



**Łukasiewicz**

Łódzki Instytut Technologiczny

# TECHNOLOGIA I JAKOŚĆ WYROBÓW



**Czasopismo Naukowe  
Sieci Badawczej Łukasiewicz – Łódzkiego Instytutu  
Technologicznego**

**Rocznik 67/2022  
ISSN-2299-7989**

**TECHNOLOGIA I JAKOŚĆ WYROBÓW**  
**ROCZNIK ŁUKASIEWICZ – ŁÓDZKIEGO INSTYTUTU TECHNOLOGICZNEGO**  
**ISSN 2299-7989**

**Redaktor Naczelny**

Katarzyna Ławińska, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0002-0064-3159>

**Zastępca Redaktora Naczelnego:**

Joanna Stawska, Uniwersytet Łódzki, Wydział Ekonomiczno-Socjologiczny, Instytut Finansów  
<https://orcid.org/0000-0001-6863-1210>

**Redaktor Tematyczny: Inżynieria materiałowa i biomedyczna**

Iwona Masłowska – Lipowicz, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0001-8579-1590>

**Redaktor Tematyczny: Inżynieria środowiska**

Dorota Gendaszewska, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0002-9909-0880>

**Redaktor Tematyczny: Inżynieria chemiczna i mechaniczna**

Andrzej Obraniak, Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska  
<https://orcid.org/0000-0003-0589-9679>

**Redaktor Tematyczny: Biotechnologia**

Tomasz Olejnik, Politechnika Łódzka, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności  
<https://orcid.org/0000-0001-6941-4111>

**Redaktor Tematyczny: Zarządzanie i ekonomia**

Małgorzata Jabłońska, Uniwersytet Łódzki, Wydział Ekonomiczno-Socjologiczny  
<https://orcid.org/0000-0003-1465-8818>

**Redaktor Statystyczny**

Dorota Wieczorek, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0002-6332-2440>

**Redaktor językowy**

Anna Słubik, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0002-6037-6179>

**Redaktor językowy**

Magdalena Lasoń-Rydel, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0003-3490-2638>

**Redaktor Techniczny**

Katarzyna Miśkiewicz, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0002-1840-7226>

**Sekretarz Redakcji**

Magda Adamczyk, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny  
<https://orcid.org/0000-0001-7938-4278>

**RADA NAUKOWA:**

1. Czesław Kuncewicz, prof. dr hab. inż., Politechnika Łódzka
2. Agnieszka Generowicz, dr hab. inż. profesor nadzwyczajny, Politechnika Krakowska
3. Krzysztof Gaska, dr hab. inż., Politechnika Śląska
4. Carmen Gaidau PhD, Leather and Footwear Research Institute, Rumunia
5. Radim Kocourek PhD, Thomas Bata University of Zlin, Czechy
6. Oksana Kozar PhD, Mukhachevo State University, Ukraina
7. Vlasta Mayerova PhD, Czech Footwear and Leather Association, Czechy
8. Olena Mokrousova PhD, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraina
9. Mihaela Niculescu PhD, Leather and Footwear Research Institute, Rumunia
10. Natalia Popovich PhD, Academy of Commerce, Ukraina

Wydawca  
Sieć Badawcza Łukasiewicz –  
Łódzki Instytut Technologiczny  
91 - 463 Łódź, ul. Zgierska 73

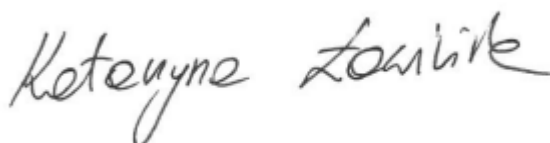
## Przedmowa

Szanowni Czytelnicy,

Zachęcam do lektury wszystkich artykułów naukowych ujętych w najnowszym wydaniu rocznika. Systematycznie zwiększamy zakres tematyczny prac ujętych w naszym czasopiśmie. Czasopismo wydawane jest w trybie open access, bez opłat publikacyjnych, a językiem publikacji jest język polski oraz angielski. Kolejne wydanie będzie zawierało artykuły tylko i wyłącznie w języku angielskim. Rocznik stosuje zasady etyki publikacyjnej COPE (Committee on Publication Ethics) oraz jest indeksowany w bazach: ERIH Plus, Chemical Abstracts, BAZ – TECH. Aktualnie redakcja realizuje szereg wielopłaszczyznowych działań, mających na celu usprawnienie procesu wydawniczego, podniesienie doskonałości naukowej publikowanych prac oraz ich umiędzynarodowienie, przy wzroście rozpoznawalności rocznika Technologia i Jakość Wyrobów (TJW), zwłaszcza w środowisku naukowym. W bieżącym numerze zastosowaliśmy identyfikację elektronicznych wersji publikacji naukowych DOI. Nasz rocznik ujęty jest w wykazie Ministerstwa Edukacji i Nauki - Komunikat Ministra Edukacji i Nauki z dnia 1 grudnia 2021 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych (unikatowy identyfikator czasopisma 201275) i posiada przypisanych 20 pkt.

Serdecznie zapraszam do dalszej współpracy i życzę kolejnych sukcesów wraz z naszą redakcją.

Redaktor Naczelna,



*dr hab. inż. Katarzyna Ławińska*

Spis treści

---

1. Intensyfikacja procesu przesiewania kruszyw mineralnych - <b>Remigiusz Modrzewski, Andrzej Obraniak, Katarzyna Ławińska, Roman Hejft, Bogdan Derbiszewski, Paweł Cwalina</b> .....	4
2. Wpływ szybkości nawilżania na rozmiar uzyskanego aglomeratu podczas granulacji talerzowej - <b>Andrzej Obraniak, Katarzyna Ławińska, Remigiusz Modrzewski, Roman Hejft, Bogdan Derbiszewski, Paweł Cwalina</b> .....	16
3. Projekt ściągacza przegubów o stałej prędkości do samochodów osobowych i dostawczych - <b>Bogdan Derbiszewski, Marek Wozniak, Sergiusz Zakrzewski, Gabriel Verdeaux, Marek Matusiak, Constantin Onescu, Gustavo Ozuna, Adam Rylski, Andrzej Obraniak, Krzysztof Siczek</b> .....	26
4. Badania nad zwiększeniem powierzchni filtracyjnej kompozytów włókninowych o zróżnicowanych właściwościach fizyko-chemicznych i ich łączeniem z różnymi komponentami obudowy - <b>Beata Pąprowicz-Nęcza, Ewelina Pąprowicz, Jan Pąprowicz, Dawid Polar, Piotr Wojnar, Michalina Falkiewicz – Dulik</b> .....	39
5. Wstępne dane dotyczące parametrów stóp chłopców z Polski w wieku 1-11 lat - <b>Katarzyna Piotrowska, Robert Gajewski, Małgorzata Janocha, Joanna Kwiecień</b> .....	64
6. Nowa synteza PEGylowanego chitozanu. Część II: Badania - <b>Łucja Wyrębska, Iwona Masłowska-Lipowicz, Anna Słubik</b> .....	81
7. Ocena jakości opakowań farmaceutycznych w świetle wymagań Farmakopei Europejskiej - <b>Katarzyna Sieczyńska, Magdalena Lasoń-Rydel, Małgorzata Krępska</b> .....	90
8. Oznaczanie astaksantyny i kantaksantyny w produktach spożywczych metodą HPLC - <b>Małgorzata Krępska, Katarzyna Sieczyńska, Magdalena Lasoń-Rydel</b> .....	106
9. Transport wilgoci w dzianinach w stanie swobodnym i rozciągniętym - <b>Małgorzata Matusiak, Otgonsuren Sukhbat</b> .....	117
10. Wpływ szwu na transport płynnej wilgoci w tkaninach - <b>Dominika Kamińska, Małgorzata Matusiak</b> .....	129
11. Fitotesty - metoda szybkiej oceny potencjału biostymulacyjnego różnych organicznych odpadów przemysłowych - <b>Dorota Gendaszewska, Dorota Wieczorek</b> .....	141
12. Analiza termiczna polimerycznych cieczy jonowych (z wykorzystaniem techniki TGA i DSC) - <b>Magda Adamczyk, Iwona Masłowska-Lipowicz, Łucja Wyrębska</b> .....	155
13. Wykorzystanie odpadów rolniczych i przemysłowych jako surowców do ponownego wykorzystania w przemyśle – przegląd - <b>Magdalena Lasoń – Rydel, Mihaela-Doina Niculescu, Katarzyna Ławińska, Katarzyna Sieczyńska, Małgorzata Krępska, Tomasz P. Olejnik</b> .....	170

Notka o Autorach

---

# Intensyfikacja procesu przesiewania kruszyw mineralnych

## Intensification of the screening process of mineral aggregates

Remigiusz Modrzewski<sup>1\*</sup>, Andrzej Obraniak<sup>1</sup>, Katarzyna Ławińska<sup>2</sup>, Roman Hejft<sup>3</sup>, Bogdan Derbiszewski<sup>4</sup>, Paweł Cwalina<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup>Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka,

<sup>2</sup>Łukasiewicz-Łódzki Instytut Technologiczny,

<sup>3</sup>Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka

<sup>4</sup>Wydział Politechniczny, Akademia Kaliska

---

### Abstrakt

Niniejsza praca przedstawia propozycje metod intensyfikacji procesu przesiewania przy założeniu, że dokonuje się możliwie niewielkich zmian w konstrukcji maszyny przesiewającej. Zamiany te na ogół mogą być wykonane siłami użytkownika przesiewacza, a polegają na dokonaniu, stosunkowo niewysokim kosztem, modyfikacji linii technologicznej w której pracuje przesiewacz, układu sit zamontowanych w rzeszocie lub zmiany sposobu podawania nadawy do przesiewacza.

### Abstract

This work presents suggestions for methods of intensification of the screening process, assuming that as little changes as possible in the design of the screening machine are made. These replacements can usually be made by the user of the screen, and they involve, at a relatively low cost, modification of the technological line in which the screen is operated, a system of sieves mounted in the riddle or a change in the method of feeding the feed to the screen.

*Słowa kluczowe:* przesiewanie, kruszywa

*Keywords:* screening, aggregates

---

\* autor korespondencyjny: Remigiusz Modrzewski: remigiusz.modrzewski@p.lodz.pl

DOI: 10.57636/67.2022.1.1

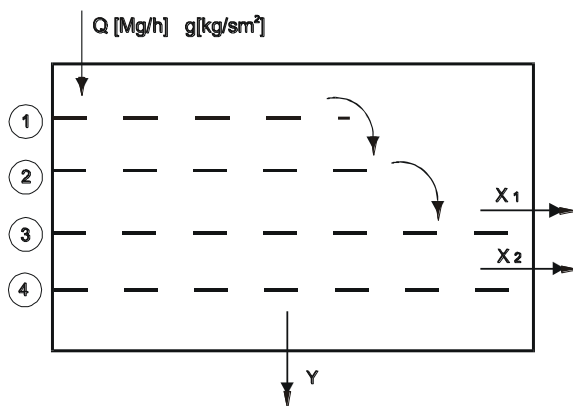
## **1. Wstęp**

Proces przesiewania materiałów ziarnistych, mimo że jest uznany za opanowany, nastęrcza jednak wiele trudności. Użytkownicy maszyn przesiewających mają często problemy z uzyskaniem wymaganej wydajności procesowej. Czy w takiej sytuacji intensyfikacja procesu przesiewania może nastąpić tylko poprzez wymianę parku maszynowego? Nie zawsze jest to konieczne, gdyż istnieją proste możliwości udoskonalenia istniejących przesiewaczy i przebiegającego w nich procesu klasyfikacji materiałów ziarnistych. Możliwe jest np. użycie dodatkowych sit wstępnych przed sitami zasadniczymi bądź odpowiednie ustawienie całego zestawu sit. Niewielkim kosztem można też zapewnić lepsze warunki zasilania przesiewacza nadawą stosując odpowiednio dobrany podajnik. Istnieje też tzw. metoda powiększania otworu sitowego zapewniająca wzrost wydajności masowej przesiewacza. Ponieważ w procesie przesiewania duże znaczenie ma dynamika ruchu sit możliwa jest intensyfikacja procesu poprzez odpowiednią konfigurację wibratorów napędowych.

## **2. Stosowanie dodatkowych sit**

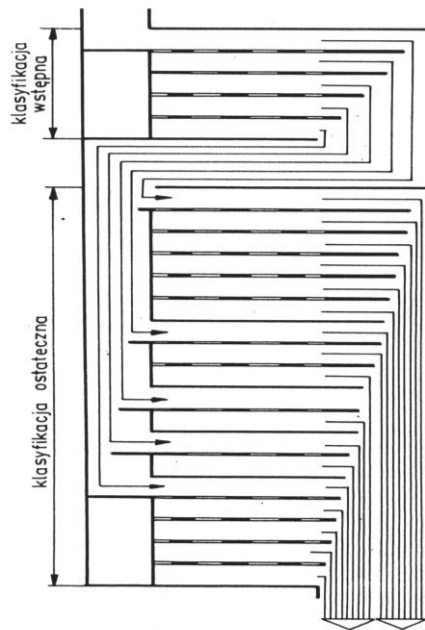
Na Rys. 1 przedstawiono przykład zastosowania sit dodatkowych w przesiewaczu wielopokładowym, w którym sita 1 i 2 są dodatkowe, zaś 3 i 4 to sita zasadnicze, wymagane przez technologię procesu. Sita 1 i 2 są odpowiednio dobrane (ze względu na wymiar charakterystyczny otworu sitowego) na podstawie wykresu składu ziarnowego nadawy. Skład ziarnowy materiału wyjściowego umożliwia określenie wielkości otworów sitowych, na których zostają zatrzymane ziarna znacznie większe od założonych granic podziałowych. Te ziarna bowiem będą hamowały proces segregacji warstwy i stanowiły przeszkodę dla poprawnego przebiegu procesu. Przesiewanie nadawy na sitach wstępnych przebiegać będzie

łatwo, ponieważ zasadnicza jej część to ziarna łatwo przesiewające się (dla sit dodatkowych).

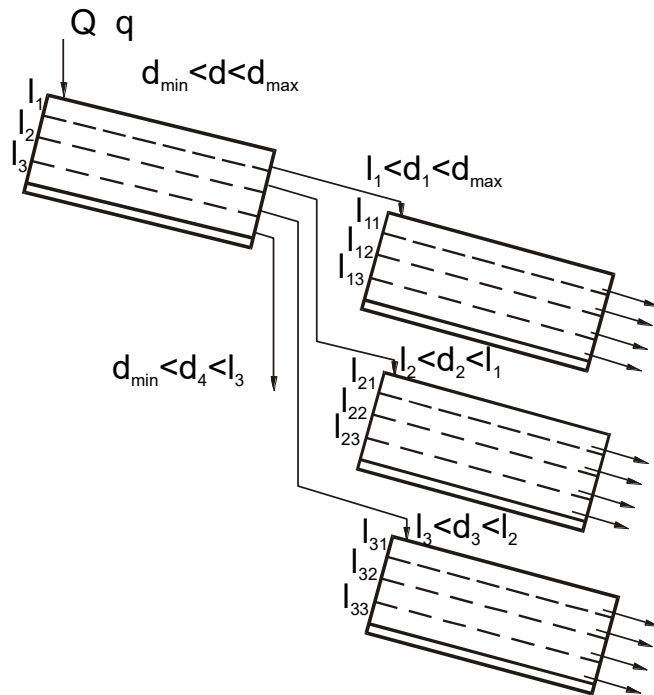


Rys. 1. Schemat przesiewania na dodatkowych sitach.

Innym sposobem intensyfikacji procesu przesiewania, polegającym na zastosowaniu sit dodatkowych, jest odpowiednie ustawienie całego zestawu sit (schematu przesiewania). Idea tej metody została pokazana na Rys. 2. Nadawa jest kierowana na pierwszy zestaw nadsobnych sit wstępnych, przy czym wielkości otworów tych sit (w odróżnieniu od metody opisanej powyżej) obejmują cały zakres granulacji materiału wyjściowego. Końcowe przesiewanie natomiast odbywa się na kilku pakietach sit nadsobnych tak, iż każdemu situ z pakietu wstępnego, odpowiada oddzielny zestaw sitowy z pakietu końcowego. Pomysł polega zatem na wydłużeniu czasu przebywania materiału ziarnistego na sitach, co wpływa na poprawę sprawności przesiewania. Na Rys. 3 pokazano tę metodę w zastosowaniu do nadsobno - podsobnego układu sit, umieszczonych w oddzielnych przesiewaczach.



Rys. 2. Schemat przesiewania etapowego.



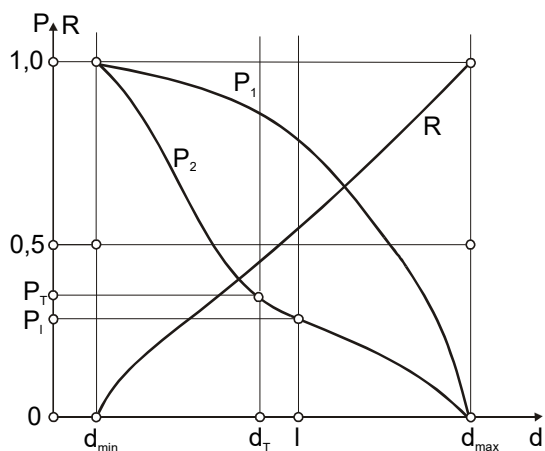
Rys. 3. Układ sit i przesiewaczy w przesiewaniu etapowym.



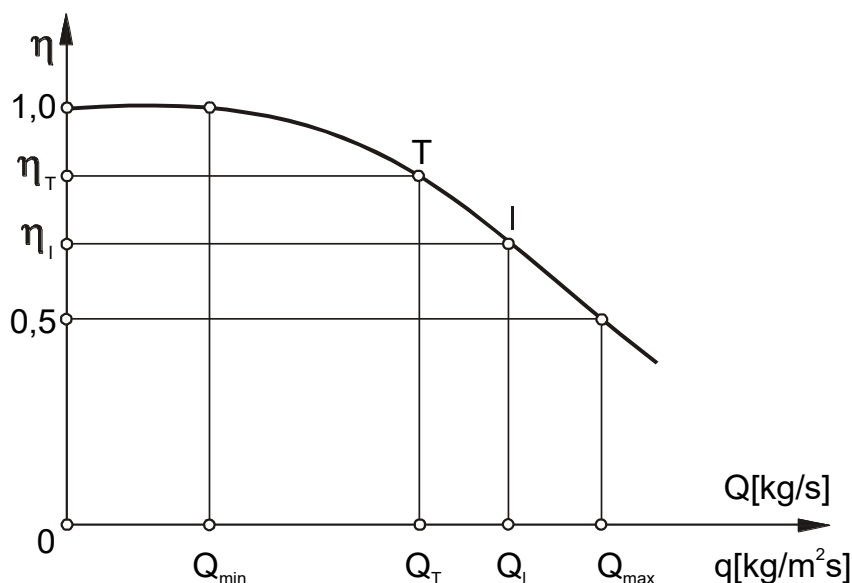
### 3. Metoda powiększonego otworu sitowego

Metoda powiększania otworu sitowego polega na zastosowaniu większych otworów sitowych, o wymiarze  $l$ , powiększonych w stosunku do założonej granicy podziałowej  $d_T$ . Na Rys. 4 przedstawiono typowe wykresy składu granulometrycznego pozostałości sitowych  $P_1$  i  $P_2$  oraz przesypów  $R$  [3]. Jeżeli założona granica podziałowa wynosi  $d_T$ , a powiększona  $l$ , to odpowiadają im określone pozostałości sitowe  $P_T$  i  $P_l$ . Jeżeli natomiast zobaczymy wykres wydajnościowo – sprawnościowy dla danego procesu (Rys. 5), to sprawnościom  $\eta_T$  (dla założonej granicy podziałowej) i  $\eta_l$  (dla otworu powiększonego), odpowiadają odpowiednio wydajności  $Q_T$  i  $Q_l$ . Otrzymujemy więc większą wydajność ale niższą sprawność.

