprowadzało w rezultacie wielu pracowników do choroby (*as mad as a hatter* - szalony jak kapelusznik). Metaliczna rtęć jest dobrze wchłaniana przez płuca, natomiast źle przez przewód pokarmowy. Odkłada się w ośrodkowym układzie nerwowym.

W przeszłości częstą przyczyną zatruc był **ołów**. Dodawany był powszechnie do farb, wykonywano z niego naczynia czy instalacje - obecnie znajduje się w akumulatorach. Objawami zatrucia są: bóle brzucha, wymioty, zaparcia, niedokrwistość, spadek masy ciała, porażenie mięśni i drgawki mięśniowe.



## 8.2 Czynniki determinujące toksyczność substancji

Substancje nazywane **kxenobiotykami** (gr. *k Xenos* – obcy, *biotikos* – dotyczący życia) są otrzymywane zazwyczaj na drodze syntezy chemicznej, często użyteczne tj. leki, kosmetyki, pestycydy, tworzywa sztuczne, nie są naturalnymi składnikami żywego organizmu.

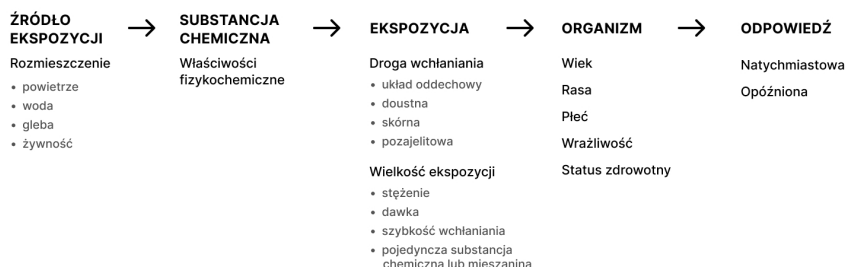
Właściwości toksyczne kxenobiotyku są określane na podstawie dawki śmiertelnej  $DL_{50}$  (łac. *dosis letalis*) czyli ilości, która powoduje śmierć połowy osobników z badanej grupy. Stopień szkodliwości dla żywych organizmów zależy od wielu czynników, a zwłaszcza od wielkości przyjętej dawki co doskonale oddaje cytata: „Wszystkie substancje to trucizny; nie ma wśród nich żadnej, która nie byłaby trucizna. Tylko dawka odróżnia truciznę od lekarstwa” - łac. *Omnia sunt venena, nihil est sine veneno. Sola dosis facit venenum* (Paracelsus 1493-1541).



Rysunek 8.2: Paracelsus, właśc. Phillippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493-1541)

Związki łatwo rozpuszczalne w wodzie oraz łatwo dysocjujące z reguły szybciej włączają się w procesy metaboliczne, które zachodzą w organizmie. Znaczenie ma także stopień rozdrobnienia substancji zarówno w odniesieniu do procesów rozpuszczania jak również migracji

substancji stałych (pyły). Ważną funkcję odgrywa kształt cząsteczki, ponieważ przebieg wielu procesów w organizmach wymaga bardzo precyzyjnego dopasowania przestrzennego reagujących ze sobą cząsteczek związków chemicznych.



Rysunek 8.3: Czynniki wpływające na toksyczność substancji

Należy zwrócić uwagę na różnicę pomiędzy pojęciami trucizna a toksyna. **Trucizna** jest to substancja, która po wchłonięciu do organizmu lub wytworzona w organizmie powoduje zaburzenia jego funkcji lub śmierć. Substancje te wywołują specyficzne efekty biologiczne lub zdrowotne, które mogą wystąpić podczas narażenia lub w okresie późniejszym, a także w następnych pokoleniach. Natomiast **toksyna** to substancja trująca produkowana przez żywy organizm, np.: bakterie, rośliny lub zwierzęta. Podział trucizn pod względem toksyczności przedstawia poniższa tabela.

| Stopień toksyczności     | Dawka śmiertelna dla dorosłego człowieka |
|--------------------------|--|
| Wyjątkowo toksyczne      | Szczypta, kilka kropel                   |
| Silnie toksyczne         | Łyżeczka do herbaty                      |
| Średnio toksyczne        | 30 g lub 30 cm <sup>3</sup>              |
| Słabo toksyczne          | 250-500 g                                |
| Praktycznie nietoksyczne | 1 dm <sup>3</sup> lub 1 kg               |
| Praktycznie nieszkodliwe | Powyżej 1 dm <sup>3</sup> lub 1 kg       |