Reasumując możemy powiedzieć, iż metoda powiększania otworu sitowego sprowadza się do konkluzji, że niekiedy warto nieznacznie stracić na sprawności przesiewania (po zastosowaniu nowego, powiększonego otworu sitowego  $l$ , w stosunku do założonego  $d_T$ ), ale za to znacznie zyskać na wydajności. Im bardziej poziomy jest wykres wydajnościowo – sprawnościowy tym większy efekt procesowy uzyskamy stosując metodę powiększania otworu sitowego.



Rys. 4. Wykres składowy ziarnowy nadawy.

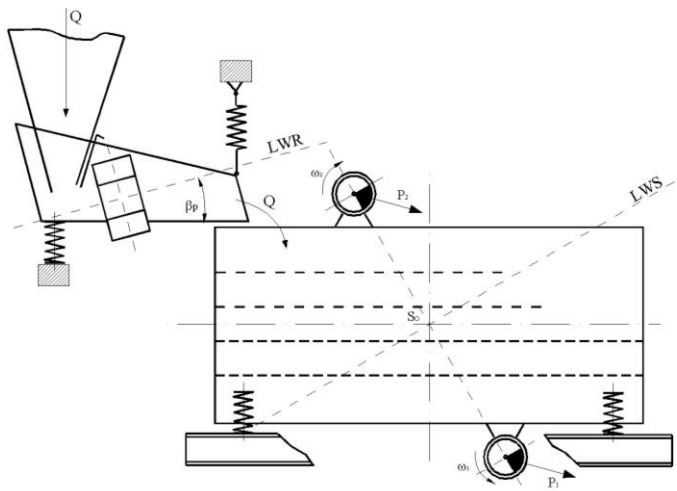


Rys. 5. Wykres wydajnościowo – sprawnościowy.

#### 4. Zasilanie przesiewacza nadawą

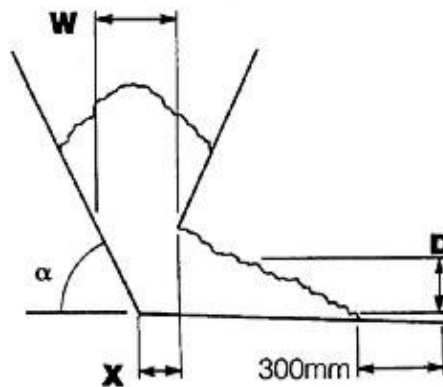
Niezwykle ważnym czynnikiem, zwiększającym skuteczną wydajność przesiewacza, a rzadko w praktyce przemysłowej stosowanym, jest zapewnienie określonych warunków zasilania nadawą [1,5]. Zasilany podajnikiem przesiewacz pokazano na Rys. 6, gdzie przedstawiono w przykładzie przesiewacz liniowo – eliptyczny.

Podajnik zasilający [6] powinien być zbudowany tak, aby jego szerokość na końcu rynny (w miejscu podawania) odpowiadała szerokości sita przesiewacza. Zapewni to wykorzystanie całej powierzchni sita. Ponadto podajnik zasilający powinien znajdować się możliwie najniżej nad najwyższym pokładem sitowym, co ustrzeże nas przed dynamicznymi obciążeniami sita, a więc zapewni jego trwałość.



Rys. 6. Przesiewacz z podajnikiem.

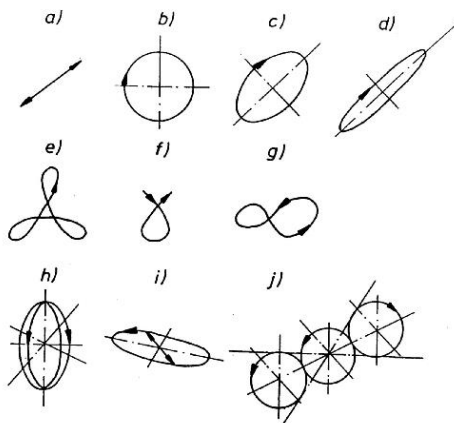
Na Rys. 7 pokazano praktyczne warunki, jaki powinny być spełnione, w gabarytach konstrukcyjnych podajnika, aby podawanie urobku (kopaliny) było prawidłowe. Zalecana wartość kąta nachylenia tylnej ściany leja zsykowego  $\alpha = 45^{\circ} - 75^{\circ}$ . Wielkość szczeliny  $X \leq L \cdot 0,2$ , gdzie L jest długością rynny, wielkość szczeliny  $W = 2 \cdot X$ . Podobne zalecenia geometryczne są stosowane dla podajników z napędem elektromagnetycznym.



Rys. 7. Podajnik zasilający.

## 5. Stosowanie nieliniowych torów ruchu sit

Wiadomo, że kształt toru sita ma duże znaczenie dla przebiegu procesu przesiewania nadawy na tym sicie [12,13]. Na Rys. 8 przedstawiono różne tory sit, które mogą mieć miejsce w maszynach przesiewających. Na Rys. 8 pokazano tory sit przesiewaczy jednopłaszczyznowych tzn. takich, drgania których wykonywane są w płaszczyźnie głównej maszyny. Są to więc tory płaskie. Natomiast tory g – j, są to tory przestrzenne, nieliniowe, będące efektem nałożenia się na siebie drgań elementarnych (składowych). Badania [4,5] wykazały znaczącą poprawę sprawności przesiewania po zastosowaniu tego typu przestrzennych torów sit.



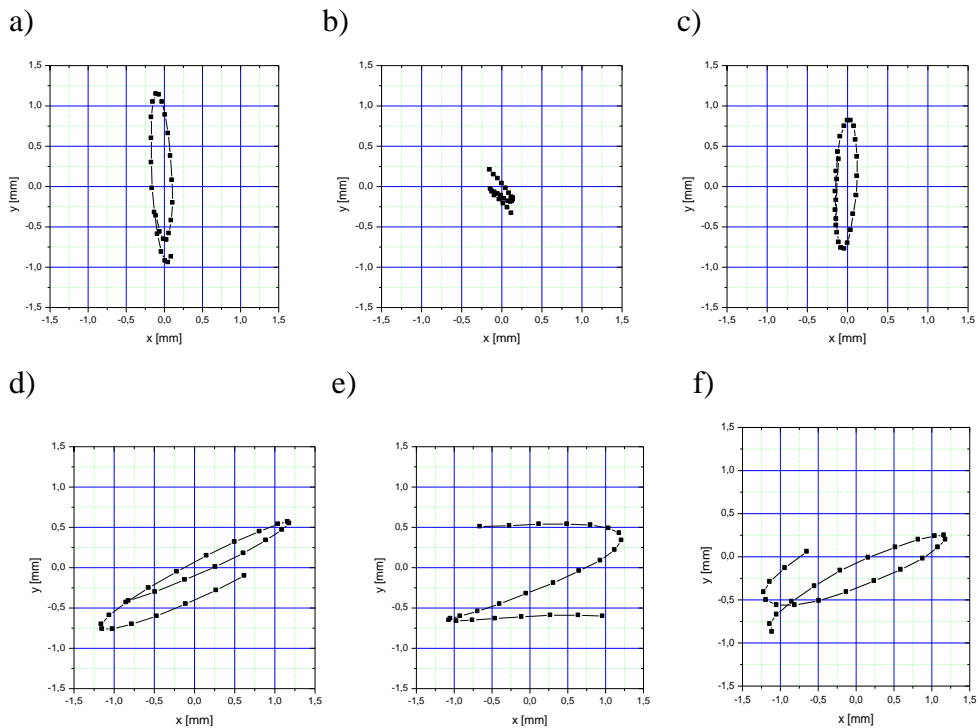
**Rys. 8.** Tory sit przesiewaczy wibracyjnych.

Aby uzyskać w przesiewaczu złożone, nieliniowe tory sit często wystarczy jedynie zamontować na rzeszocie dodatkowy wibrator, o ile pozwala na to konstrukcja i zawieszenie maszyny. Jako przykład podać można dwa typy przesiewaczy:

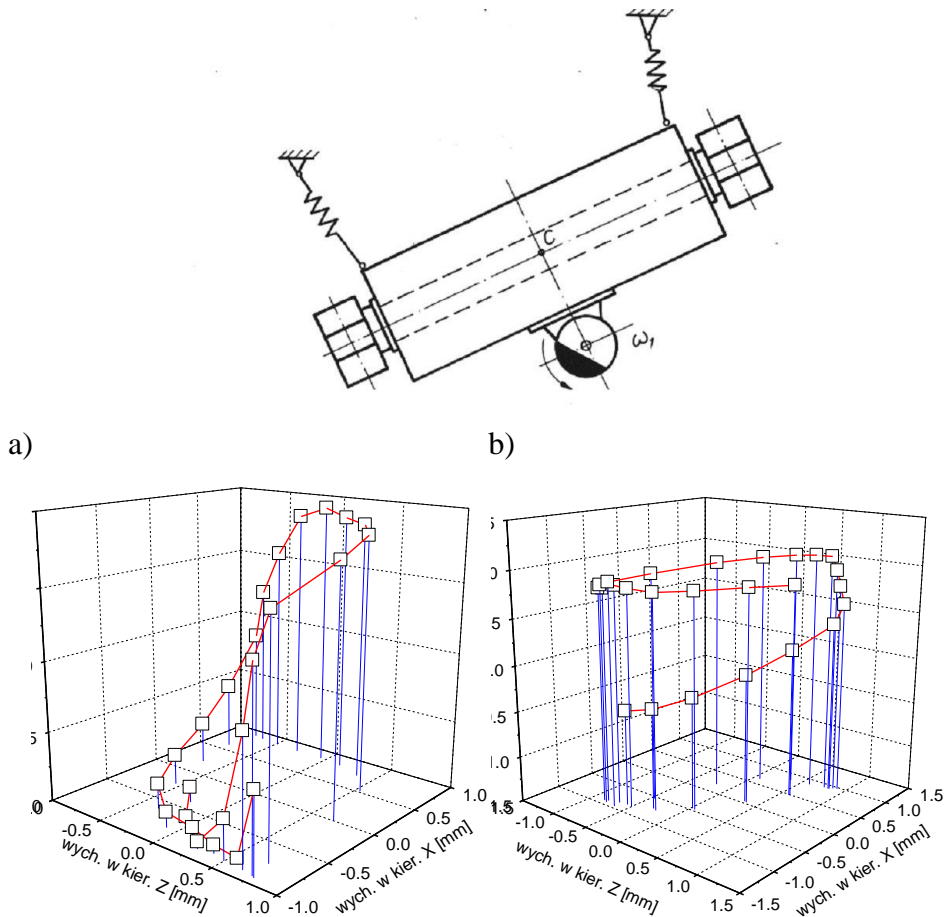
- przesiewacz liniowo – eliptyczny [5], który jest przesiewaczem jednopłaszczyznowym, podobnym konstrukcyjnie do obecnie budowanych przesiewaczy wibracyjnych, posiada jednak 2 a nie 1 wibrator napędowy. Na Rys. 6 przedstawiono ten przesiewacz, a na Rys. 9 niektóre ze

zmierzonych w badaniach laboratoryjnych torów drgań tej maszyny w płaszczyźnie prostopadłej do sita, dla obrotów zgodnych i przeciwnych obu wibratorów.

- przesiewacz zataczająco – krążący [4], należący do grupy maszyn o przestrzennym, nieliniowym ruchu sit zostało przedstawiony na Rys. 10. Napęd stanowią 3 wibratory zamontowane na końcach rzeszota i pod nim. Na tymże rysunku pokazano także tory ruchu drgającego sit tego przesiewacza w zapisie aksonometrycznym uzyskane w badaniach laboratoryjnych dla obrotów przeciwnych (a) i zgodnych (b) wibratorów na końcach rzeszota.



**Rys. 9.** Tory ruchu rzeszota: początku (a,d), środka (b,e) i końca (c,f), dla obrotów zgodnych (a,b,c) i przeciwnych (d,e,f) wibratorów napędowych.



**Rys. 10.** Przesiewacz zataczająco – krążący i tory ruchu jego środka masy.

Przesiewacz liniowo – eliptyczny jest maszyną opartą o podzespoły znanych maszyn przesiewających, co powoduje, że może być on stosunkowo łatwo wykonany [10,11]. Natomiast wykonanie przesiewacza zataczająco – krążącego [7,8,9] wymaga takiego zaprojektowania i zbudowania rzeszota, w którym sztywność bryły rzeszota we wszystkich kierunkach głównych jest znaczna i jednakowa. Zaznaczyć należy, iż rzeszota typowych przesiewaczy wibracyjnych mają właściwą sztywność w płaszczyźnie głównej (górze-dół), natomiast nie mają jej w kierunku bocznym. Dlatego dołączenie napędu przestrzennego do np.

istniejącego przesiewacza wibracyjnego jednopłaszczyznowego, bez jego wzmocnienia, może spowodować zniszczenie maszyny [14,15].

## 6. Podsumowanie

Celem niniejszego opracowania było zaprezentowanie niektórych rozwiązań, umożliwiających zwiększenie skutecznej wydajności procesowej maszyn przesiewających. Zauważyć należy, iż działania zmierzające do poprawy wskaźników pracy przesiewacza powinny być prowadzone wielotorowo, tzn. osiągnięcie tego celu wymaga na ogół zastosowania wielu różnych działań jednocześnie. Ponieważ prawidłowa eksploatacja przesiewaczy nie zawsze ma miejsce w praktyce przemysłowej, dlatego pojawia się konieczność podejmowania działań, zmierzających do usunięcia tych nieprawidłowości. Zazwyczaj problemem z jakim borykają się inżynierowie przemysłowi jest nieosiągnięcie zakładanej dostatecznej wydajności przepustowej przesiewacza. Maszyny przesiewające są często konstrukcyjnie i wytrzymałościowo przewymiarowane i podanie zwiększonego strumienia materiału ziarnistego na przesiewacz nie powoduje jego mechanicznych uszkodzeń, jednak fatalnie wpływa na jakość produktu. Nadawa „przepływa” przez przesiewacz, ale sprawność procesu jest niska i często nie do zaakceptowania. Wówczas konieczne jest podejmowanie działań, o których mowa w niniejszym opracowaniu.

## Literatura

- [1] Banaszewski T.: *Przesiewacze*, Katowice, Wydawnictwo AGH, 1990.
- [2] Dietrych.: *Teoria i budowa przesiewaczy*, Katowice, Wydawnictwo WGH, 1962.
- [3] Sztaba K.: *Przesiewanie*, Katowice, Wydawnictwo AGH, 1993.
- [4] Wodziński P.: *Przesiewanie i przesiewacze*, Łódź, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 1997.
- [5] Modrzewski R.: *Przesiewacze sitowe materiałów uziarnionych. Wpływ konstrukcji maszyn przesiewających na jakość produktów przesiewania*, Wydawnictwo Politechniki

Łódzkiej, 2020.

- [6] Wodziński P.: *Intensyfikacja procesu przesiewania*, Maszyny Górnicze, 20(2), 2002, str. 35-39.
- [7] Modrzewski R., Wodziński P.: *Research on a Circling-and-Revolving Screen*, Powder Handling a. Process., 7, 4, 1995, str. 297-301.
- [8] Modrzewski R., Wodziński P.: *Badanie procesu przesiewania na przesiewaczu zataczająco-krążącym*, Gospodarka surowcami mineralnymi, 15, 1999, str. 375-393.
- [9] Modrzewski R., Wodziński P.: *Design variants of circling-and-revolving screens*, Powder Handling a. Process., 11(3), 1999, str. 265-26.
- [10] Modrzewski R., Wodziński P.: *Przesiewacz liniowo-eliptyczny w różnych wariantach konstrukcyjnych*, Inż. Apar. Chem., 42(34), 2003, str. 123-125.
- [11] Modrzewski R., Wodziński P.: *A linear-elliptic screen*, Bulk Solids & Powder Science & Technology, 1(1), 2004, str. 52-70.
- [12] Wodziński P., Modrzewski R.: *Wydajność i sprawność przesiewaczy swobodnie drgających*, Inż. Chem. Proc., 25(3), 2004, str. 1807-1812.
- [13] Modrzewski R., Wodziński P.: *Przesiewacze wieloczęstościowe. Studium rozwoju*, Inż. Apar. Chem., 48(40), 2009, str. 85-86.
- [14] Modrzewski R., Wodziński P.: *Przesiewacze dwuczęstościowe w przemyśle surowców skalnych*, Surowce i maszyny budowlane, 2, 2010, str. 44-49.
- [15] Modrzewski R., Wodziński P.: *Ruch drgający rzeszota przesiewacza dwuczęstościowego*, Górnictwo i geoinżynieria, 34,(4), 2010, str. 193-202.



## Wpływ szybkości nawilżania na rozmiar uzyskanego aglomeratu podczas granulacji talerzowej

Influence of the wetting rate on the size of the obtained agglomerate during disc granulation

Andrzej Obraniak<sup>1\*</sup>, Katarzyna Ławińska<sup>2</sup>, Remigiusz Modrzewski<sup>1</sup>, Roman Hejft<sup>3</sup>, Bogdan Derbiszewski<sup>4</sup>, Paweł Cwalina<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, <sup>2</sup>Łukasiewicz-Łódzki Instytut Technologiczny, <sup>3</sup>Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika, Białostocka, <sup>4</sup>Wydział Politechniczny, Akademia Kaliska

---

### Abstrakt

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących aglomeracji bentonitu w granulatorach talerzowych o średnicy  $D=0,5-1,0$  m, przy nawilżaniu kroplowym złoża. Wykazano wpływ parametrów procesowych: szybkości nawilżania ( $dw/dt$ ), prędkości obrotowej talerza  $n$  i czasu granulacji  $t_n$  na średni wymiar granulatu  $d$  otrzymanego w czasie nawilżania. Złoże materiału sypkiego natryskiwano w trakcie dozowania, przy stałym natężeniu przepływu cieczy za pomocą zraszacza, który zapewniał kroplowe podawanie cieczy natryskowej. Proces granulacji prowadzono każdorazowo, aż do całkowitego zwilżenia materiału w aparacie. Stwierdzono, że parametry procesowe, a w szczególności parametry nawilżania mają istotny wpływ na kinetykę procesu (funkcję  $d = f(t)$ ). Wiąże się to z wpływem szybkości dostarczania cieczy na lokalne przewilżenie złoża, co w konsekwencji determinuje przewagę określonych mechanizmów tworzenia i wzrostu aglomeratów. Stwierdzono, że kinetyka granulacji talerzowej jest ściśle związana z intensywnością dostarczanej cieczy.