Tablica 8.1: Podział trucizn pod względem toksyczności

Szkodliwe substancje chemiczne wnikają do organizmu przez skórę i błony śluzowe (maści), płuca (aerozole, pyły) i układ pokarmowy (proszki, ciecze). Najczęściej przedostają się one do organizmu ze środowiska i żywności. Zazwyczaj występują w bardzo małych dawkach, ale

w różnym stężeniu, a narażenie trwa całe życie człowieka. Dlatego korelacja pomiędzy zatruciem, a jego skutkiem jest często odległa w czasie i nie zawsze możliwa do wykrycia. Usuwanie związków chemicznych z organizmu odbywa się na drodze naturalnych przemian zwanych detoksykacją. Prowadzą one zwykle do związku końcowego, który jest łatwo usuwany z organizmu, chociaż istnieją przypadki wytworzenia związku bardziej toksycznego.

W najbliższym otoczeniu każdego człowieka znajduje się mnóstwo potencjalnie toksycznych substancji. Bezpieczeństwo ich stosowania związane jest z właściwym ich użytkowaniem zarówno w odniesieniu do celowego przeznaczenia jak i wielkością przyjętej dawki.

| Miejsce               | Substancje chemiczne  |
|-----------------------|---|
| kuchnia               | etanol, saletra do mięsa, ocet, sól kuchenna oraz patelnie pokryte teflonem, butle z gazem ziemnym i przedmioty wykonane z PCV, środek do czyszczenia piekarnika zawierający sodę kaustyczną (NaOH), odkamieniacz do czajników (kwas mrówkowy), wybielacz (chloryn(I) sodu) |
| domowa apteczka       | woda utleniona i nadmanganian potasu, leki  |
| garaż                 | benzyna, nafta, rozpuszczalniki acetonowe, lakiery, farby, bejca i kret do przepychania rur kanalizacyjnych, płyn do chłodziw (glikol etylenowy)  |
| gospodarstwo rolne    | maszyny chłodziwice z amoniakiem, lizol do odkażania, akumulatory zawierające kwas siarkowy, środki chwastobójcze   |
| stare budynki         | azbest  |
| plac budowy           | cement, wapno palone i gaszone  |
| pracownia biologiczna | formalina   |

Tablica 8.2: Potencjalnie toksyczne substancje

### 8.3 Źródła toksyn

#### Środek do usuwania powłok malarskich a zatrucie tlenkiem węgla

Chlorek metylenu jest stosowany w przemyśle jako rozpuszczalnik od-tłuszczający i występuje w większości rozpuszczalników przemysłowych. Podczas stosowania w słabo przewietrzonym, zamkniętym pomieszczeniu może być wdychany i natychmiast wchłaniany z płuc do krwi. Pierwszym po sercu organem poddanym działaniu rozpuszczalnika jest mózg - chlorek metylenu jest rozpuszczalny w lipidach i może z łatwością przenikać do wnętrza komórek mózgowych. Pojawiają się zawroty głowy, utrata równowagi lub nawet przytomności (odurzenie). Część rozpuszczalnika ulega rozkładowi metabolicznemu w wątrobie, a jednym z produktów przemiany jest trujący gaz - tlenek węgla. Możliwe są przypadki ostrego zatrucia tlenkiem węgla spowodowanego długotrwałym działaniem chlorku metylenu - przez dwie do trzech godzin stężenie tlenku węgla w krwi osiąga 15%. U zdrowego człowieka spowodowałoby jedynie łagodne objawy, jednak bardziej drastyczne u osób z chorobami serca lub płuc.



Rysunek 8.4: Malowanie

Remont domu i malowanie mieszkania to częste przyczyny zatruc używanymi przy tej okazji chemikaliami. Zatrucie farbami i lakierami zawierającymi szkodliwy dla ludzi benzen i nitrobenzen wywołuje ból głowy i mdłości. Bezwzględnie należy wówczas wietrzyć remontowane pomieszczenia.

## Tlenek węgla

Zatrucie bezpośrednio tlenkiem węgla jest prawdopodobnie najczęstszym rodzajem przypadkowego zatrucia dotyczącym ogółu ludności, niestety często ze skutkiem śmiertelnym. Tlenek węgla jest szczególnie niebezpieczny, dlatego że jest bezbarwny, nie ma ani zapachu, ani smaku, nie wywołuje podrażnień.