### Abstract

The paper presents the results of research on bentonite agglomeration in disc granulator with a diameter of  $D = 0.5-1.0$  m, with drop moistening of the bed. The influence of the process parameters was demonstrated: the wetting speed ( $dw / dt$ ), the rotational speed of the disc  $n$  and the granulation time  $t_n$  on the average size of the granulate  $d$  obtained during moistening. The bed of bulk material was sprayed during dispensing, at a constant liquid flow rate, by means of a sprinkler which provided droplet delivery of the spraying liquid. The granulation process was carried out each time until the material was completely wetted in the apparatus. It was found that the process parameters, and in particular the moistening parameters, have a significant impact on the kinetics of the process (function  $d = f(t)$ ). This is related to the influence of the liquid delivery rate on the local overwetting of the bed, which in turn determines the advantage of specific mechanisms of agglomerate formation and growth. It was found that the kinetics of disc granulation is closely related to the intensity of the liquid supplied.

*Słowa kluczowe:* granulacja talerzowa, nawilżanie granulatu.

*Keywords:* disc granulation, moisturizing the granules

---

\* autor korespondencyjny: Andrzej Obraniak: andrzej.obraniak@p.lodz.pl  
DOI: 10.57636/67.2022.1.2

## 1. Wstęp

Jedną z podstawowych własności uzyskanego w procesie aglomeracji talerzowej produktu jest jego skład granulometryczny. Parametrem, który najczęściej stosuje się do opisu granulowanego złoza jest jego średni wymiar  $d$ . W procesie tym na jego wielkość wpływ mają takie czynniki jak: czas granulacji, parametry geometryczne aparatu, parametry jego pracy oraz warunki nawilżania złoza. Jako jedni z pierwszych badania dotyczące kinetyki granulacji okresowej prowadzili Kapur i Fuerstenau. Autorzy ci wyznaczyli zależność szybkości wzrostu granulek od ilości obrotów bębna. Podzielili proces tworzenia i wzrostu aglomeratu na 3 etapy: nukleacji (obszar zarodkowania), obszar przejściowy i wzrostu granulek [1].

W obszarze zarodkowania szybkość wzrostu granul przypadająca na jeden obrót bębna jest największa, jednak swoje maksimum osiąga w obszarze przejściowym, po którym gwałtownie spada. Podsumowując badania [1] autorzy podjęli próbę określenia zależności między parametrami procesu czyli liczbą obrotów bębna a wielkością cząstek. Sastry i Fuerstenau podzielili [2] mechanizmy wzrostu granulek wyszczególniając:

- koalescencję – w wyniku zderzenia plastycznego powstają dwie lub więcej cząstek,
- kruszenie – powstawanie nowego aglomeratu na skutek rozpadu słabszych granulek i ponownym łączeniu się ich z innymi cząstkami,
- ścieranie – ścieranie się materiału z granulek i przenoszenie go na inne, co powoduje ich wzrost,
- nawarstwianie – do istniejącego granulatu przyłącza się nawilżony materiał, na zasadzie śnieżnej kuli.

Ci sami autorzy opracowali teorię aglomeracji w „ograniczonej przestrzeni”. Przebiega ona podczas granulacji w bębnach obrotowych, tak samo na etapie

wzrostu jak i zarodkowania [3]. Rozkład wielkości ziaren zdefiniowany jest jako stosunek liczby granul w danym okresie czasu do początkowej liczby granul.

Natomiast Kapur i Fuerstenau opracowali model [4], w którym założyli że materiał dzieli się na warstwy, a granule podczas procesu przemieszczają się w warstwach jak również między nimi. Podsumowując wyniki, Kapur i Fuerstenau udowodnili, że można dobrze opisać wzrost aglomeratów w dwóch pierwszych etapach (zarodkowania i przejściowym). W trzecim etapie (wzrostu granul) pojawia się błąd modelu, który spowodowany jest założeniem stałej liczby zderzających się granul. Uważali, że dominującym mechanizmem w granulacji jest koalescencja. Ouchiyama i Tanaka [5] poddali pod rozważenie koalescencyjny model kinetyki procesu. Stwierdzili, że szybkość aglomeracji zależna jest od średnicy cząstek w granulowanym zbiorze. Również zaproponowali równanie w postaci bezwymiarowej uwzględniając w nim liczbę możliwych kontaktów pomiędzy aglomeratami, ich plastyczność, naprężenia, porowatość oraz saturację aglomeratu. [6]. Modele dotyczące opisu mechanizmów i kinetyki granulacji zaproponowali również [7-10], natomiast w pracach [11-13] poddano analizie wpływ parametrów nawilżania na efekt granulacji. Heim i wsp. [14] podczas badań granulacji bębnowej przybliżyli zmiany średniego wymiaru granulowanego złoża funkcją liniową, a współczynniki kierunkowe uzyskanych prostych uzależnili równaniem potęgowym od parametrów aparaturowo-procesowych. Zmiany średniego wymiaru granulatu  $d$  przybliżono równaniem liniowym postaci:

$$d = C \cdot t + d_p \quad (1)$$

gdzie:

-  $d_p$  to średni wymiar surowca, a współczynnik kierunkowy  $C$  opisano równaniem:

$$C = \frac{\partial d}{\partial t} = 10^{-2} \cdot n_w^{0.144} \cdot D^{-2.06} \cdot \varphi^{-0.9} \quad (2)$$

## 2. Model

Zakładając  $D$  bliskie wartości 2 i  $\varphi = 1$ , a także stałą wysokość burty talerza  $L$  oraz jako zmienną, przyjmując bezwzględną wartość prędkości obrotowej talerza, równanie (2) można uprościć do postaci zaproponowanej w [15] dla procesu granulacji bębnowej:

$$C = S_1 \cdot n_w^a \cdot \frac{1}{D^2 \cdot \varphi} = S_2 \cdot n^a \cdot \frac{1}{D^2 \cdot \varphi \cdot \rho \cdot L} = S_2 \cdot n^a \cdot \frac{1}{m_s} \quad (3)$$

Jeżeli wartości początkowe czasu nawilżania  $t$  i wilgotności złoża  $w=0$  to:

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\Delta w}{\Delta t} = \frac{m_w}{t \cdot m_s} = \frac{Q \cdot t}{t \cdot m_s} = \frac{Q}{m_s} \Rightarrow \frac{1}{m_s} = \frac{dw}{dt} \cdot \frac{1}{Q} \quad (4)$$

Podstawiając do wzoru (3) i zakładając stałość natężenia przepływu dostarczanej cieczy  $Q$  mamy:

$$C = S_3 \cdot n^a \cdot \frac{dw}{dt} \quad (5)$$

Czyli po podstawieniu do zależności (1) otrzymujemy:

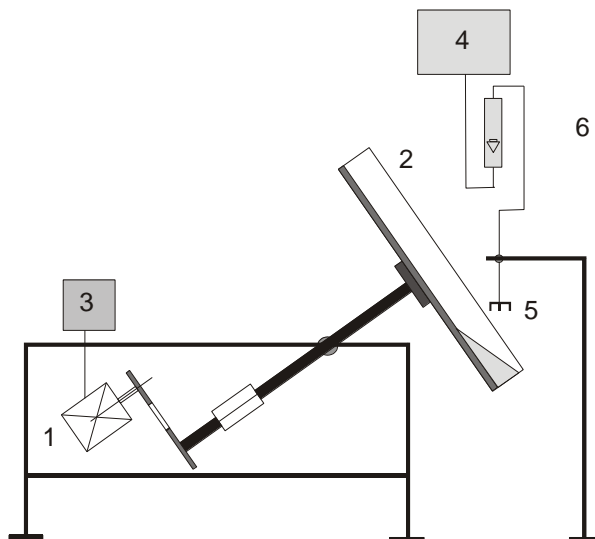
$$d = S_3 \cdot n^a \cdot \frac{dw}{dt} \cdot t + d_p \quad (6)$$

## 3. Cel pracy

Celem pracy jest potwierdzenie modelowych zależności między szybkością nawilżania złoża, a wielkością otrzymanego podczas granulacji talerzowej granulatu. Podjęto również próbę określenia wpływu szybkości nawilżania ( $dw/dt$ ) i prędkości obrotowej talerza na wielkość granulatu otrzymanego na etapie nawilżania granulowanego złoża. Model weryfikowano dla wybranego materiału ziarnistego jakim był bentonit odlewniczy.

#### 4. Aparatura

Do badań związanych z określaniem wartości wielkości zmieniających się w trakcie prowadzenia procesu granulacji wykorzystano stanowisko pomiarowe do badania procesu granulacji talerzowej. Badania przeprowadzono na stanowisku badawczym, którego schemat przedstawiono na Rys. 2. Motoreduktor (1) poprzez przekładnię pasową napędzał talerz granulatora (2). Stosując falownik (3) otrzymywano płynną zmianę prędkości obrotowej talerza, którą kontrolowano wykorzystując obrotomierz. Ciecz zwilżającą (woda) ze zbiornika (4) dostarczano kroplowo na przesypującą się w talerzu warstwę złoża ziarnistego (w dolnej części talerza) za pomocą zraszacza hydraulicznego (5), aż do przewilżenia złoża. Stałe natężenie dopływu cieczy ustalano każdorazowo za pomocą rotametu (6). Aby zapewnić stałe ciśnienie podawanej cieczy przez cały czas trwania próby utrzymywano stały poziom cieczy w zbiorniku (4). Zastosowanie ruchomej płyty nośnej (wchodzącej w skład podstawy 7), do której przymocowano łożyska wału granulatora, dało możliwość zmian kąta  $\alpha$  talerza.



Rys. 2. Schemat aparatury do badań granulacji talerzowej.

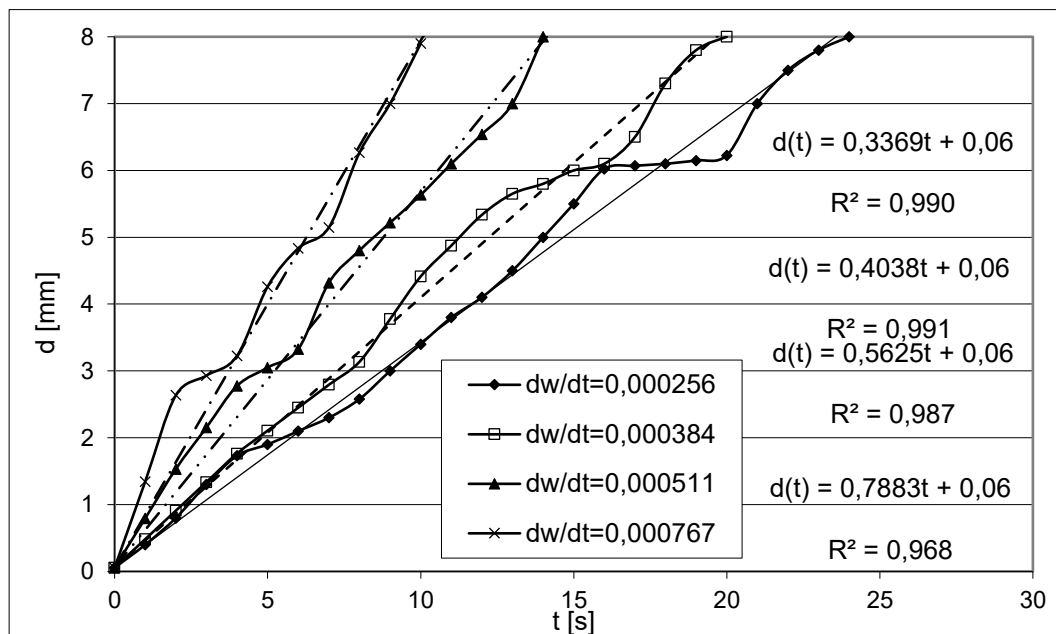
W trakcie badań przeprowadzono analizę granulometryczną każdej reprezentatywnie pobranej próbki, stosując do tego celu zestaw sit o rozmiarach oczek kolejno: 0,5, 1, 2, 4, 6,3, 8, 10, 12,5 mm. Uzyskane frakcje kolejno ważono wagą laboratoryjną, po czym próbkę zawracano. Otrzymane na tej podstawie udziały masowe kolejnych frakcji posłużyły do obliczenia średniej średnicy. Proces granulacji prowadzono w sposób okresowy, każdorazowo przy ustalonych parametrach procesowo-aparaturowych: stopniu wypełnienia talerza, prędkości obrotowej granulatora oraz średnicy aparatu. Badania przeprowadzono w granulatorach talerzowych o okresowym cyklu pracy różniących się średnicą talerza. Stosowano granulatory o średnicy bębna  $D=0,5, 0,7$  i  $1,0$  m i wysokości burty  $L=0,15$  m. Parametrami zmiennymi w czasie badań były:

- masa wypełnienia talerza surowcem  $m_s$ , w zakresie zmienności 500-5000g,
- prędkość obrotowa talerza  $n$ , w zakresie zmienności 10 –30 obr/min.

Przeprowadzono próby dla 15 różnych mas (wynikających z przyjętych stopni wypełnienia aparatu materiałem surowca i średnicą talerza), przy 21 różnych prędkościach obrotowych talerza. Jako materiału badawczego użyto bentonitu odlewniczego o ziarnach w zakresie 0-0,16 mm. Przyjęto, że średni rozmiar surowca przed granulacją wynosi 0,06 mm. W czasie badań złożo drobnoziarniste nawilżano przy stałym natężeniu cieczy  $Q=1$  g/s, aż do chwili przewilżenia materiału, co powodowało oblepienie się złoża na ścianie wewnętrznej granulatora, uniemożliwiając dalszy proces granulacji. Jako ciecz zwilżającą użyto wodę destylowaną, którą podawano na przesypujące się w aparacie złożo za pomocą zraszacza wymuszającego kropłowy wypływ cieczy oraz zapewniającego równomierne nawilżenie na całej długości bębna. W stałych odstępach czasu wynoszących 1 minutę pobierano próbki do analizy sitowej. Po dokonaniu analizy sitowej obliczano średni wymiar uzyskanych granulek  $d_{\text{śr}}$ .

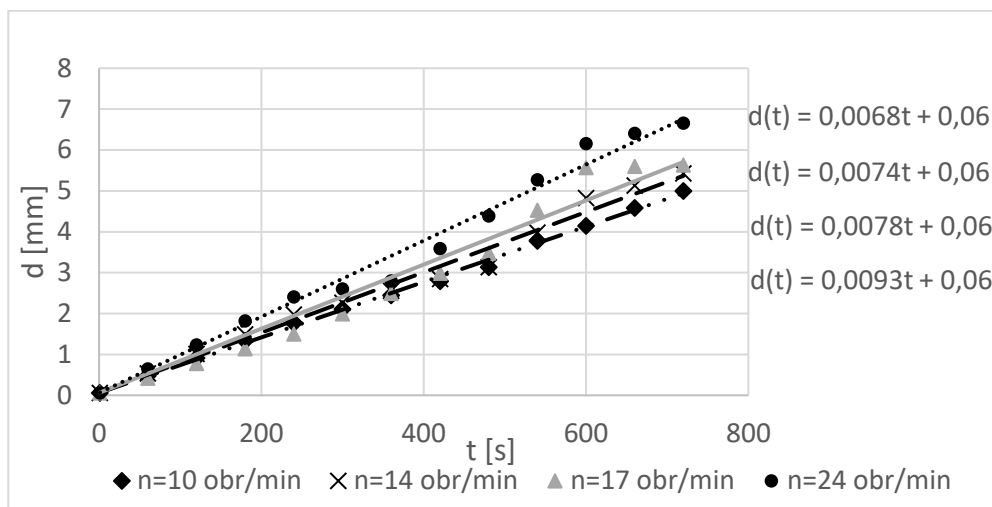
## 5. Wyniki

Uzyskane wyniki badań potwierdziły zaobserwowaną wcześniej dla granulacji bębnowej tendencję, że charakter zmian średniego wymiaru granulowanego złoża wraz z czasem nawilżania można przybliżyć funkcją liniową (wysokie współczynniki korelacji dla każdej przeprowadzonej próby granulacji bentonitu). Analiza przykładowych danych przedstawiona na rysunku 2 pozwala zauważyć, że proces prowadzony z większą szybkością nawilżania umożliwił szybsze zgranulowanie przetwarzanego materiału, co wiąże się zapewne z szybszym zarodkowaniem aglomeratów na skutek lokalnego przewilżenia złoża pod wpływem dostarczanej cieczy. Decydujący wpływ ma więc masa dostarczonej cieczy zwilżającej w stosunku do masy przetwarzanego złoża, zwłaszcza, że krople o rozmiarach ok. 5 mm zwilżają surowiec lokalnie.



**Rys. 2.** Przykładowe porównanie zmian średniego wymiaru granulatu  $d$  wraz ze zmianami czasu nawilżania dla różnych szybkości nawilżania złoża (średnica talerza  $D=500\text{mm}$ , stopień wypełnienia talerza  $\varphi=7\%$ ).

Analizując wyniki badań stwierdzono również wpływ prędkości obrotowej talerza na zmiany średniego wymiaru uzyskanego granulatu. Większa prędkość aparatu skutkuje tym, że granulacja postępuje szybciej, co wiązać należy z liczbą cykli, które zrealizuje przesypujące się w talerzu złożo. Potwierdzają to zależności graficzne przedstawione na Rys.3.



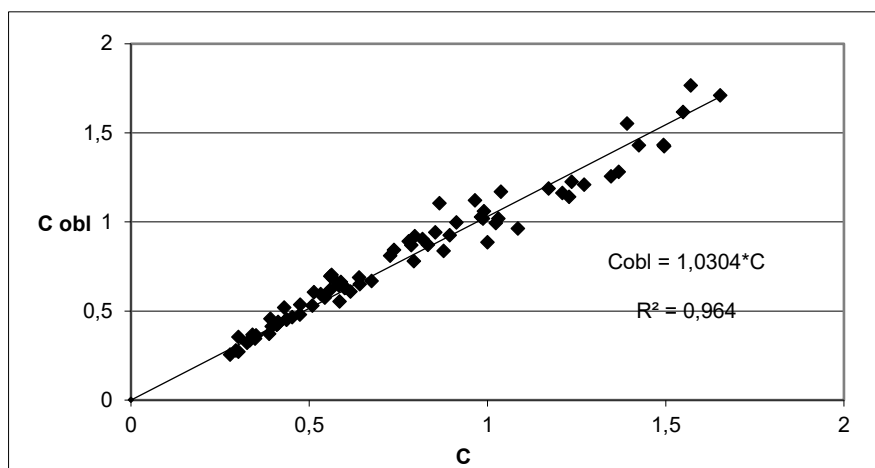
**Rys. 3.** Przykładowe porównanie zmian średniego wymiaru granulatu  $d$  wraz ze zmianami czasu nawilżania dla różnych prędkości obrotowych talerza (średnica talerza  $D=500\text{mm}$ , stopień wypełnienia talerza  $k=5\%$ )

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na uzależnienie szybkości granulacji, którą opisuje współczynnik kierunkowy  $C$  od szybkości nawilżania oraz prędkości obrotowej bębna. Zaproponowano równanie potęgowe postaci:

$$C = 10^3 \times \left(\frac{dw}{dt}\right)^{0,96} \times n^{0,18} \quad (7)$$

Na Rys. 4 porównano szybkości przyrostu średniego wymiaru uzyskiwanego na danym etapie procesu aglomerowanego złoża (współczynniki kierunkowe prostych) z wartościami tych współczynników uzyskanych z zaproponowanego równania potęgowego.