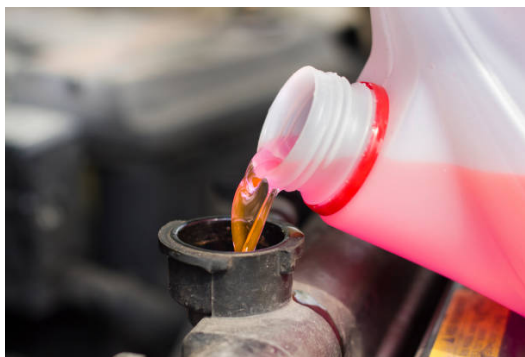
Rysunek 8.5: Monotlenek węgla

Może powstawać w wyniku spalania węgla, drewna, benzyny lub gazu ziemnego, jeśli ilość dostępnego powietrza jest ograniczona. Najczęstszą przyczyną przypadkowego zatrucia tlenkiem węgla jest komin, piec lub kocioł, w którym się pali bez odpowiedniej wentylacji, przeważnie szczelne okna i pomieszczenia słabo przewietrzane. Jedną z przyczyn słabej wentylacji mogą być gniazda zakładane w kominach przez ptaki, co ogranicza dostęp powietrza lub wykonywanie prac przy włączonych silnikach samochodowych w zamkniętych pomieszczeniach.

Głównym objawem jest ból głowy, dlatego niektóre łagodniejsze przypadki mogą pozostać niewykryte, dodatkowo efekty zatrucia pojawiają się powoli. Następnie obserwuje się nudności, wymioty oraz bezdech, utratę równowagi, słabość mięśni i omdlenie z wysiłku. Ofiara jest bardzo słaba, często niezdolna do wezwania pomocy lub do ucieczki. Oddychanie przez pewien czas powietrzem zawierającym 0,1% tlenku węgla wystarcza do spowodowania ostrego zatrucia i śmierci. Wdychanie takiego powietrza przez godzinę powoduje wprowadzenie do organizmu śmiertelnej dawki gazu. Zaburzenia pracy serca i zmiany w mózgu są spowodowane brakiem tlenu (CO ma 220 razy większe powinowactwo do hemoglobiny niż tlen). Nie jest to wiązanie trwałe i może być zastępowane przez tlen jeśli ofiara oddycha nieskażonym, świeżym powietrzem. Przy ostrych zatruciach podaje się tlen lub stosuje komorę hiperbaryczną, aby zwiększyć ciśnienie tlenu. Możliwe objawy po zastosowanym leczeniu: kłopoty z pamięcią, sercem, zmiany w mózgu wywołujące zmiany osobowości, uszkodzenie mięśni prowadzące do uszkodzenia nerek.

## Płyn do chłodziw

Płyn przeciw zamarzaniu stosowany w chłodziwach samochodowych zawiera glikol etylenowy, który czasem jest mieszany z alkoholem metylowym (bardzo toksycznym). Ma on wyraźny słodki smak – był nawet stosowany nielegalnie do podwyższania słodkości wina.



Rysunek 8.6: Płyn do chłodziw samochodowych

Glikol etylenowy jest metabolizowany m. in. do szkodliwego kwasu szczawiowego. Powoduje to wzrost kwasowości krwi (obniżenie pH) oraz zaburzenia procesów metabolicznych. Powstały kwas szczawiowy może krystalizować w mózgu oraz nerkach wywołując ich uszkodzenie. Reaguje również z wapniem usuwając go z organizmu co w konsekwencji doprowadza do niekontrolowanego kurczenia się mięśni. Dawką śmiertelną tej bezwonnej, bezbarwnej cieczy jest zaledwie 100 ml.

## Papierosy

Dym tytoniowy zawiera ponad 4 000 związków chemicznych – zarówno pod postacią gazu jak i cząstek stałych - w tym ponad 40 znanych czynników rakotwórczych oraz szereg środków toksycznych. Nie ustalono żadnego bezpiecznego poziomu narażenia na dym. Do najbardziej szkodliwych związków toksycznych należą:

- nikotyna - związek uzależniający, pobudza ośrodkowy układ nerwowy, zwiększa liczbę uderzeń serca i podnosi ciśnienie krwi,
- substancje smoliste - czynnik rakotwórczy, magazynowany w płucach i układzie oddechowym, a następnie stopniowo wchłaniany, sprzyjają osadzeniu się różnych związków chemicznych m.in. formaldehydu, arsenu, cyjanku i benzenu,
- cyjanowodór - toksyczny gaz,
- tlenek węgla - zmniejszając poziom tlenu w krwiobiegu,



- fenole - niszczą rzęski nabłonka wyściełającego oskrzela, które oczyszczają wdychane przez człowieka powietrze i chronią drogi oddechowe przed przenikaniem przez ich ściany substancji i związków chemicznych oraz mikroorganizmów, np. wirusów.