**Rys.4.** Porównanie wartości współczynników kierunkowych prostych C z wartościami  $C_{obl}$  uzyskanymi z zależności (7).

## 6. Wnioski

Przeprowadzono analizę wpływu szybkości nawilżania na właściwości uzyskanego na danym etapie czasowym granulowanego złoża. Wykazano, że sterując czasem nawilżania, prędkością obrotów bębna oraz intensywnością nawilżania można w zdecydowany sposób wpływać na właściwości uzyskanego produktu (granulowanego bentonitu). Wyniki uogólniono równaniem potęgowym.

## 7. Symbole

$\varphi$  - stopień wypełnienia bębna materiałem

$S_{1,2,3}$  - stałe

$d$  – średnia średnica aglomeratu

$d_p$  – średnica surowca (początkowa)

$n_w$  – względna częstość obrotowa (odniesiona do częstości krytycznej)

$n$  – częstość obrotowa

## Literatura

- [1] Kapur P.C., Fuerstenau D.W.: *Size distributions kinetic relationships in the nuclei region of wet pelletization*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 1966, 5.
- [2] Sastry i Fuerstenau Sastry K.V.S., Fuerstenau D.W.: *Laboratory studies on the bath balling kinetics of taconite concentrates*, IX Int. Miner. Proc. Congr. Praga 1970.
- [3] Sastry K.V.S., Fuerstenau D.W.: *Mechanisms of Agglomerate Growth in Green Pelletization*, Powd. Techn., 7, 1973, str. 97-105.
- [4] Kapur P.C., Fuerstenau D.W.: *A coalescence model for granulation*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Der., 8, 1, 1969, str. 56-62.
- [5] N. Ouchiyama, T. Tanaka: *Stochastic model for compaction of pellets in granulation*, Ind. Eng. Chem. Fundament., 19, 1980, str. 555-560.
- [6] Ouychijama N., Tanaka T.: *Mathematical model in the kinetics of granulation*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Der., 13, 1974, str. 383-389.
- [7] Capes C.E.: *Mechanism of pellet growth in wet pelletization*, Eng. Chem. Process Des. Der., 6, 1967, str. 390 – 392.
- [8] Antkowiak W., Heim A.: *Mathematical Model for Granulation Kinetics*, Chem. Eng. Sc., 43, 1988, str. 1447-1456.
- [9] Obraniak A., Orczykowska M., Olejnik T.: *The effects of viscoelastic properties of the wetting liquid on the kinetics of the disc granulation process*. Powd. Techn. 342, 2019, str. 328–334.
- [10] Obraniak, A., Ławińska K.: *Spectrophotometric analysis of disintegration mechanisms (abrasion and crushing) of agglomerates during the disc granulation of dolomite*, Gran. Matt. 20:7, 2018, str. 1-10.
- [11] Heim A., Gluba T., Obraniak A., Błaszczuk M., Gawot-Młynarczyk E.: *Wpływ napięcia powierzchniowego cieczy zwilżającej na jakość produktu granulacji bębnowej*, Przem. Chem., 87(2), 2008, str. 146-149.
- [12] Heim A., Gluba T., Obraniak A., Błaszczuk M., Gawot-Młynarczyk E.: *Wpływ wielkości kropli cieczy zwilżającej na właściwości produktu granulacji bębnowej*, Przemysł Chemiczny, 87(2), 2008, str. 150-153.
- [13] Heim A., Obraniak A., Gluba T.: *Wpływ szybkości nawilżania złoża na gęstość nasypową uzyskanego granulatu*, Przem. Chem., 87(2), 2008, str. 154-157.
- [14] Heim A., Gluba T., Obraniak A.: *The effect of process and equipment parameters on the drum granulation kinetics*, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 34, 2000, str. 67-76.
- [15] Obraniak A., Gluba T.: *Wpływ szybkości nawilżania na wielkość uzyskania granulatu*, Inż. Apar. Chem., 45 (37), 2006, str. 121-122.

## Design of constant velocity joint puller for passenger vehicles and light trucks

Projekt ściązacza przegubów o stałej prędkości do samochodów osobowych i dostawczych

Bogdan Derbiszewski<sup>1</sup>, Marek Wozniak<sup>2</sup>, Sergiusz Zakrzewski<sup>2</sup>, Gabriel Verdeaux<sup>3</sup>, Marek Matusiak<sup>3</sup>, Constantin Onescu<sup>4</sup>, Gustavo Ozuna<sup>5</sup>, Adam Rylski<sup>6</sup>, Andrzej Obraniak<sup>7\*</sup>, Krzysztof Siczek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>The President Stanislaw Wojciechowski Calisia University, <sup>2</sup>Department of Vehicles and Fundamentals of Machine Design, Lodz University of Technology, <sup>3</sup>Mechanical Department, Lodz University of Technology, <sup>4</sup>Department of Maintenance Department, University of Pitesti, <sup>5</sup>Industrial Engineering and Systems, University of Sonora, <sup>6</sup> Institute of Material Science and Engineering, Lodz University of Technology, <sup>7</sup>Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

---

### Abstract

Replacing components on an already assembled inertia shaft of a car transmission system can be tedious and detrimental to some components, so using a puller instead of a tool like a hammer can help you get the job done safely and faster. The aim of the study was to evaluate the performance of the designed fixed-speed puller, allowing easier access to the shaft. Based on the geometry of the existing puller, its model was made using the finite element method, and the resulting stress distribution during dynamic loading was investigated. Based on the determined stresses, the components of the puller have been redesigned so that they can safely transmit the stresses that arise while providing sufficient pressure to disconnect the selected elements of the inertia shaft.

### Abstrakt

Wymiana elementów na już zmontowanym wale bezwładności samochodowego układu przeniesienia napędu może być żmudna i szkodliwa dla niektórych elementów, dlatego użycie ściązacza zamiast narzędzia takiego, jak młotek może pomóc w bezpiecznym i szybszym wykonaniu pracy. Celem badań była ocena działania zaprojektowanego ściązacza o stałej prędkości, umożliwiającego łatwiejszy dostęp do wału. Na podstawie geometrii istniejącego ściązacza wykonano jego model metodą elementów skończonych i zbadano wynikowy rozkład naprężeń podczas obciążenia dynamicznego. W oparciu o wyznaczone naprężenia elementy ściązacza zostały zaprojektowane tak, aby mogły bezpiecznie przenosić powstające naprężenia przy jednoczesnym zapewnieniu docisku wystarczającego do rozłączenia wybranych elementów wałka bezwładnościowego.

*Keywords:* inertia hammer, constant velocity joint, driveshaft, puller, stress analysis.

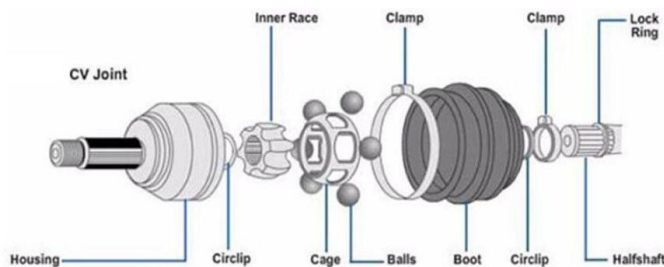
*Słowa kluczowe:* młot bezwładnościowy, przegub homokinetyczny, wał napędowy, ściągacz, analiza naprężeń

---

\* autor korespondencyjny: Andrzej Obraniak: andrzej.obraniak@p.lodz.pl ·

## 1. Introduction

Getting rid of bearings and other mechanical parts already secured on a shaft can be a tricky task, even when you know how to do it. For example, the driveshaft subassemblies such as Constant-velocity joints (so-called homokinetic or CV joints) are mechanisms tightly packed that are not easy to peer into it whenever it is necessary. Such joints allow a drive shaft to transmit power under a variable angle, at constant rotational speed, without a significant enhancement in friction or play. They are often applied in front-wheel drive vehicles and all-wheel drive vehicles [1,2]. Also, many rear-wheel drive cars, as well as trucks, comprise CV joints on both ends of the drive shafts (half shafts). Inner CV joints link the drive shafts to the transmission, while the outer CV joints link the drive shafts to the wheels [3]. Most vehicles use a combination of the two joint types including ball ones and tripod ones. The outer joints linking the driveshaft to the wheel, use ball joints. The inner joints linking the driveshaft to the transmission, usually use tripod ones [2]. They are pretty important joints containing multiple rolling elements arranged like a bearing as seen in Fig. 1.



**Fig. 1.** Exploded view of a CV joint [4].

The smooth operation of CV joints needs lubricating with grease in them. CV joints need to be protected against hazards such as dirt, oil, water, grime, and also against eventual grease leaks. Such protection is provided by the rubber boots

keeping debris out. The CV or axle boots made of rubber or plastic usually last a long time without failure. But sometimes due to being hit by debris or age the deterioration of rubber or plastic occur. That can initiate the grease to leak out of the joint and the moisture to get in [5]. Therefore, vehicle's CV boots should be checked periodically for tears or cracks. The failed boots should be replaced and the joints should be simultaneously re-packed with grease. But sometimes despite the lack of boot failure the CV joint can wear out causing an audible grindinga grinding, humming, or clicking noise and feel the vibrations [5].

To get rid of the CV joint from the shaft, it needs a firm hit to free all the components of the joint. A simple way to get it off is just using a hammer to dislocate it, but it is not the best way to do it since it may damage some other parts in the process. That is why it is important to have a specially sized puller for that kind of joint. In that manner, it is already possible to find several systems that were invented in an attempt to have a simple and safe system to pull out different kinds of objects instead of hammering them down. For example, it is fairly easy to find patents, some posted decades ago, showing different puller systems imagined for various purposes such as pulling out bearings [6], or other more general joint systems [7, 8]. In the case of the CV joint puller which is a subject of this paper, after analyzing different systems like a U tool shape [9] that uses a screwing principle to get the joint off or another one, pipe-like [10], that uses a pump principle to apply the force, it has been decided to base our design of the object on a system quite similar to the last one quoted but to better fit it for CV joints. Thus, the object designed is a system based on the pump principle. In order to use such a puller, it is first needed to place the head of the puller on the joint end and make sure it is locked in place. Then, it should be hit repeatedly the end part of the puller where you have a handle with the sliding mass that is free on the beam, to apply the force necessary to dissociate the joint from the shaft.

As the integrity of the puller plays also an important role, it is needed to be sure that the puller resists the shock of the repeated impact of the mass in initial period of utilization, when not all operational conditions are sufficiently recognized. Moreover, it must survive through an acceptable number of cycles without breaking or deteriorating itself too much in the process. While the object might survive the first few cycles it might become unusable or even break completely over the time, it is often said that “fatigue accounts for at least 90% of all service failure” since most systems are used for millions of cycles during their life. As the object is designed for the utilizing in the private services, its durability is predicted rather for the relatively small number of cycles, and the occurrence of a fatigue failure is rather hardly possible.

## **2. Calculation of force need to remove the cv joint**

Any hand tools, especially pullers have to be designed in accordance with the strength of materials rules concerning dynamic loading. To perform any strength calculations, the load that would be applied to the puller has to be determined. It can be assumed that the force, which would act on the puller, is equal to the force needed to disconnect the CV joint. It can be assumed that the force needed to dismantle a joint is equal to the force needed to break out the retaining ring which is locking the joint. Based on the dimensions of an exemplary driveshaft shown in Fig. 2, the model of the retaining ring groove was done.



**Fig. 2.** The designed CV joint puller in its working position.

Having those data, it was possible to determine the thrust load capacity of the ring, according to the retaining rings catalog [11], which states that '[...] the load-bearing capacity of the assembly depends only on the strength of the shaft and housing materials and is independent of the ring itself.' Coming from that statement the groove's load-bearing capacity was calculated from equation (1).

$$F_{Nr} = \frac{\sigma_y \cdot A_N}{1,2 \cdot f_s} \quad (1)$$

where:

$\sigma_y$  - Yield Strength,

$A_N$  - groove area,

$f_s$  - safety factor.

Groove area  $A_N$  can be calculated from equation (2):

$$A_N = 0,25 \cdot \pi \cdot (d_1^2 - d_2^2) \quad (2)$$

where:

$d_1$ - external diameter of the groove,

$d_2$  - internal diameter of the groove.

From equation (2) it was obtained that  $A_N=104,8$  [mm<sup>2</sup>]. According to the properties of the material for the puller chosen (chrome-plated steel)  $\sigma_y$  equals to 250 MPa. The required safety factor  $f_s$  was assumed to be equal to 1.5. The force needed to dismantle a joint was calculated from equation (1) and reached value of  $F_{Nr}=17466,7$  [N]. Except for circular section retaining rings, some of the car manufacturers implement Seeger rings for the purpose of locking the cv joint. Driveshaft puller has to be a universal tool for most of the car models maintenance, therefore it is necessary to check if the puller will be able to dismantle the kind of cv joint with Seeger ring. To do that, equation (3) from the Seeger ring catalog [12]

was used.

$$R_s = \frac{A \cdot D \cdot T \cdot S_s \cdot \pi}{S} \quad (3)$$

where:

A - shape factor of retaining rings,

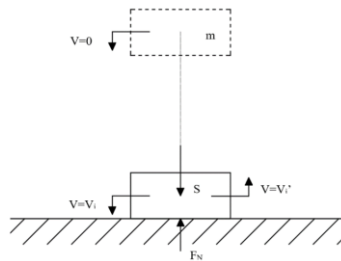
D - shaft diameter,

T - ring thickness,

S<sub>s</sub> - strength in shear of ring,

S - safety factor.

After substitution of all the factors in equation (3) based on the catalog [12] the force R<sub>s</sub> reached a value R<sub>s</sub>=12047.2 [N]. Having the force that puller should exert on the joint for two variants of the rings, the force that the real puller is able to generate has to be determined. The kinematic diagram of the puller work is presented in the Fig. 3, where:



**Fig. 3.** Mass m impact diagram.  $v_i$  – velocity before impact,  $v_i'$  – velocity after impact, m – mass of the hammer, S – impact force,  $F_N$  – thrust force.

The thrust load has to be considered as an impact force. Coefficient of restitution denoted ask was determined from equation (4).

$$k = \frac{V_i'}{V_i} \quad (4)$$



The impact of the force  $S$  can be obtained from equation (5).

$$S = \int_{t_1}^{t_2} F_N dt \quad (5)$$

Assuming that force  $F_N$  remains constant during the impact, equation (6) holds.

$$S = F_N \cdot (t_2 - t_1) \quad (6)$$

Assuming that impact time  $T$  can be expressed by equation (7):

$$T = (t_2 - t_1) \quad (7)$$

Equation (6) can be rearranged to the form (8).

$$S = F_N \cdot T \quad (8)$$

An increment of mass  $m$  momentum  $\Delta Q$  (due to the impact) is denoted as in equation (9):

$$\Delta Q = m \cdot (V_i - V_i') \quad (9)$$

Therefore, equation (10) holds.

$$S = m \cdot (V_i - V_i') \quad (10)$$

From equations (8) and (10), equation (11) is given:

$$F_N \cdot T = m \cdot (V_i - V_i') \quad (11)$$

Thus the force  $F_N$  is obtained from Equation (12).

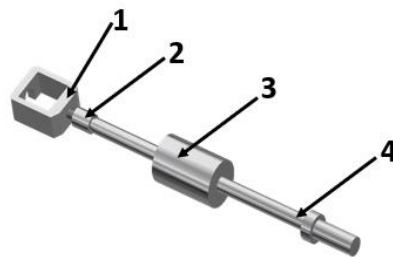
$$F_N = \frac{m \cdot V_i \cdot (k+1)}{T} \quad (12)$$

For the reference puller for this research mass  $m$  of the hammer equals to 5 kilograms. Due to that hammer is driven by the human arm the impact velocity  $v_i$  can be assumed to be equal to 20 m/s. Value of the restitution coefficient  $k$  (steel to steel) equals to 5/9. For the impact time  $T=0.01s$ , thrust force  $F_N$  equals to  $F_N=15555.6$  [N]. Then  $F_{Nr} > F_N > R_s$ . The forces needed to disconnect a joint are

different for different kinds of rings – one being greater than the force exerted by the puller and the second one weaker. However, the determination of the force  $F_N$  was based on a few assumptions and approximations. For example, the velocity of impact could be increased easily, due to that, the chosen value is not a maximal value for a human to move his arm. From that can be concluded that the force that puller of such a design will be enough to disassemble drive shaft.

### **3. CAD 3D project of the puller**

The 3D geometrical model of the puller was created using commercial software Autodesk Inventor, as seen in Fig. 4.



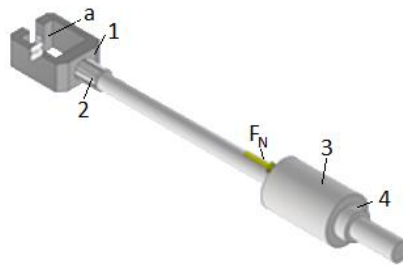
**Fig. 4.** The geometrical model of the designed puller.

This model comprises 4 distinctive parts including 1 - Adaptor, 2 - Reducer, 3 - Mass, 4 – Beam & Handle. To allow the performing of the analysis on stress distribution in such a model, the material has been first chosen. It was decided to take into account chrome-plated steel, due to such a steel provided necessary durability and hardness, a corrosive resistant surface, and a smooth surface easier to clean.

### **4. Stress analysis**

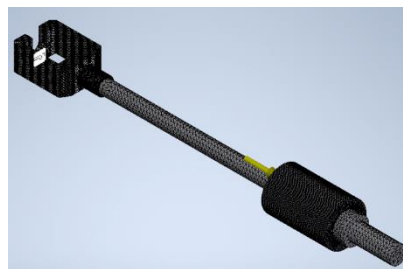
The set of the mentioned four parts was fixed on the surface chosen belonging

to the adaptor 1 (Fig. 4). The mass 3 was displaced to its bottom extreme position, where bottom front plane came into contact with the front plane of the fandle 4 (Fig. 5). In such position the opposite front plane of the mass 3 was loaded by the force  $F_N$  equal to that calculated from Equation (12).



**Fig. 5.** The boundary conditions for the model of the designed puller.

The finite element grid generated (Fig. 6) included tetrahedral ones with four nodes. Each node possessed three degrees of freedom in the form of displacements  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  along the corresponding axes X, Y, and Z of the Global Coordinate System chosen. The average size of the finite element corresponding to the 0.01 of the overall dimensions of the considered volumes along the X, Y, and Z axes.



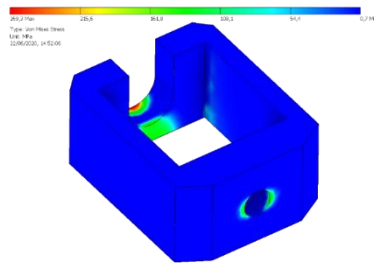
**Fig. 6.** Grid of the finite elements.

From this, the von Mises stress distribution was obtained. Then the Safety Factor, related to the Von Mises Stresses  $\sigma_{VM}$  and materials' Yield Strength  $\sigma_Y$  was calculated from Equation (13). Based on the values of such a factor, it could be

coarsely determined, if the part analyzed might be subjected to failure or not during its lifetime.

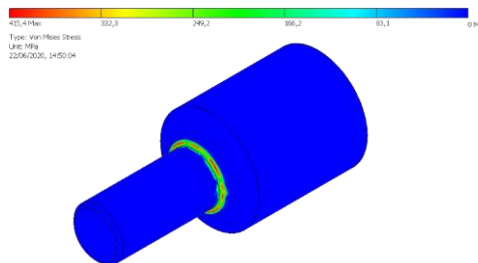
$$Safety\ factor = \frac{\sigma_Y}{\sigma_{VM}} \quad (13)$$

Assuming that Yield strength reaches value  $\sigma_Y=250$  MPa, it was obtained simultaneously the von Mises stresses and safety factors distributions for each object studied. Thanks to that, it was easy to check which part was subjected to the highest stress and needed to be redesigned. The von Mises stresses were presented in figure 7 for the Adaptor and in Figure 8 for the Reducer before their redesigning. The corresponding values of safety factor were presented in figure 9 for the adaptor, and in figure 10 for the reducer.



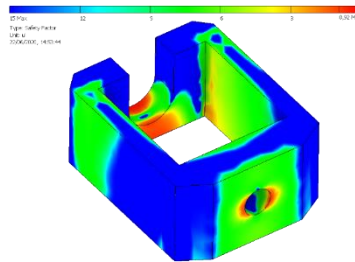
**Fig. 7.** Von Mises stresses for the Adaptor before redesigning.

Before redesigning of the adaptor the von Mises stresses obtained reached value of up to 270 MPa.



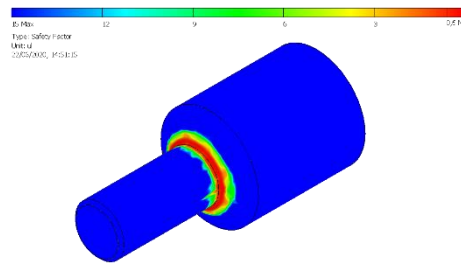
**Fig. 8.** Von Mises stresses for the reducer before redesigning.

Before redesigning of the reducer the von Mises stresses obtained reached value of up to 416 MPa.



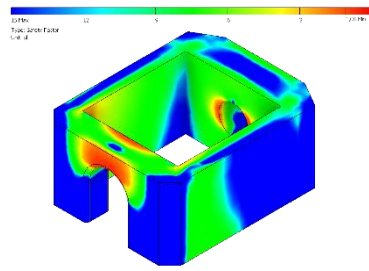
**Fig. 9.** Safety factor for the adaptor before redesigning.

The min. value of the safety factor for the adaptor before its redesigning was 0.92.



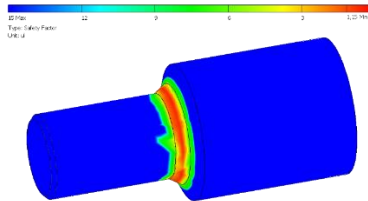
**Fig. 10.** Safety factor for the reducer before redesigning.

The minimum value of the safety factor for the reducer before its redesigning was equal to 0.6. It was obtained that, 2 parts are in need of redesign since they have a safety factor under 1 in some places. After redesigning of the adaptor and the reducer involving the introduction of additional chamfers the values of safety factor were shown in figure 11 for the adaptor and in figure 12 for the Reducer.



**Fig. 11.** Safety factor for the adaptor after redesigning.

The minimum value of the safety factor for the adaptor after its redesigning increased 1.08.



**Fig. 10.** Safety factor for the reducer after redesigning.

The minimum value of the safety factor for the reducer after its redesigning enhanced to 1.15. After redesigning the Safety factor values for both the adaptor and the reducer and thus the whole system have become acceptable.

## 5. Summary

The newly designed puller could be a very attractive alternative to some other existing products that aren't made especially for CV joints. In addition to the improved durability from the redesign and general ease of use of the object, the puller is a cost effective device possible to be produced in large quantities. Although it could be more durable than usual, and already available systems if one or more of its components are damaged it can be easy to replace them separately avoiding

throwing away the whole system since it can be dismantled and assembled together again.

## **References**

- [1] Tim's Quality Car Care. CV Shafts: What are they and how do they fail?, 2019. Available online: <https://www.timsquality.com/blog/cv-shafts--what-are-they-and-how-do-they-fail-> (accessed on 15 April 2022).
- [2] Radial Tire Service. 3 Things to Know About Automotive CV Joints, 2019. Available online: <https://www.radialtireservice.com/3-things-to-know-about-automotive-cv-joints> (accessed on 15 April 2022).
- [3] Auto Repair Directory. CV Joints: its function, faults and fixes, 2020. Available online: [https://www.autorepairdirectory.co.za/articles-detail.php?artical\\_id=42](https://www.autorepairdirectory.co.za/articles-detail.php?artical_id=42) (accessed on 15 April 2022).
- [4] CV joint 1182966823p. Available online: <https://www.globalsources.com/CV-joint/cv-joint-1182966823p.htm> (accessed on 15 April 2022).
- [5] Pickering's Auto Service. Some new boots (Suspension maintenance), 2020. Available online: <https://www.pickeringsauto.com/article/some-new-boots--suspension-maintenance-> (accessed on 15 April 2022).
- [6] Iverson, C., Puller device for bearings, US Patent US1516298A, 1924.
- [7] Mathews, G.R., Bearing puller, US Patent US2807080A, 1957.
- [8] James, G.W., Universal joint puller, US Patent US4463489A, 1984.
- [9] Auto Tools Direct, in Propshaft Separator Remover Splitter Tool Adjustable Universal CV Joint Puller. Available online: <https://www.autotoolsdirect.com/propshaft-separator-remover-splitter-tool-adjustable-universal-cv-joint-puller-921-p.asp>. (accessed on 15 April 2022).
- [10] Kinetiktools, in Front Wheel Axle Inner CV Joint Puller Remover Tool Open Rate : 63 Mm. Available online: <https://kinetikautotools.com/products/front-wheel-axle-inner-cv-joint-puller-remover-tool-open-rate-63-mm> (accessed on 15 April 2022).
- [11] Seeger-Orbis GmbH & Co. OHG, Seeger Rings Catalogue, Germany, 2007.
- [12] Calculations for Retaining Rings. Available online: <http://www.ochiai-if.net> (accessed on 15 April 2022).

## Badania nad zwiększeniem powierzchni filtracyjnej kompozytów włókninowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i ich łączeniem z różnymi komponentami obudowy

Research on increasing the filtration surface of nonwoven composites with different physico-chemical properties and their connection with various components of the housing

Beata Pąprowicz-Nędzka<sup>1</sup>, Ewelina Pąprowicz<sup>1</sup>, Jan Pąprowicz<sup>1</sup>, Dawid Polar<sup>1</sup>,  
Piotr Wojnar<sup>1</sup> Michalina Falkiewicz – Dulik<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Podkarpackie Centrum Produkcyjno-Wdrożeniowe „Eko-Karpaty” dr inż. Jan Pąprowicz

<sup>2</sup>Lukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny

---

### Abstrakt

W pracy przedstawiono wyniki badań wykonanych w ramach projektu RPPK.01.02.00-18-0028/17 pt.: „Opracowanie technologii wytwarzania wysokoskutekcyjnych kompozytów włókninowych filtropochłaniających do usuwania zanieczyszczeń z powietrza”. Zadanie obejmowało opracowanie układu plis dla włókninowych kompozytów filtracyjnych, ocenę poprawy skuteczności filtracji w odniesieniu do płaskich kompozytów filtropochłaniających, wykonanych z włóknin. Parametry łączenia plis z elementami obudów wyznaczono dla filtrów uzyskanych metodą klejenia i metodą promieniowania podczerwonego. Wyznaczono optymalne parametry łączenia plis z obudową z różnych materiałów. W celu uzyskania optymalnych filtrów przeprowadzono testy szczelności, wytrzymałości mechanicznej i filtracji.

### Abstract

The results of the research carried out as part of the project RPPK.01.02.00-18-0028/17 titled: “Development of technology for the production of highly-effective nonwoven absorbent composites for removing air pollutants” were presents in research work. The development of a design of the pleat system for non-woven filter composites, evaluation of the filtration efficiency improvement in relation to flat filter-absorbing composites, made of nonwovens were included the task. Parameters for joining pleats with housing elements were determined for the filters obtained by gluing and by the method of infrared radiation. The optimal parameters for connecting pleats with housing elements made of various materials were determined. Tightness, mechanical strength and filtration tests were carried out for optimal filters.

*Słowa kluczowe:* łączenie filtrów włókninowych, metoda klejenia, metoda podczerwieni

*Keywords:* connecting non-woven filters, adhesive method, infrared method

---

\* autor koresp.: Michalina Falkiewicz-Dulik, michalina.falkiewicz@lit.lukasiewicz.gov.pl



## **1. Wprowadzenie**

Filtry plisowane często stosowane są do odpylania gazów ze względu na większą powierzchnię filtracyjną w stosunku do filtrów workowych. W wielu przypadkach z uwagi na brak miejsca budowane są małogabarytowe filtry. Najbardziej popularne materiały filtracyjne wykorzystywane przy produkcji filtrów plisowanych to polipropylen, poliester, papier impregnowany, często poddawane obróbce specjalistycznej zapewniającej odpowiednie własności, tj. absorpcyjność, wodo – i olejoodporność oraz antyelektrostatyczność. Jako pierwszy stopień filtracji głównie w budynkach użyteczności publicznej (hotelach, bankach, urzędach), zakładach produkcyjnych, szpitalach itp. znajdują zastosowanie filtry kieszeniowe w ramie z tworzywa sztucznego. Medium filtra produkowane jest z materiałów filtracyjnych o progresywnie zbudowanej strukturze, także plisowane dla zwiększenia powierzchni filtracyjnej. Do kompletnego montażu filtrów kieszeniowych, filtrów kasetowych, filtrów cylindrycznych stosuje się profile i ramki z tworzywa sztucznego [1]. Poszukując polimerów na obudowy do nowo opracowywanych filtrów wzięto pod uwagę właściwości fizyko-mechaniczne tj. twardość, udarność, odporność na działanie promieniowania UV, odporność na działanie czynników chemicznych (kwasów, zasad, ługów, tłuszczu i soli oraz rozpuszczalników organicznych), właściwości termoizolacyjne, odporność cieplną w zakresie temperatur użytkowania filtrów aby tworzywa same nie odkształcały się przy zmianie temperatur. Przede wszystkim ważnym czynnikiem brany pod uwagę było bezpieczeństwo dla człowieka (brak toksyczności). Ze względu na swoje właściwości w naszych badaniach zostały wykorzystane trzy rodzaje tworzyw mających zastosowanie do wytwarzania obudów sprzętu i urządzeń, produkcji rur i pojemników do agresywnych chemikaliów. Są to: ABS– terpolimer akrylonitryl/butadien/styren, PP– polipropylen, PA– poliamid [2-7].

Przy opracowywaniu filtrów z medium filtropochłaniającym zastosowano nowoczesne technologie montażu filtru z obudową przy użyciu klejów ekologicznych i promieniowania podczerwonego. Zastosowanie w procesie montażu filtrów, nowej generacji klejów ekologicznych wyeliminuje zagrożenia wynikające z bezpośredniego oddziaływania toksycznych substancji na organizm ludzki na stanowisku pracy oraz poprawi parametry wytrzymałościowe spoiny klejowej. W trakcie realizacji prac prowadzone były badania nad zastosowaniem takiej technologii klejenia, która przyczyni się do ochrony zdrowia pracowników i ochrony środowiska naturalnego człowieka i jednocześnie zapewni odpowiednią wytrzymałość spoiny klejowej. Przewidziano zastosowanie nowych rodzajów klejów termotopliwych. Zaplanowane prace zmierzały do rozwiązania następujących zagadnień: doboru odpowiednich klejów, opracowania sposobu przygotowania materiałów do klejenia, a także metod aplikacji klejów [8-10]. Użycie do łączenia materiałów promienników podczerwieni emitujących promienie krótkofalowe IR-A lub średniofalowe IR-B, będące znakomitym nośnikiem energii cieplnej, umożliwi dogrzanie materiału i absorpcję ciepła wynikającą z wytrącania pierwotnej energii dzięki czemu dochodzi do kumulacji ciepła [11, 12].

## **2. Cel i zakres badań**

Celem projektu było opracowanie sposobów zwiększenia powierzchni filtracyjnej kompozytów włókninowych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i metod ich łączenia z różnymi komponentami. W niniejszym zadaniu zostały przeprowadzone badania nad:

- opracowaniem projektu układu plis dla włókninowych kompozytów filtropochłaniających (określenie wysokości i szerokości plis, gęstości plis, sposobu łączenia plis),

- uzyskaniem poprawy skuteczności filtracji w odniesieniu do włókninowych kompozytów filtropochłaniających płaskich,
- wyborem optymalnego rozwiązania układu plis w odniesieniu do zróżnicowanych właściwości fizyko-chemicznych kompozytów włókninowych,
- określeniem parametrów łączenia plis z elementami tworzywowymi obudów filtrów metodą klejenia przy użyciu kleju termotopliwego i metodą podczerwieni z zastosowaniem promienników podczerwieni,
- wyznaczeniem optymalnych parametrów łączenia plis z elementami obudów filtrów wykonanych z różnego rodzaju tworzyw o dużej wytrzymałości mechanicznej i ciśnieniowej,
- wykonanie badań szczelności, wytrzymałości mechanicznej i filtracji dla optymalnych filtrów łączonych metodą podczerwieni.

### **3. Przedmiot i metodyka badań**

Przedmiotem badań były włókniny poliestrowe (PES) i włókniny poliestrowe (PES) filtropochłaniające z węglem aktywnym i glinokrzemianami. Były to:

- A – włóknina poliestrowa (PES) płaska surowa,
- B – włóknina poliestrowa (PES) filtropochłaniająca.

Badania obejmowały także filtry cylindryczne z medium plisowanym, wykonanym z włókninowego kompozytu filtropochłaniającego.

#### **3.1. Badania nad opracowaniem projektu układu plis dla włókninowych kompozytów filtropochłaniających - określenie wysokości, szerokości i gęstości oraz sposobu łączenia plis**

Zaprojektowane układy plis dla włókninowych kompozytów filtropochłaniających były wykonane na urządzeniu zaopatrzone w system sterowania Siemens S7-1200, posiadającym moc 6,5 kW i zasilanie 400 V AC. Dla

włóknin filtropochłaniających przeznaczonych na filtry cylindryczne wykonano plisy o wymiarach: wysokość plisy 20 mm, szerokość plisy 108 mm. Zaplanowane układy plis dla filtrów cylindrycznych pozwoliły uzyskać znaczne zwiększenie powierzchni filtracyjnej kompozytów włókninowych. Uzyskano trzy typy filtrów cylindrycznych z medium plisowanym z włókniny filtropochłaniającej tj.:

- rozmiar filtra "50" – posiadający 50 plis na obwodzie filtra cylindrycznego zwiększył swoją powierzchnię filtracyjną do 0,216 m<sup>2</sup>,
- rozmiar filtra "100" – posiadający 100 plis na obwodzie filtra cylindrycznego zwiększył swoją powierzchnię filtracyjną do 0,432 m<sup>2</sup>,
- rozmiar filtra "150" – posiadający 150 plis na obwodzie filtra cylindrycznego zwiększył swoją powierzchnię filtracyjną do 0,648 m<sup>2</sup>.

### **3.2. Badania parametrów łączenia plis z elementami tworzywowymi obudów filtrów metodą klejenia oraz promiennikami podczerwieni.**

Badanie łączenia plis z elementami tworzywowymi obudów wykonano dwiema metodami:

- metodą promieniowania podczerwonego,
- metodą klejenia przy użyciu klejów.

#### **3.2.1. Metoda promieniowania podczerwonego**

W celu przeprowadzenia prób łączenia medium filtracyjnych w postaci plis wykonanych z włókniny filtropochłaniającej z elementami obudów tworzywowych użyto dwóch promienników elektrycznych podczerwieni:

- **Promiennik A** krótkofalowy (długość fal od 760 do 1400 nm), o mocy 1500W.

Promiennik podczerwieni produkcji Heraeus, wykonany ze szkła kwarcowego o następujących parametrach technicznych:

- krótkofalowy, dwururkowy,
- ze złotym reflektorem,
- moc 1500 Wat,
- zasilanie 230 Volt,
- długość grzejna  $L_b = 200$  mm,
- długość całkowita  $L_g = 300$  mm,
- średnica dwururki  $a \times b = 23 \times 11$  mm,
- długość strefy niegrzanej po stronie przewodów podłączeniowych  $L_{u1} = 75$  mm,
- długość strefy niegrzanej po stronie przeciwnej  $L_{u2} = 25$  mm,
- konstrukcja typu B – podłączenie jednostronne i oba kanały całkowicie grzejne w następujący sposób:
  - długość przewodów podłączeniowych  $L_i = 500$  mm,
  - pozycja pracy spirali grzejnej dozwolona w poziomie.

W próbach łączenia plis z elementami tworzywowymi obudów filtrów użyto **Promiennika A**-krótkofalowego, zamieszczonego na Rys. 1.



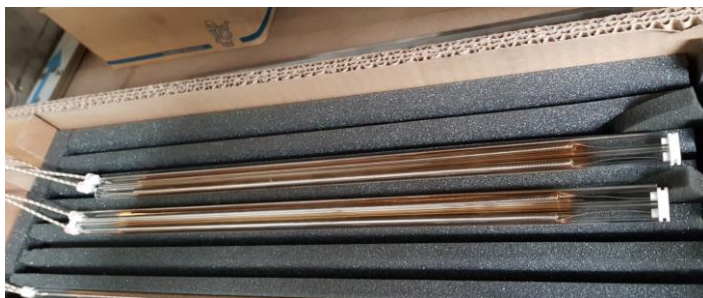
**Rys. 1.** Promiennik A krótkofalowy [13].