Rysunek 8.7: Związki szkodliwe i kancerogenne w papierosach

Palenie tytoniu zdecydowanie pogarsza wygląd skóry. U palaczy wcześniej pojawiają się zmarszczki, opóźnia się gojenie ran oraz zaostrza się stan wielu schorzeń skóry (np. trądziku oraz łuszczycy). Palenie doprowadza również do przebarwienia i pokrycia kamieniem zębów, wystąpienia nieświeżego oddechu i żółcenia palców. Dym papierosowy inhalowany przez palacza wywiera szkodliwy wpływ na prawie wszystkie organy i może powodować:

- choroby układu oddechowego – rozedmę płuc, przewlekłe zapalenie oskrzeli, raka płuc, raka języka, raka wargi, raka jamy ustnej, raka krtani, raka tchawicy, przewlekłą obturacyjną chorobę płuc, astmę oskrzelową, gruźlicę,
- choroby układu krążenia – chorobę niedokrwinną serca, zawał mięśnia sercowego, miażdżycę zarostową kończyn dolnych, nadciśnienie tętnicze, tętniaka aorty.
- inne choroby - raka nerki, raka pęcherza moczowego, raka przełyku, wrzody żołądka oraz dwunastnicy, przepukliny jelitowe, choroby oczu (katarakty, niedowidzenia, degenerację plamkową), impotencję, upośledzenie płodności.

Elektroniczne papierosy zawierają o wiele mniej substancji toksycz-

nych, niż papierosy tradycyjne, ale mimo wszystko nie są one obojętne dla zdrowia. W ich składzie znajdują się szkodliwe nitrozoaminy, jak również glikol dietylenowy, kotynina, anabazyna, cząsteczki silikatów, jak również metale ciężkie (np. nikiel).

### Ruch samochodowy

Szybki rozwój motoryzacji na początku lat dziewięćdziesiątych spowodował wzrost degradacji środowiska. Charakterystyczne zanieczyszczenia w miejscach o dużym ruchu tworzą spaliny samochodowe, mikrocząstki gumy z opon, z okładzin hamulców tworzą. Silniki spalinowe emitują m. in. tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ), tlenek węgla (CO), węglowodory oraz pyły.



Rysunek 8.8: Substancje szkodliwe w spalinach

Substancje zawarte w spalinach pojazdów są dużo bardziej szkodliwe niż zanieczyszczenia pochodzące z przemysłu ze względu na to, że rozprzestrzeniają się w bezpośrednim sąsiedztwie ludzi, w wysokich stężeniach oraz na niewielkich wysokościach.



Rysunek 8.9: Rozprzestrzenianie się spalin w otoczeniu

## Pestycydy i dioksyny

Podczas spalania śmieci powstają toksyczne dioksyny. Akumulują się w tkance tłuszczowej i powoli się uwalniają wpływając na procesy regulacyjne organizmu i pracę narządów wewnętrznych: płuc, nerek, wątroby, rdzenia kręgowego lub kory mózgowej. Ich źródłem są także odpady przemysłu metalowego, chemicznego, tekstylnego i skórzanego, pralnie chemiczne czy ścieranie opon samochodowych w trakcie ruchu ulicznego. Rozwój przemysłowy po II wojnie światowej spowodował upowszechnienie syntetycznych związków przeznaczonych do zwalczania insektów, gryzoni czy chwastów. Chemikalia miały długo utrzymywać się w środowisku i szkodliwie działać na docelowe gatunki szkodników, a równocześnie nie uszkadzać pozostałych organizmów. Pestycydy były używane w wielkich ilościach i rozpylane na dużych obszarach i wpływały szkodliwie na wszystkie organizmy, a splukiwane z deszczem trafiały do wód powierzchniowych, rzek i mórz.

Pestycydy i dioksyny są tak niebezpieczne, ponieważ trudno się rozkładają i długo pozostają w środowisku, wolno parują, a po dostaniu się do atmosfery są unoszone przez prądy powietrzne i opadają tysiące kilometrów od miejsca emisji. Ponadto słabo rozpuszczają się w wodzie, a dobrze w tłuszczach przez co akumulują się w tkankach tłuszczowych np. ryb morskich. Pojawia się zjawisko bioakumulacji i biomagnifikacji związków chemicznych w środowisku, które jest efektem łańcucha pokarmowego. W konsekwencji zaburzą działanie układu hormonalnego (tarczycy), upośledzają układ odpornościowy, przyczyniają się do powstawania nowotworów, zakłócają procesy uczenia się i prawidłowego rozwoju. Na negatywne działanie zanieczyszczeń organicznych najbardziej narażone są najmłodsze dzieci i kobiety, a ich skutki mogą się ujawnić dopiero w następnym pokoleniu.



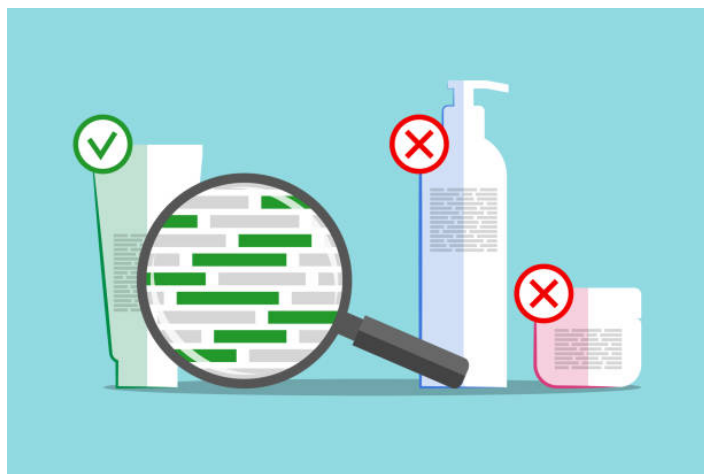
Rysunek 8.10: Pestycydy stosowane w ochronie roślin

## Neurotoksyczne aluminium

Badania epidemiologiczne pokazały więcej przypadków choroby Alzheimera w rejonach o wysokim stężeniu aluminium w wodzie wodociągowej (np. w Edynburgu). Może się ono dostać do organizmu również w wyniku gotowania kwaśnych potraw w aluminiowych garnkach. Źródłem glinu są warzywa liściaste (sałata, liście pietruszki) - pochodzące z zakwaszonych gleb (w Polsce to ok. 60% wszystkich gleb), niektóre leki, pokarmy pieczone w folii aluminiowej, puszkowane napoje, konserwy używane w produkcji pieczywa i proszku do pieczenia, związki przeciwzbrylające oraz emulgujące, herbata (z cytryną). Nadmierna koncentracja glinu w tkance mózgowej człowieka prowadzi do zaburzeń pamięci, demencji, a nawet choroby Alzheimera.

## Kosmetyki

Niektóre kosmetyki zawierają w składzie znaczne ilości rozmaitych toksyn, zupełnie tam niepotrzebnych. Surowce wymagające specjalnej oceny toksykologicznej to konserwanty, barwniki, filtry słoneczne, składniki farb do włosów, nanoskładniki. Należy pamiętać, że mogą one przedostać się do organizmu i spowodować zaburzenia funkcjonowania, takie jak: kontaktowe zapalenie skóry, pokrzywka kontaktowa, reakcje fototoksyczne i fotoalergiczne, trądzik i komedogenność, zaburzenia barwnikowe, zmiany włosów i paznokci.



Rysunek 8.11: Etykiety zawierają ważne informacje dotyczące składu kosmetyku

**Akrylamid** jest neurotoksyczny, hepatotoksyczny oraz rakotwórczy. Stosowany jako:

- stabilizator,
- zagęstnik,
- składnik antystatyczny,
- składnik pianotwórczy.

**Aluminium** to silna neurotoksyna, która upośledza inteligencję, sprzyja demencji i rozwojowi choroby Alzheimera oraz potęguje toksyczne działanie rtęci, dwutlenek tytanu uszkadza DNA i działa rakotwórczo. Glin wykorzystywany jest między innymi przy produkcji:

- dezodorantów,
- kremów do opalania z filtrem UV,
- kosmetyków przeciwłojotokowych.