- **Promiennik B** średniofalowy (długość fali od 1400 do 3000 nm), o mocy 1500W

Promiennik podczerwieni produkcji Heraeus, wykonany ze szkła kwarcowego o następujących parametrach technicznych:

- średniofalowy, dwururkowy,
- ze złotym reflektorem,
- moc 1500 Wat,
- zasilanie 230 Volt,
- długość grzejna  $L_b = 300$  mm,
- długość całkowita  $L_g = 400$  mm,
- średnica dwururki  $a \times b = 18 \times 8$  mm,
- długość strefy niegrzanej po stronie przewodów podłączeniowych  $L_{u1} = 50$  mm,
- długość strefy niegrzanej po stronie przeciwnej  $L_{u2} = 50$  mm,
- konstrukcja typu B – podłączenie jednostronne i oba kanały całkowicie grzejne w następujący sposób:
  - długość przewodów podłączeniowych  $L_i = 500$  mm,
  - pozycja pracy spirali grzejnej dozwolona w poziomie.

**Promiennik B** średniofalowy, używany w próbach łączenia materiału filtracyjnego z włókniny filtropochłaniającej, plisowanej do zespolenia z obudowami z różnych tworzyw zamieszczono na Rys. 2.



Rys. 2. Promiennik B średniofalowy [13].

W przeprowadzonych próbach na obudowy wykorzystano 3 rodzaje tworzyw:

- poliamid (PA),
- polipropylen (PP),
- poli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren) (ABS).

Elementy tworzywowe wykonane zostały w postaci płaskich krążków (denek) o średnicy 100 mm z wyciętym centralnie otworem o średnicy 55 mm. Do powierzchni opisanych krążków łączone były media filtracyjne w postaci plis wykonanych z włókniny PES filtropochłaniającej. Próby wykonano z użyciem włókniny filtropochłaniającej o gramaturze 192,3 g/m<sup>2</sup>, plisowanej, łączonej na obwodzie denka o wymiarze 172,7 [mm], w trzech gęstościach plisowania: 50, 100, 150. Próbki do zgrzewania podczerwienią umieszczane były w trzech różnych odległościach od źródła promieni podczerwonych, były to odległości: 5,10,15 mm. Niewidzialne promieniowanie podczerwone emitowane było z promiennika na powierzchni sklejanych próbek w zmiennym czasie naświetlania, zmieniającym się co 5 s począwszy od 5 do 30 s dla każdego z trzech usytuowań próbek badawczych. Stosowana moc promiennika podczerwieni była ustawiana w zależności od gęstości plis:

- włóknina filtropochłaniająca 50 plis na obwodzie denka – moc 2 W,
- włóknina filtropochłaniająca 100 plis na obwodzie denka – moc 4 W,
- włóknina filtropochłaniająca 150 plis na obwodzie denka – moc 6 W.

### **3.2.2. Metoda klejenia przy użyciu klejów**

Równocześnie przeprowadzono próby łączenia medium filtracyjnych w postaci plis, wykonanych z włókniny filtropochłaniającej, z elementami obudów tworzywowych przy użyciu kleju termotopliwego o nazwie Pattex Hot Sticks, produkcji Henkel Polska Sp. z o.o. (Tab. 1).

**Tab. 1.** Dane techniczne kleju Pattex Hot Sticks (wg karty technicznej producenta).

<b>Skład</b>	<b>Gęstość [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Czas schnięcia otwartego [s]</b>	<b>Średnica wkładów [mm]</b>	<b>Temperatura pracy [°C]</b>	<b>Odporność termiczna [°C]</b>
klej topliwy na bazie octanu	około 0,98	około 90. (w zależności od temperatury i podłoża)	około 11	około +170- 200	max + 600

Zastosowany w próbach klej charakteryzuje się bezbarwną i elastyczną spoiną, która łączy powierzchnie w 2 minuty. Został skomponowany do klejenia drewna i materiałów drewnianych, papieru, kartonu, metalu i tworzyw sztucznych np.: ABS, twarde PCW.

### ***Sposób postępowania przy klejeniu:***

Powierzchnie klejone powinny być czyste, suche, całkowicie wolne od kurzu i wilgoci. Klejone powierzchnie zostały odfuszczone. Dla uzyskania lepszej przyczepności kleju powierzchnie klejone denek zostały zmatowione, mechanicznie moletowane dla uzyskania szorstkiej powierzchni w celu lepszego zespojenia z klejem. Klej był наносzony za pomocą pistoletu Pattex Hot Pistol. Najpierw wprowadzono wkład klejowy do kanału pistoletu, a następnie podłączono pistolet do sieci i nagrzewano przez 8-10 minut. Naciskając delikatnie język spustowy наносzono klej jednostronnie na sklejjane materiały. Podczas prób łączenia medium filtracyjnych z włókniny filtropochłaniającej w postaci plis, z elementami obudów tworzywowych наносzona była warstwa 3 mm kleju termotopliwego na powierzchnię denek tworzywa PA, PP, ABS. Po rozgrzaniu klej można наносić punktowo lub w formie paska. Części należy natychmiast połączyć i docisnąć krótko, lecz mocno. Po 2 minutach miejsce sklejenia jest twarde i obciążalne. Elementy klejone mogą być rozdzielone po ponownym ogrzaniu. Dla



wszystkich wykonanych prób sklejanie filtrów cylindrycznych uzyskano dobre sklejenie.

### **3.3. Wyznaczanie optymalnych parametrów łączenia plis z elementami obudów filtrów wykonanych z różnego rodzaju tworzywa o dużej wytrzymałości mechanicznej i ciśnieniowej**

Podczas badań wykonano próby łączenia dla 108 podstawek z medium filtracyjnym w postaci plis, uzyskując 54 próby filtrów cylindrycznych dla jednego rodzaju badanego tworzywa przy użyciu jednego promiennika podczerwieni. Media filtracyjne z włókniny filtropochłaniającej posiadały plisy o szerokości 20 mm i wysokości 110 mm. Zostały łączone w trzech wersjach gęstości plisowania: 50, 100, 150 plis na obwodzie podstawy. Podstawy w postaci płaskich krążków miały wymiar wzdłuż promienia 22 mm.

#### **3.3.1. Omówienie rezultatów prób łączenia filtrów cylindrycznych**

##### ***Próby łączenia medium filtracyjnego z PA***

- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 50 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PA obserwowano niską skuteczność sklejanie przy mocy 2 W promiennika A (krótkofalowego), niezależnie od czasu nagrzewania promieniami podczerwonymi i odległości źródła podczerwieni.
- Niską skuteczność podgrzewania i sklejanie medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 50 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PA obserwowano przy mocy 4 W promiennika A, niezależnie od czasu nagrzewania promieniami podczerwonymi i odległości źródła podczerwieni.

- Natomiast wysoki stopień spalania podczas procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 50 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PA obserwowano przy mocy 6 W promiennika A, niezależnie od czasu nagrzewania promieniami podczerwonymi i odległości źródła podczerwieni.
- Podczas prób łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 50, 100, 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PA z użyciem promiennika B (średniofalowego) dla wszystkich prób niezależnie od zastosowanych warunków (mocy promiennika, odległości próbki od źródła, czasu nagrzewania) obserwowano niską skuteczność podgrzewania.

### ***Próby łączenia medium filtracyjnego z PP***

- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 50 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PP zauważono, że tworzywo nie podgrzewa się i nie topi się przy mocy 2 W promiennika A (krótkofalowego), niezależnie od czasu nagrzewania promieniami podczerwonymi i odległości źródła podczerwieni. Wynik łączenia uznano za negatywny.
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 100 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PP zauważono, że detal nie podgrzewa się i nie topi się przy mocy 4 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 5-20 s nagrzewania promieniami podczerwonymi, niezależnie od odległości źródła podczerwieni. Wynik łączenia uznano za negatywny.
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 100 na obwodzie cylindrycznego filtru)

i denek wykonanych z PP zauważono, że tworzywo podgrzewa się, jednak zbyt słabo skleja się przy mocy 4 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 25-30 s nagrzewania promieniami podczerwonymi, a także w przypadku włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 5 s nagrzewania promieniami podczerwonymi, niezależnie od odległości źródła podczerwieni. W tych przypadkach wynik łączenia uznano za negatywny.

- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PP zauważono, że detal skleja się lecz połączenie miejscowe nie jest szczelne przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 10 s nagrzewania promieniami podczerwonymi.
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PP zauważono, że detal skleja się lecz denka są zdeformowane przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 15 s nagrzewania promieniami podczerwonymi.
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PP zauważono spalanie przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 20-30 s nagrzewania promieniami podczerwonymi, ze względu na wysoką temperaturę. W tych przypadkach wynik łączenia uznano za negatywny.
- Podczas prób łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 50, 100, 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z PP z użyciem promiennika B (średniofalowego) dla wszystkich prób niezależnie od zastosowanych

warunków (mocy promiennika, odległości próbki od źródła, czasu nagrzewania) obserwowano niską skuteczność podgrzewania.

### ***Próby łączenia medium filtracyjnego z ABS***

- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z ABS zauważono, że detal nie skleja się - zbyt niska temperatura przy mocy 2 W promiennika A (krótkofalowego), niezależnie od czasu nagrzewania promieniami podczerwonymi i odległości źródła podczerwieni. Wynik łączenia uznano za negatywny.
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z ABS zauważono, że detal nie skleja się - zbyt niska temperatura przy mocy 4 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 5, 10, 15, 20 i 30 s nagrzewania promieniami podczerwonymi oraz niezależnie od odległości źródła podczerwieni. Wynik łączenia uznano za negatywny z dwoma wyjątkami (korzystne połączenie w czasie 20 i 25 s w odległości 5 mm).
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z ABS uzyskano dobre połączenie przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 5, 10, 15, 20 s nagrzewania promieniami podczerwonymi oraz niezależnie od odległości źródła podczerwieni. Wynik uznano za pozytywny.
- W przypadku procesu łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i denek wykonanych z ABS zauważono że temperatura jest zbyt wysoka

przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego) w czasie 25, 30 s nagrzewania promieniami podczerwonymi, niezależnie od odległości źródła podczerwieni. Wynik łączenia uznano za negatywny.

- Podczas prób łączenia medium filtracyjnego (z włókniny filtropochłaniającej o gęstości plis 150 na obwodzie cylindrycznego filtru) i podstawek wykonanych z ABS z użyciem promiennika B (średniofalowego) dla wszystkich prób niezależnie od zastosowanych warunków (mocy promiennika, odległości próbki od źródła, czasu nagrzewania) obserwowano niską skuteczność podgrzewania.

Podsumowując, można wysnuć następujące wnioski z tej części badań:

1) Korzystne połączenia filtrów cylindrycznych uzyskano w próbach łączenia medium filtracyjnych z podstawami z tworzyw przy zastosowaniu Promiennika A (krótkofalowego) dla prób:

- medium filtracyjnego 150 łączonego z podstawą z ABS w czasie 5, 10, 15, 20 s nagrzewania promieniami podczerwonymi przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego), niezależnie od odległości źródła podczerwieni,
- medium filtracyjnego 150 łączonego z denkiem z ABS w czasie 20, 25 s nagrzewania w odległości 5 mm, przy mocy 4 W promiennika A (krótkofalowego),
- medium filtracyjnego 150 łączonego z denkiem z PP w czasie 10, 15 s nagrzewania promieniami podczerwonymi przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego), niezależnie od odległości źródła podczerwieni,
- medium filtracyjnego 150 łączonego z denkiem z PP w czasie 20 s nagrzewania w odległości 5 mm, przy mocy 6 W promiennika A (krótkofalowego),
- Filtry wykonane przy udziale promiennika podczerwieni A przedstawia Rys. 3.

- 2) W przypadku wykonanych prób łączenia filtrów cylindrycznych przy pomocy Promiennika B (średniofalowego) dla żadnej próby nie uzyskano pozytywnego połączenia media filtracyjnego z elementem obudowy z tworzywa.
- 3) Dobre połączenie klejowe medium plisowanego do podstaw filtrów cylindrycznych uzyskano z użyciem kleju Pattex Hot Sticks, nanosząc warstwę 3 mm na powierzchnię denek (Rys. 4).



**Rys. 3.** Filtry wykonane przy zastosowaniu Promiennika podczerwieni A (krótkofalowego) [13].



**Rys. 4.** Filtry wykonane przy zastosowaniu kleju termoplastycznego Pattex Hot Sticks [13].

#### 4. Wyniki badań laboratoryjnych i ich omówienie

##### 4.1. Badania i ocena poprawy skuteczności filtracji w odniesieniu do włókninowych kompozytów filtropochłaniających płaskich

W ramach pracy wykonano badania w zakresie przepuszczalności powietrza, skuteczności filtracji, przepływu nominalnego, straty ciśnienia przy założonym nominalnym natężeniu przepływu, wyznaczenia oporów przepływu dla włóknin filtropochłaniających. Badaniom poddano dwie włókniny:

- A – włóknina poliestrowa (PES) płaska surowa,
- B – włóknina poliestrowa (PES) filtropochłaniająca.

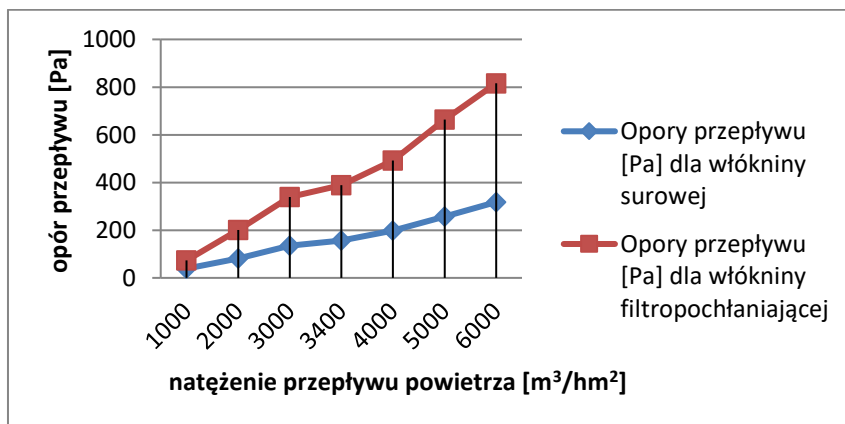
Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w Tab. 2-3 i na Rys. 5.

**Tab. 2.** Wyniki badań dla włóknin poliestrowych: surowej i filtropochłaniającej [13]

Material filtracyjny	Masa powierzchniowa [g/m <sup>2</sup> ]	Grubość [mm]	Przepuszczalność powietrza 200 Pa [m <sup>3</sup> /(hm <sup>2</sup> )]	Przepuszczalność powietrza 125 Pa [m <sup>3</sup> /(hm <sup>2</sup> )]	Skuteczność filtracji, metoda wagowa [%]	Przepływ nominalny [m <sup>3</sup> /(hm <sup>2</sup> )]	Strata ciśnienia przy założonym nominalnym natężeniu przepływu [Pa]
Włóknina poliestrowa surowa	144,4	0,47	3963	2802	76,7	3400	156
Włóknina poliestrowa filtropochłaniająca	192,3	0,66	1981	1401	88,0	3400	389

**Tab. 3.** Wyniki oporów przepływu w funkcji natężenia przepływu powietrza dla włóknin [13]

Material filtracyjny	Natężenie przepływu powietrza [m <sup>3</sup> /(h·m <sup>2</sup> )]	Opory przepływu [Pa]
Włóknina poliestrowa surowa	1000	39
	2000	82
	3000	135
	3400	156
	4000	198
	5000	257
	6000	318
Włóknina poliestrowa filtropochłaniająca	1000	73
	2000	201
	3000	339
	3400	389
	4000	492
	5000	664
	6000	816

**Rys. 5.** Porównanie oporów przepływu w funkcji natężenia przepływu powietrza dla włóknin [13].

W przypadku porównania właściwości filtracyjnych dla badanych włóknin wyraźnie obserwuje się wzrost wartości parametru oporu przepływu dla włókniny filtropochłaniającej.



#### 4.2. Wykonanie badań szczelności, wytrzymałości mechanicznej i filtracji dla optymalnych filtrów.

##### *Badanie szczelności*

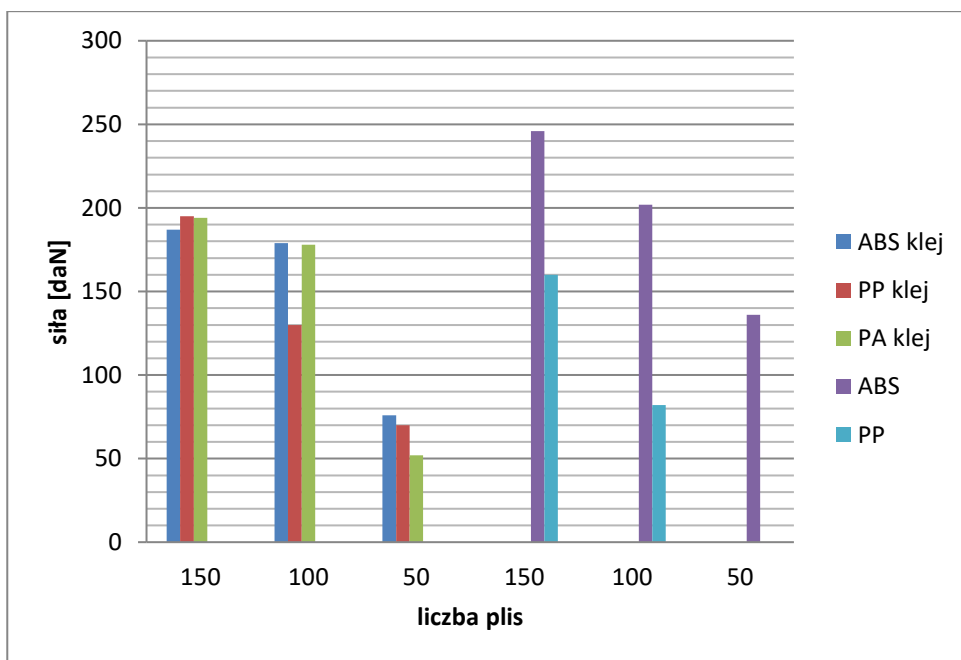
Badania szczelności wykonania filtrów, wytrzymałości mechanicznej połączeń podstaw z medium filtracyjnym plisowanym w trzech rozmiarach: 50, 100, 150 oraz wyznaczenie właściwości filtracyjnych dla uzyskanych próbných filtrów zmontowanych z użyciem kleju lub łączonych metodą podczerwieni przedstawiono w Tab. 4-5 i na Rys. 6-8.

**Tab. 4.** Wyniki badania siły [daN] odrywającej podstawy filtrów i rozszczelnienia filtrów cylindrycznych zmontowanych z użyciem kleju lub promieni podczerwonych [13].

Lp.	Rodzaj tworzywa sztucznego	Rodzaj medium filtracyjnego	Rodzaj spoiwa	Siła odrywająca podstawy filtra lub rozszczelniająca filtr [daN]
1.	ABS	150	Klej	187
2.		100	termotopliwy	179
3.		50		76
4.	PP	150	Klej	195
5.		100	termotopliwy	130
6.		50		70
7.	PA	150	Klej	194
8.		100	termotopliwy	178
9.		50		52
10.	ABS	150	Promiennik	246
11.		100	podczerwieni A	202
12.		50	(krótkofalowy)	136
13.	PP	150	Promiennik	160
14.		100	podczerwieni A	82
15.		50	(krótkofalowy)	x
16.	PA	150	Promiennik	x
17.		100	podczerwieni A	x
18.		50	(krótkofalowy)	x

x – podstawy filtra nie skleily się (pozostają nieszczelne)

Podczas badania szczelności filtrów cylindrycznych z medium plisowanym z włóknin PES, które były łączone z podstawami z tworzywa przy pomocy kleju, stwierdzono dobrą szczelność dla wszystkich filtrów niezależnie od rozmiaru filtra i użytego tworzywa (ABS, PP, PA) na podstawy. W przypadku łączenia podstaw z plisowanym medium włókninowym przy użyciu promieniowania podczerwonego (ciepłego) obserwowano dobrą szczelność dla podstaw wykonanych z tworzywa ABS dla wszystkich badanych rozmiarów filtrów. Natomiast w przypadku łączenia podstaw z PP obserwowano dobrą szczelność dla filtrów o rozmiarach 150 i 100 oraz brak szczelności filtra o rozmiarze 50. W przypadku podstaw wykonanych z tworzywa PA żadne z nich nie skleiły się, filtry pozostały nieszczelne.

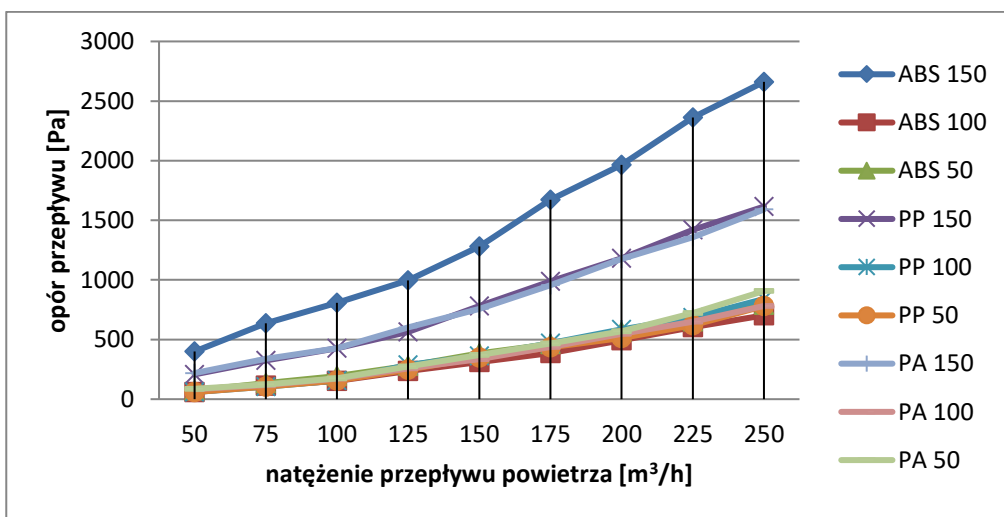


**Rys. 6.** Siła odrywająca podstawy filtrów: 150, 100, 50 zmontowanych za pomocą kleju lub podczerwieni [13].

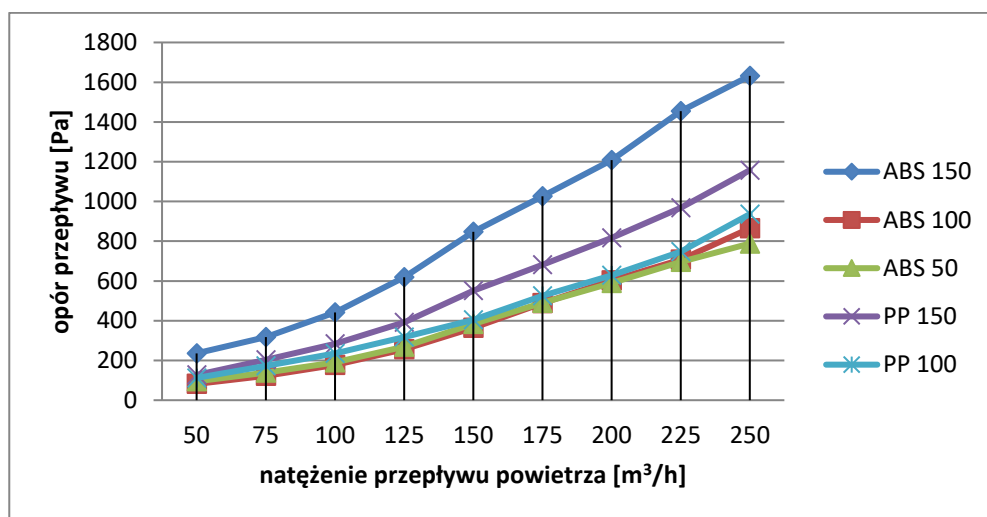
**Tab. 5.** Wyniki badań oporów przepływu dla filtrów plisowanych cylindrycznych [13]

Lp.	Rodzaj tworzywa sztucznego	Rodzaj medium filtracyjnego	Rodzaj spoiwa	Opory przepływu przy natężeniach powietrza w m <sup>3</sup> /h [Pa]								
				50	75	100	125	150	175	200	225	250
1.	ABS	150	Klej termotopliwy	400	637	807	996	128	167	196	236	266
								0	2	4	3	1
2.			100		60	113	154	236	312	386	494	604
3.		50		73	135	193	280	383	462	564	653	792
4.	PP	150	Klej termotopliwy	208	324	426	564	781	988	118	141	161
										0	9	5
5.			100		86	144	198	287	362	470	585	685
6.		50		60	105	157	248	350	436	514	619	781
7.	PA	150	Klej termotopliwy	219	339	427	602	757	955	117	135	159
										6	7	1
8.			100		83	118	172	258	336	438	547	649
9.		50		87	124	175	275	370	468	570	721	907
10.	ABS	150	Promiennik podczerwieni A	236	318	442	619	847	102	120	145	163
										6	8	5
11.			100		82	122	177	257	364	488	603	707
12.		50		95	139	190	269	384	490	590	696	788
13.	PP	150	Promiennik podczerwieni A	127	203	283	391	551	681	817	968	115
												7
14.			100		112	172	235	318	404	525	628	747
15.		50		x	x	x	x	x	x	x	x	x
16.	PA	150	Promiennik podczerwieni A	x	x	x	x	x	x	x	x	x
17.			100		x	x	x	x	x	x	x	x
18.		50		x	x	x	x	x	x	x	x	x

x – podstawy filtra nie skleły się (pozostają nieszczelne)



Rys. 7. Opory przepływu [Pa] dla filtrów cylindrycznych zmontowanych z użyciem kleju [13].



Rys. 8. Opory przepływu [Pa] dla filtrów cylindrycznych zmontowanych z użyciem podczerwieni [13].

### Wytrzymałość mechaniczna połączenia filtrów

Na podstawie uzyskanych wyników z badania siły odrywającej podstawy (wykonane z ABS, PP, PA) filtrów cylindrycznych od medium filtracyjnego (wykonanego z plisowanej włókniny poliestrowej nawęglanej), stwierdzono bardzo

dobrą wytrzymałość połączeń klejowych dla filtrów o rozmiarze 150, 100 tj.:

- wartość siły kształtowała się na poziomie 187-195 daN dla filtrów o rozmiarze 150,
- wartość siły kształtowała się na poziomie 130-179 daN dla filtrów o rozmiarze 100.

Także wystarczającą wytrzymałość mechaniczną dla filtrów o rozmiarze 50, dla których siła odrywająca podstawy kształtowała się na poziomie 52-76 daN.

W przypadku łączenia podstaw filtrów z użyciem podczerwieni uzyskano bardzo dobrą wytrzymałość połączeń plis włókniny nawęglanej z tworzywowymi podstawami ABS dla każdego rozmiaru filtra. Dla filtrów z podstawą z ABS łączonych podczerwienią w porównaniu do odpowiednich filtrów łączonych klejem uzyskano wyższy poziom parametru siły odrywającej podstawy filtra tj.: dla rozmiaru 150: 246 daN, rozmiaru 100: 202 daN, rozmiaru 50: 136 daN. W przypadku łączenia filtrów z podstawami z PP bardzo dobrą wytrzymałość połączeń uzyskano dla rozmiaru filtra 150: 160 daN i wystarczającą dla rozmiaru filtra 100: 82 daN. Podstawy filtrów z PA przy udziale podczerwieni nie uległy sklejeniu, a także nie uzyskano połączenia filtra 50 z podstawą z PP.

### ***Właściwości filtracyjne optymalnych filtrów***

Badania oporów przepływu filtrów w Pa, wykonane w zależności od natężenia przepływu powietrza mierzonego w m<sup>3</sup>/h dla filtrów cylindrycznych z medium plisowanym z włókniny nawęglanej o rozmiarach 50, 100, 150 wykazały, że:

- Parametry oporów przepływu filtrów wzrastają wraz ze wzrostem natężenia przepływu powietrza, ta zależność jest obserwowana dla wszystkich rozmiarów filtrów.
- Tempo wzrostu oporów przepływu filtrów z medium plisowanym zależy od wielkości filtra - liczby plis na obwodzie podstawy filtra cylindrycznego.

- Opory przepływu w Pa będące funkcją natężenia przepływu powietrza w m<sup>3</sup>/h najszybciej wzrastają dla filtra o rozmiarze 150.
- Wartości oporów przepływu w Pa jako funkcja natężenia przepływu powietrza m<sup>3</sup>/h dla filtrów cylindrycznych z medium plisowanym o rozmiarach 50,100 kształtują się na poziomie porównywalnym (brak znaczących różnic).
- Najkorzystniejsze wartości oporów przepływu wykazały filtry posiadające 150 plis na obwodzie podstaw z ABS, które w badaniach siły odrywania podstawy wykazały najwyższą wytrzymałość połączeń klejowych podstaw z medium filtracyjnym.

## **5. Wnioski**

1. Przeprowadzone badania wykazały, że właściwości filtracyjne filtrów zależą od rozmiaru medium filtracyjnego, szczelności i wytrzymałości mechanicznej połączeń elementów filtra.
2. Optymalnym rozwiązaniem w odniesieniu do zróżnicowanych właściwości fizyko-chemicznych kompozytów włókninowych są układy plis, rozmiar medium filtracyjnego jest proporcjonalny do ilości plis.
3. Podstawy z tworzyw: ABS, PP, PA do filtrów cylindrycznych można łączyć z medium filtracyjnym z plisowanej włókniny PES, za pomocą klejów termotopliwych, otrzymując dobre wytrzymałości połączenia (dobre połączenie uzyskano z użyciem kleju Pattex Hot Sticks, nanosząc warstwę 3 mm na powierzchnię podstaw).
4. Podstawy wykonane z tworzywa ABS można łączyć z medium filtracyjnym z plisowanej włókniny PES za pomocą podczerwieni, uzyskując połączenia o dobrej wytrzymałości (przy zastosowaniu Promiennika A (krótkofalowego) w czasie 5, 10, 15, 20s nagrzewania promieniami

podczerwonymi przy mocy 6 W, niezależnie od odległości: 5, 10, 15 mm źródła podczerwieni).

Praca prezentuje wyniki projektu RPPK.01.02.00-18-0028/17 realizowanego w latach 2017-2020. Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podkarpackiego na lata 2014-2020, oś priorytetowa: I Konkurencyjna i innowacyjna gospodarka, Działanie: 1.2 Badania przemysłowe, prace rozwojowe oraz ich wdrożenia, Typ projektu: Prace B+R.

## Literatura

- [1] Hutten I.M.: *Handbook of nonwoven filter media*, Elsevier Science, Oxford, UK, 2007
- [2] PN-EN ISO 1043-1:2004 Tworzywa Sztuczne. Symbole i skróty nazw. Polimery podstawowe i ich cechy charakterystyczne.
- [3] Szlezyingier W., Brzozowski Z. K.: *Tworzywa sztuczne.*, Tom 1, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów, 2016.
- [4] Puszyński A., Pilichowski J.: *Technologia Tworzyw Sztucznych.*, Wydawnictwo WNT, Warszawa, 2003.
- [5] <http://plastpro.pl/oferta/tworzywo-abs>, 21.06.2022.
- [6] <http://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/polipropylen>, 21.06.2022.
- [7] <http://www.plastem.pl/oferta/tworzywa-sztuczne/poliamid-pa/>, 21.06.2022.
- [8] Pasek S., Gąsiorowski K. P.: *Kleje obuwnicze. Wybrane zagadnienia z ochrony zdrowia, bezpieczeństwa i środowiska naturalnego.*, Informator wzorniczo materiałowy "Obuwie i wyroby skórzane" Nr 17 (2002-2003), CLPO, Kraków, 2002.
- [9] Pasek S., Gąsiorowski K. P.: *Nowej generacji kleje obuwnicze i metody ich aplikacji.*, Informator wzorniczo materiałowy "Obuwie i wyroby skórzane" Nr 20 (2004r.), CLPO, Kraków, 2004.
- [10] Pasek S., Gąsiorowski K. P.: *Nowości w klejach dla przemysłu obuwniczego.*, Informator wzorniczo materiałowy " Obuwie i wyroby skórzane" Nr 21 (2004-2005), CLPO, Kraków, 2004.

- [11] Józwicki R., Wawrzyniuk L.: *Technika podczerwieni.*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2013.
- [12] Kowalczyk M.: *Gazowe i elektryczne promienniki podczerwieni: komfort, oszczędność, ekologia.* Wydawnictwo SOLAREN BIS, Gdańsk, 2004.
- [13] Pąprowicz J. i inni. Projekt badawczy RPPK.01.02.00-18-0028/17 pt.: *Opracowanie technologii wytwarzania wysokoskutecznych kompozytów włókninowych filtropochłaniających do usuwania zanieczyszczeń z powietrza*, Eko-Karpaty, Tarnowiec, 2020.



## Preliminary data on foot parameters of Polish boys aged 1-11

Wstępne dane dotyczące parametrów stóp chłopców z Polski w wieku 1-11 lat

Katarzyna Piotrowska<sup>1\*</sup>, Robert Gajewski<sup>1</sup>, Małgorzata Janocha<sup>1</sup>, Joanna Kwiecień<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Lukasiewicz – Lodz Institute of Technology*

---

### Abstrakt

Wymiary stóp dzieci zależą od płci i wieku. Jednak, ze względu na trend sekularny, a także zmiany demograficzne, wymiary stóp mogą ulec zmianie. W latach 2007-13 IPS przeprowadził pomiary antropometryczne w galeriach handlowych, w miastach Polski. Projekt Akademia Zdrowej Stopy został zrealizowany dzięki inicjatywie firmy BARTEK i jej wsparciu finansowemu. Przebadano 4996 chłopców w wieku 1-11 lat. Zmierzono 7 parametrów mających decydujący wpływ na wymiary kopyt i obuwia. Równolegle wykonano plantogramy, w których wyznaczono kąt Clarke'a oraz kąty alfa, beta i gamma służące jako wskaźniki kształtu stopy.

### Abstract

It is an obvious fact, that dimensions of children's feet depend on gender and age. However, due to the secular trend, as well as demographical changes the dimensional parameters of the feet may change. In years 2007-13 IPS carried out anthropometric measurements in malls in cities of Poland. The project called The healthy Foot Academy was realized thanks to the initiative of BARTEK company and its financial support. 4996 boys aged 1-11 were examined. 7 parameters, having a decisive impact on the dimensions of lasts and footwear, were measured. Simultaneously there were made plantograms, in which the Clarke's angle were determined, as well as  $\alpha, \beta, \gamma$  angles used as indicators of the foot shape.

*Słowa kluczowe:* pomiary antropometryczne, stopa, chłopcy, wymiary stóp

*Keywords:* anthropometric measurements, foot, boys, foot dimension

---

\* autor koresp.: Katarzyna Piotrowska: [katarzyna.piotrowska@lit.lukasiewicz.gov.pl](mailto:katarzyna.piotrowska@lit.lukasiewicz.gov.pl)

DOI: 10.57636/67.2022.1.5

## **1. Introduction**

Children's feet are vulnerable to deformities because of their delicate structure [1]. Not only skin is open to injuries caused by uncomfortable footwear but also foot skeleton can be damaged by improper dimensions of footwear [2,3,4]. Moreover, improper shoes via static and dynamic interactions can affect other parts of human body like knees, hips, spine.

The most important step in footwear designing - especially in children shoes - is to create a proper solid of last with right dimensions. Information about correct dimensions of footwear design is obtained by anthropometric measurements. In children, these kind of measurements should be repeated periodically ever 10 years. Unfortunately, recent data of children feet from anthropometric studies comes from 1985 (representative cohort of children age 1-15 years old). Therefore, initiative of BARTEK company has got a greater value – organizing the Healthy Foot Academy (known as AZS BARTEK) give the chance to provide data from anthropometric measurements and orthopaedic examination. Measurement were carried out in years 2007-2013.

## **2.Introduction**

### **2.1.Materials**

The research was carried out in malls in specially organized mini-office located in big malls in major cities of Poland (Fig. 1). An imprint of the foot was made using a podograph. The next step was to perform anthropometric measurements directly on the child's foot. Children were standing astride and their feet were evenly loaded. Clarke's as well as alpha, beta, gamma angles were determined on the prints.



**Fig. 1.** Mini-office, where the research was carried out with logo of Healthy Foot Academy known as AZS BARTEK (Polish: Akademia Zdrowej Stopy Bartek).

The results were statistically analysed, taking into account the age criterion and the size of the foot. As it is shown in Tab. 1, 4996 boys aged 1-11 were examined.

Attribution to the age group was made according to the following rule:

The age was an average value of children's ages in the given group eg. Age group 3 included children which were no younger than 2 years, 6 months, 1 day and no older than 3 years and 6 months.

**Tab. 1.** The number of children in respective age groups

Age	N
1	689
2	1035
3	836
4	691
5	548
6	370
7	330
8	209
9	145
10	93
11	50
Total:	4996

## **2.2 Method**

The following parameters, having a decisive impact on the dimensions of lasts and footwear, were measured using an anthropometrical calliper, a tape measure and an altimeter [5,6,7,8]. Parameters were measured on the right foot.