**Ftalany** stosowane są w wielu gałęziach przemysłu jako tzw. plastyfikatory, czyli substancje nadające elastyczność wielu materiałom (guma, plastik, żywice), a także w produktach konsumenckich: przedmiotach gospodarstwa domowego, wyrobach medycznych, opakowaniach, zabawkach. Związki te mają tendencję do kumulowania się w organizmie co prowadzi do oddziaływania na nerki, wątrobę, układ rozrodczy i niektóre hormony. Ponadto zwiększają możliwość wystąpienia astmy i alergii. Ftalany, które nie budzą wątpliwości w aspekcie bezpieczeństwa mogą być stosowane w kosmetykach. Są odporne na wilgoć, zmiany temperatury i uszkodzenia mechaniczne oraz wykazują właściwości zmiękczające. Obecnie w kosmetykach wykorzystywany jest przede wszystkim ftalan dietylu (DEP). Dodawany jest do takich produktów jak:

- lakiery do włosów,
- lakiery do paznokci,
- balsamy do ciała,
- środki do higieny,
- utrwalacze perfum.

**Triclosan** jest syntetycznym związkiem o szerokim działaniu przeciwdrobnoustrojowym. Wykazuje działanie bakteriostatyczne (w wyższych stężeniach nawet bakteriobójcze), przeciwgrzybicze, a w niektórych przypadkach również przeciwwirusowe. Ze względu na właściwości jakie posiada, wykorzystywany jest w kosmetykach jako składnik antibakteryjny lub konserwant w:

- produktach antibakteryjnych (mydłach i żelach antibakteryjnych),
- pastach do zębów,

- dezodorantach.

Nadużywanie tego typu związków może zakłócić prawidłową mikroflorę np. skóry i przyczynić się do wzrostu jej oporności. Może również powodować m.in. zakłócanie funkcji mięśnia sercowego i hipotermię. Stężenie triclosanu oraz warunki jego stosowania w kosmetykach są regulowane prawnie i zgodnie z nimi może być on stosowany w produktach kosmetycznych w stężeniu nie przekraczającym 0,3%.

**Toluen** wykorzystywany jest głównie jako rozpuszczalnik. Możemy go znaleźć w:

- lakierach i odżywkach do paznokci,
- farbach do włosów.

W narażeniu drogą oddechową może powodować bóle głowy, nudności czy wymioty.

## Żywność

Niewłaściwy sposób przygotowania potraw może prowadzić do wytworzenia toksycznych związków, które powodują zmiany biochemiczne, a w konsekwencji dysfunkcję niektórych organów np. wątroby. Mięso grillowane na węglu drzewnym zawiera zanieczyszczenia w postaci policyklicznych węglowodorów aromatycznych (WWA), które powstają w wyniku rozkładu i przemiany związków w nim zawartych w kontakcie z węglem pod wpływem wysokiej temperatury. Niektóre z nich, jak benzo(a)piren – znany kancerogen – jest lotny i miesza się z dymem osiadając na mięsie.

Toksyczne działanie mogą wykazać także naturalne zanieczyszczenia żywności produkowane przez bakterie, grzyby i inne drobnoustroje. Szczególnie niebezpieczne są aflatoksyny – związki wytwarzane przez grzyby (pleśnie) *Aspergillus falvus*. Rosną one zwykle na ziarnach zbóż, orzeszkach ziemnych, kukurydzy szczególnie w ciepłych i wilgotnych klimatach, mogą pojawić się również w ryżu, fasoli, nasionach słonecznika, przyprawach czy figach. Konieczne jest zastosowanie odpowiedniej technologii wytwarzania i przechowywania tych surowców.

## Dodatki do żywności

Oszacowano, że przeciętne, dzienne spożycie dodatków do żywności wynosi nawet 10-20 g. Rozwój szkodliwych dla ludzi mikroorganizmów można zahamować przez pasteryzację w wysokiej temperaturze lub dzięki zastosowaniu substancji działających niszcząco na bakterie, drożdże i pleśnie. Stosowane są one głównie jako konserwanty i przeciwutleniacze, a wśród nich najpopularniejsze są: związki siarki,



witamina C, benzoesany (środki antybakteryjne oraz przeciwgrzybicze), związki azotu (w produktach mięsnych).

Substancja dodatkowa do żywności, definiowana jest jako „każda substancja zazwyczaj sama nie spożywana jako żywność i nie używana jako typowy jej składnik. Jej celowe użycie w procesie produkcji, przetwarzania, przygotowywania (...) powoduje zamierzone lub spodziewane rezultaty w środku spożywczym lub jego składnikach”.

Żywność zawierająca dodatki jest atrakcyjniejsza wizualnie, dłużej się przechowuje, cechuje się także wzmocnionymi walorami smakowymi. Cenę gotowego produktu spożywczego można obniżyć dzięki stosowaniu różnorodnych dodatków ułatwiających jego produkcję.

Substancjami dodatkowymi do żywności dozwolonymi w Polsce są m. in.: substancje słodzące, barwniki syntetyczne, konserwanty, substancje zakwaszające, stabilizujące, emulgujące, spulchniające, wypełniające, utrzymujące wilgotność, preparaty zagęszczające i żelujące, wzmacniające smak i zapach, gazy do pakowania.

**Lista E** obowiązuje na terenie Unii Europejskiej i zawiera wszystkie dodatki do żywności, uznane na jej obszarze za bezpieczne w użyciu. Związki na tej liście posiadają oznaczenia kodowe zaczynające się literą E:

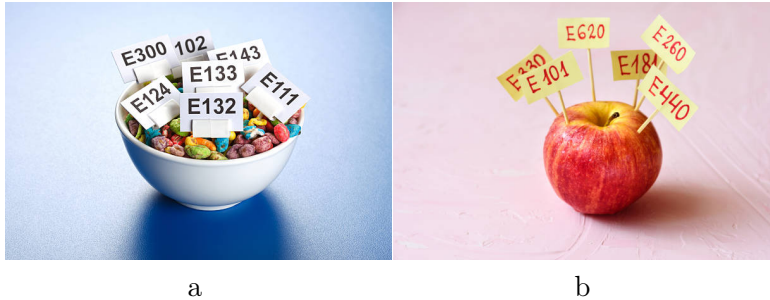
- E100–E199 (barwniki)
- E200–E299 (konserwanty)
- E300–E399 (przeciwutleniacze i regulatory kwasowości)
- E400–E499 (emulgatory, środki zagęszczające, spulchniające, żelujące itp.)
- E500–E599 (Substancje przeciwzbrylające)
- E600–E699 (wzmacniacze smaku)
- E900–E999 (środki słodzące, nabłyszczające i inne)
- E1000–E1999 (stabilizatory, konserwanty, zagęstniki i inne)

Nie obejmuje ona tzw. dodatków smakowo-zapachowych identycznych z naturalnymi, których zgodnie z prawem UE nie trzeba dokładnie specyfikować, pod warunkiem, że ich stężenie nie przekracza 1% masy tych produktów.

Jako dodatki do żywności często stosowane są substancje naturalne, ale one również wymagają oceny bezpieczeństwa (barwnik annato i koszenila wykazują szkodliwe działanie).

Stosowanie dodatków do żywności na dużą skalę zaczyna budzić zaniepokojenie u toksykologów ze względu na brak informacji dotyczącej ich długofalowego działania. Może także wystąpić zjawisko reaktywności krzyżowej, gdy dodatek wywołuje efekt u osoby uczulonej

na inny dodatek lub kiedy dochodzi do reakcji pomiędzy dodatkami, a właściwymi składnikami żywności.



Rysunek 8.12: Dodatki do żywności: a) E102 tartrazyna, E111 oranż GGN, E124 czerwień koszenilowa A, E132 indygokarmin, E133 błękit brylantowy, E143 Green fast FCF - niedopuszczony w UE, E300 kwas askorbinowy; b) E101 ryboflawina, E181 taniny, E260 kwas octowy, E330 bifenyl, E440 pektyny, E620 kwas glutaminowy

## 8.4 Ćwiczenia praktyczne

**Ćwiczenie 8.1 — Badanie wpływu wybielacza na białko.** Celem ćwiczenia jest zbadanie działania wybielacza na białko jaja kurzego.

**Potrzebne materiały:** szklane naczynie, drewniany patyczek lub plastikowa łyżka, białko jaja kurzego, wybielacz.

**Instrukcja wykonania:**

1. Do naczynia wlać roztwór białka kurzego.
2. Następnie niewielkimi porcjami dodawać wybielacz.
3. Wprowadzić dwie łyżki wody i wymieszać zawartość naczynia. Zanotować obserwacje i sformułować wnioski.

**Ćwiczenie 8.2 — Domowy odkamieniacz do czajnika.** Celem ćwiczenia jest zbadanie skuteczności usuwania kamienia z wykorzystaniem substancji dostępnych w gospodarstwie domowym.

**Potrzebne materiały:** 2 łyżki sody oczyszczonej (+2 łyżki wody), 1 szklanka octu (+1/2 szklanki wody), 20 g kwasu cytrynowego (+ 1/2 czajnika wody).

1. Wybrać jeden z wskazanych wyżej odczynników.

2. Dodać odpowiednią ilość wody.
  3. Następnie włączyć czajnik i zagotować wodę (oprócz przypadku z sodą).
  4. Odczekać około godziny i umyć wnętrze czajnika.
  5. Zagotować wodę kilka razy, by pozbyć się przykrego zapachu.
- Sprawdź efekty działania zastosowanych preparatów i oceń ich skuteczność. ■

## 8.5 Podsumowanie

Substancje chemiczne wykorzystywane w domu najlepiej przechowywać w zamkniętych opakowaniach, w miejscu niedostępnym dla dzieci. Do tych najbardziej niebezpiecznych i stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia należą: środki do czyszczenia toalet i zlewozmywaków, samochodowe płyny do odmrażania zamków lub oleje silnikowe, baterie, termometry rtęciowe i jarzeniówki, nafta, olej opałowy, butle z gazem i płyny do zapalniczek, rozpuszczalniki do farb i terpentyny, substancje używane w ogrodzie - herbicydy i insektycydy.

Produkty zawierające materiały niebezpieczne należy przechowywać w oryginalnych pojemnikach i nigdy nie usuwać etykiet, chyba że pojemnik jest uszkodzony (np. skorodowany). W takiej sytuacji substancje powinny być przepakowane i wyraźnie oznakowane. Nie zaleca się jednak przechowywania niebezpiecznych produktów w pojemnikach na żywność. Ważną kwestią jest nie dopuszczanie do mieszania niebezpiecznych chemikaliów domowych ze sobą - mogą zajść niekontrolowane i niebezpieczne reakcje chemiczne. Należy pamiętać, aby nie używać lakieru do włosów, roztworów czyszczących, produktów do malowania lub pestycydów w pobliżu otwartego ognia.

W przypadku wystąpienia objawów toksycznych zatrucia lub narażenia na opary chemikaliów, bezzwłocznie należy zadzwonić pod numer 112 oraz zabezpieczyć wszystkie pojemniki z substancją, która mogła być powodem zatrucia, w celu udzielenia informacji służbom ratowniczym.

Reasumując, nawet naturalne substancje, które pełnią ważne funkcje w organizmie, przyjęte w ilości większej niż jest to potrzebne i standardowe mogą wykazać działanie szkodliwe.



Projekt pt.: „**MODELOWE ROZWIĄZANIA NA TRUDNE WYZWANIA - Plan Rozwoju Lokalnego i Instytucjonalnego Stalowej Woli**”, o wartości 15 328 498,86 zł, realizowany jest w ramach Programu Rozwój Lokalny. Projekt dofinansowany został ze środków Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014-2021 (85%) oraz ze środków Budżetu Państwa (15%). Projekt ma na celu poprawę rozwoju lokalnego i instytucjonalnego Stalowej Woli. Projektem zarządza Lider – Gmina Stalowa Wola.

Wspólnie działamy na rzecz Europy **zielonej, konkurencyjnej i sprzyjającej integracji społecznej.**  
[www.norwaygrants.pl](http://www.norwaygrants.pl) i [www.norwaygrants.org](http://www.norwaygrants.org)

## Fundusze norweskie

Fundusze norweskie reprezentują wkład Norwegii w tworzenie Europy zielonej, konkurencyjnej i sprzyjającej integracji społecznej. W ramach funduszy norweskich Norwegia przyczynia się do ograniczenia nierówności społecznych i ekonomicznych oraz wzmocnienia relacji dwustronnych z państwami beneficjentami z Europy Środkowej i Południowej oraz obszaru Morza Bałtyckiego. Norwegia ściśle współpracuje z UE w ramach Porozumienia o Europejskim Obszarze Gospodarczym (EOG). Wraz z pozostałymi darczyńcami, Norwegia przekazała 3,3 miliarda euro w ramach kolejnych programów funduszy w latach 1994–2014. Fundusze norweskie są finansowane wyłącznie przez Norwegię i dostępne w państwach, które przystąpiły do UE po 2003 r. Fundusze norweskie na lata 2014-2021 wynoszą 1,25 miliarda euro. Priorytety na ten okres to:

- innowacje, badania naukowe, edukacja, konkurencyjność i godna praca;
- integracja społeczna, zatrudnienie młodzieży i ograniczenie ubóstwa;
- środowisko, energia, zmiany klimatu i gospodarka niskoemisyjna;
- kultura, społeczeństwo obywatelskie, dobre zarządzanie i podstawowe prawa;
- sprawiedliwość i sprawy wewnętrzne.