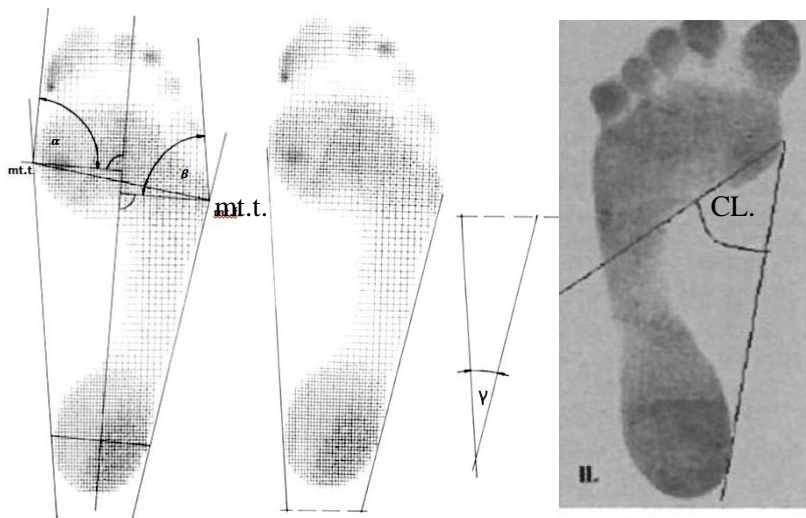
- Foot length - determines a shoe size
- Forefoot width – determines the width dimensions of the last and additionally it is one of the parameters of “the last’s width” as well as ball girth
- Ball girth – determines the forepart circumference of the last
- The first metatarsal head height – determines the last forepart height
- Toe height(the first toe height) – determines the last forepart height
- Height of the lateral ankle – are useful to control the quarter’s height in shoes and ankle boots
- Height of the medial ankle - are useful to control the quarter’s height in shoes and ankle boots



**Fig. 2.** Basic foot measurements.

Simultaneously there were also made plantograms, in which the Clarke’s angles were determined, as well as alpha, beta and gamma angles used as indicators of the foot shape.

The  $\alpha$  angle is the angle between the tangent line to the medial edge of the big toe mark and the line perpendicular to the longitudinal axis of the foot, drawn from points mt.t. The angle  $\beta$ , on the other hand, is between the tangent line to the lateral edge of the trace of the fifth toe and the line perpendicular to the longitudinal axis of the foot, drawn from points mt.f. The longitudinal axis of the foot runs through the center of the heel and the center of the forefoot. The  $\gamma$  angle, called the heel angle, is defined by two lines tangent to the outer and inner edges of the footprint. These tangents, intersecting outside the print, create the angle  $\gamma$  [9,10,11]. The last angle – Clarke’s angle (CL) is determined between a line tangential to the medial edge of the footprint and line connecting the point of biggest cavity of the longitudinal arch and point tangential to the medial edge of the forefoot [6,12,13,14,15,16]. Fig. 3 shows the method of determining the alpha, beta, gamma and Clarke’s angles.



**Fig. 3.** The method of determining the alpha, beta, gamma and Clarke’s angles [9].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Age groups

Tab. 2 shows the results of measurement basic parameters: foot length, forefoot width, ball girth, The first metatarsal head height, height at the tip of the big toe, height of the lateral ankle and height of the medial ankle. The analysis was carried out in age group. For each parameter there were calculated average values and range, determined by minimum and maximum value.

**Tab. 2.** Foot length, ball girth and forefoot width in boys, age 1-11.

Age	Foot length				Ball girth				Forefoot width			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	125,4	99	152	8,79	136,8	113	158	9,52	53,1	42	64	4,60
2	143,1	106	169	8,84	147,9	120	180	9,92	58,0	45	70	4,27
3	156,1	126	192	9,11	154,7	124	188	10,39	61,7	49	78	4,43
4	165,7	134	200	9,47	161,4	125	200	10,65	64,5	50	82	4,70
5	174,4	138	207	9,45	169,0	138	213	11,32	67,3	51	86	4,80
6	185,1	140	218	11,19	176,9	140	215	12,23	71,0	56	92	5,70
7	195,8	149	226	11,73	186,4	145	220	12,88	74,8	56	97	5,45
8	204,6	155	242	12,44	193,2	166	227	12,24	77,6	61	97	5,44
9	212,1	165	248	14,31	201,8	166	241	14,01	80,7	65	98	6,40
10	219,9	183	255	12,58	207,5	172	247	14,08	83,1	68	99	6,00
11	233,3	202	265	12,80	217,8	195	251	13,29	87,4	77	103	5,00

Data collected in table 1 show that in younger boys, the annual increase in foot length is about 18mm between 1 and 2 years old. Later the annual increases are smaller, but between 10 and 11 years old it increase till 13,4mm. It can be caused by puberty (known as puberty spike). In girls greater annual increases are earlier because of earlier puberty spike. The same dynamics of changes is observed in case

of ball girth and forefoot width. It means, that foot grow faster in first years of life. Also the puberty period is preceded by a number of changes in the somatics of the body, including an increase in the size of the foot.

The next parameters are also important for correct shoe fitting – heights of the ankles are necessary for designing proper quarter’s height in shoes and ankle boots. The last one – height at the place of ball and the tip of the big toe (toe height) determine the height of the last forepart.

**Tab. 3.** Height parameters of the foot in boys, age 1-11.

Age	Height of the lateral ankle				Height of the medial ankle			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	35,5	25	56	4,83	39,5	29	53	4,78
2	40,1	27	90	5,03	44,3	28	58	4,82
3	43,0	30	60	4,86	47,3	30	65	4,95
4	46,1	32	64	4,85	51,3	35	66	5,38
5	48,5	32	67	5,52	53,8	35	70	6,17
6	51,7	36	70	5,76	57,7	35	77	6,34
7	54,6	40	72	6,45	60,5	40	80	6,92
8	56,9	43	75	6,54	63,8	43	82	6,29
9	59,5	38	84	6,84	66,0	47	84	6,43
10	60,7	46	78	7,02	67,9	54	86	6,21
11	66,5	50	83	7,44	71,7	54	87	7,70
Age	The first metatarsal head height				Toe height			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	21,4	16	30	2,30	11,3	7	16	1,50
2	22,4	14	34	2,25	12,1	6	18	1,71
3	23,3	18	37	2,16	12,6	8	21	1,65
4	24,2	17	34	2,20	13,2	8	20	1,64
5	25,0	19	33	2,29	13,7	9	20	1,64

6	26,1	20	34	2,39	14,5	10	20	1,79
7	27,5	19	35	2,41	15,2	10	21	1,76
8	28,3	22	34	2,48	15,8	10	21	1,95
9	29,6	17	35	2,65	16,3	10	22	2,20
10	30,1	23	35	2,44	16,4	12	22	2,07
11	31,7	24	37	2,62	17,2	14	23	2,01

Compared to the foot length and ball girth, annual increases of ankle height and toe height are comparative smaller. In case of the toe height it is about 0,1-0,8mm annually, whereas in case of the first metatarsal head height it is about 1-1,6mm per one year. These parameters should be taken into account when designing the tip of the last. Throughout the entire period 1 – 11 years, height of both ankles increased about 31-32 mm. Lateral ankle is situated lower than medial. Difference in height is about 4-7mm. During the ontogenesis process, not only the dimensions but also the proportions of the feet change. At the beginning feet have got a triangular shape with narrow heel and wide forefoot. Then they start to looks like adult feet with adult proportion. The proportions of the feet are determined using the different coefficients: ball girth – length, forefoot width – length and forefoot width – ball girth. The average values of the coefficient are shown in Tab. 3.

**Tab. 4.** The average values of coefficient in boys, age 1-11.

Age	Ball girth – foot length coefficient				Forefoot width – foot length coefficient				Forefoot width – ball girth coefficient			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	108,0	85	128	7,16	42,2	35	49	2,73	39,0	32	48	2,75
2	102,9	88	124	5,95	40,4	32	49	2,36	39,4	32	48	2,36
3	99,2	83	115	5,67	39,5	31	49	2,25	39,9	29	48	2,22
4	97,6	79	111	5,25	39,0	26	57	2,26	40,0	29	51	2,32
5	97,0	82	129	5,31	38,6	25	49	2,09	39,9	30	52	2,09



6	95,7	78	116	5,09	38,4	32	51	2,04	40,2	34	52	2,21
7	95,2	76	118	5,19	38,2	29	45	2,16	40,2	29	52	2,02
8	94,6	83	109	4,79	38,0	30	45	2,05	40,2	34	53	1,68
9	94,4	84	108	4,60	37,7	31	45	1,96	40,0	32	53	1,87
10	94,4	83	110	5,07	37,8	32	44	2,13	40,1	37	53	1,67
11	93,1	83	105	5,30	37,3	33	43	2,45	40,2	35	54	2,53

Two of the three presented coefficients inform us about the rate of slimming of the foot. As it is shown in the Tab. 3 during the ontogenesis the foot becomes slender. The value of the coefficients decreases from 108% till 93%. The most visible changes in foot proportions are between 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> years old (about 5%). The same dynamic of changes is observed in the second coefficient: forefoot width – foot length. During the 11 years it changes from 42% to 37%. As it was shown at the beginning, also plantograms were made, where  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  angle were determined simultaneously with Clarke’s angle.

**Tab. 5.** The average value of  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  angle in boys, age 1-11.

Age	$\alpha$ angle				$\beta$ angle				$\gamma$ angle			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	93,5	73	111	7,33	95,7	73	121	10,06	18,5	10	30	3,81
2	92,4	73	124	6,83	94,9	70	122	8,48	16,9	8	27	3,02
3	93,2	77	118	6,38	92,9	72	124	8,32	16,2	9	29	2,75
4	94,5	75	120	6,20	90,4	73	113	7,49	16,7	8	25	2,61
5	94,7	74	120	6,59	89,9	72	111	7,05	16,5	10	24	2,41
6	94,5	79	118	5,71	88,5	69	111	7,14	16,7	10	24	2,35
7	94,8	76	116	6,11	88,2	70	109	7,21	16,3	11	22	2,35
8	95,0	83	108	5,29	88,4	75	108	6,12	16,3	10	23	2,10
9	95,2	84	107	5,12	86,5	74	105	5,99	16,3	10	25	3,28
10	95,3	83	111	5,97	87,2	70	106	6,90	16,2	12	21	2,21
11	94,6	80	109	6,70	83,8	75	102	5,50	16,7	12	22	2,05

Alpha angle informs us about the deformity of the hallux (it is also called the hallux valgus angle). It of course determines the shape of the toe tip in the last. In boys it increases from 1-10 years old only about 2 degrees. The similar indicator for the fifth toe (beta angle) decreases in the analyzed period. The change is about 12 degrees from 1-11 years old. It is commonly observed that the fifth toe in children is mostly varus shape. The last angle which is shown in the Tab. 4 inform us about the condition of forefoot part of feet (transverse arch). Data collected in Table 4 show a little decrease of gamma angle value between 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> years old. The last age groups have the similar result of measurement gamma angle at the level of 16-17 degrees.

**Tab. 6.** The average value Clarke angle in boys, age 1-11.

Age	Clarke angle RIGHT FOOT				Clarke angle LEFT FOOT			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	14,22	-5	50	8,01	14,92	-6	48	8,22
2	15,93	-6	46	9,19	17,62	-10	71	10,07
3	19,75	-10	43	11,44	20,36	-18	54	10,69
4	26,64	0	57	11,85	24,42	-7	57	11,05
5	25,93	10	52	12,28	28,24	-6	55	11,83
6	28,83	12	53	12,27	30,01	-7	55	11,18
7	32,57	9	53	11,81	32,86	3	86	12,79
8	32,39	12	55	13,20	35,68	5	55	11,55
9	37,14	14	56	11,51	37,20	7	57	11,30
10	48,00	42	56	5,48	40,86	5	59	10,62
11	37,00	20	56	12,57	39,20	7	62	14,58

Tab. 5 summarized the Clarke, angle in boys, aged 1-11. It is commonly known, that Clarke’s angle is one of the most popular indicator of arching the foot (at the longitudinal arch). It is sensitive method which provide the information about medial arch height. Data collected from both feet shows that in the most age groups

left foot was better arched. The values of Clarke’s angle were higher. Based on these data we may conclude that Clarke’s angle increases gradually with age. In youngest group, negative values of the angles were observed. It confirms the presence of physiological flat foot till 6 years old boys.

### 3.2 Foot size (UE and metric size)

Simultaneously the analysis in metric sizes was carried out. At the beginning, the frequency of occurrence of foot sizes in age group was analyzed. Tab. 6 shows the results.

**Tab. 7.** Frequency of occurrence of foot sizes in age groups (EU seizes and metric sizes).

nf	nm	Age																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11									
18	11	10,68	0,16																		
18,5	11,5	11,87	0,31																		
19	12	20,98	1,42																		
20	12,5	22,03	3,26	0,07	0,07																
21	13	17,28	10,34	0,45	0,07																
21,5	13,5	10,69	17,06	3,26	0,33																
22	14	5,01	23,95	6,74	0,46	0,35															
23	14,5	0,92	18,90	13,37	2,31	0,43															
24	15	0,53	13,61	19,89	7,79	0,78	0,49														
24,5	15,5		6,90	22,47	12,34	3,55	0,46														
25	16		3,14	15,73	21,19	8,31	1,72	0,14	0,20												
26	16,5		0,74	11,12	20,86	14,63	4,48	0,72	0,40												
27	17		0,25	4,21	17,36	19,05	9,64	3,45	0,40	0,54											
27,5	17,5			1,63	10,23	19,74	12,74	4,60	0,61	0,54											
28	18			0,67	4,09	15,76	20,67	7,34	1,82	2,41											
29	18,5			0,28	1,85	9,44	15,04	14,68	5,47	2,41	1,27										
30	19			0,11	0,79	5,19	14,35	13,81	8,50	7,24	1,69										
30,5	19,5				0,13	1,65	10,22	16,12	13,77	9,38	1,69										
31	20				0,13	1,04	4,94	14,39	19,64	16,62	1,69	3,06									
32	20,5						0,09	3,33	10,36	15,99	13,14	8,05	2,45								
33	21							0,80	9,50	12,15	13,40	14,83	9,20								
33,5	21,5							0,46	2,73	8,70	12,87	16,95	8,59								
34	22							0,23	1,58	6,68	8,04	16,95	11,04								
35	22,5							0,22	0,58	3,44	7,24	15,25	14,11								
36	23									1,21	2,41	8,47	12,27								
36,5	23,5									0,40	1,88	7,63	13,50								
37	24									0,61	0,54	4,24	11,04								
Above :38	24,5										1,34	1,26	14,72								

As it is shown, the the differentiation of the metric sizes in age groups is high and it is about 9-17 metric sizes in one age group. These data shows that not the age but

numeric size should be the most important information about the customer. Therefore, analysis was also performed in numeric size groups. Data collected in Tab. 7 shows that the average growth between numeric sizes is about 1,6mm for the forefoot width and about 3,7mm for the ball girth.

**Tab. 8.** Forefoot width and ball girth in different sizes group (EU sizes and metric sizes).

nf	nm	Forefoot width				Ball girth			
		Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
19	12	51,0	47	58	3,09	132,1	115	150	7,26
20	12,5	53,4	45	61	3,64	137,8	123	158	8,46
21	13	53,9	45	61	3,04	137,8	122	162	7,66
21,5	13,5	55,5	46	64	3,53	141,3	120	158	7,89
22	14	57,0	47	67	3,25	145,0	120	188	8,90
23	14,5	58,6	46	70	3,35	148,1	125	171	8,62
24	15	59,7	50	72	3,19	151,3	130	180	8,12
24,5	15,5	60,9	53	70	3,24	154,0	132	178	7,82
25	16	63,0	51	78	3,50	157,3	132	182	8,18
26	16,5	64,3	50	75	3,36	161,0	138	189	8,38
27	17	66,0	50	77	3,58	165,5	134	190	8,80
27,5	17,5	67,6	58	82	3,73	168,7	143	195	8,80
28	18	69,0	60	80	3,25	172,5	143	194	8,92
29	18,5	70,8	57	83	4,05	177,6	154	213	9,48
30	19	73,1	55	88	4,04	180,8	145	204	9,53
30,5	19,5	74,3	65	88	3,89	185,6	166	215	9,10
31	20	75,8	63	88	4,06	189,3	167	215	9,39
32	20,5	77,0	68	88	3,65	192,1	160	217	9,81
33	21	80,2	70	91	3,81	198,3	175	219	9,30
33,5	21,5	71,4	71	93	4,56	202,8	178	224	10,08
34	22	82,7	73	96	3,98	206,2	185	241	9,23
35	22,5	84,1	71	93	4,69	209,4	187	232	10,8
Average „numeric” growth:		1,6				3,7			

### 3.3. Comparative analysis with previous research

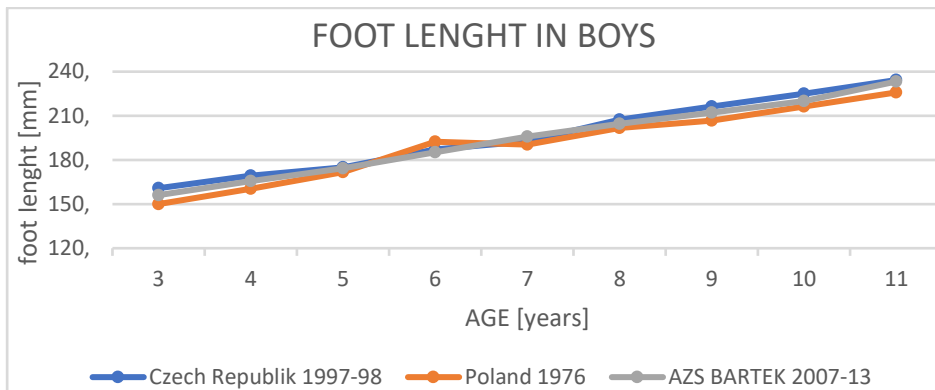
Results of our studies (foot length and ball girth) were compare with data from anthropometric measurements in Czech Republic in 1997-8 [17] as well as Łuba measurement in big cities in Poland 1976 [18,19].

**Tab. 9.** Comparative analysis of the foot length measurement in boys, aged 1-11.

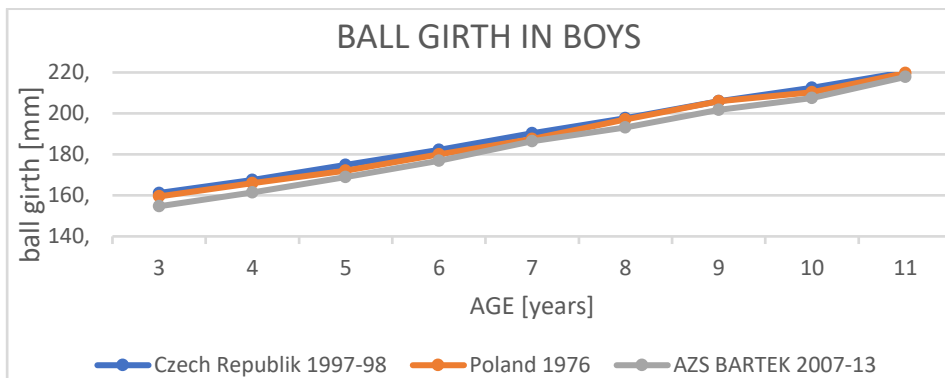
Age	Czech Republik 1997-98				Poland 1976				AZS BARTEK 2007-13			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	-	-	-	-	-	-	-	-	125,4	99	152	8,79
2	-	-	-	-	-	-	-	-	143,1	106	169	8,84
3	160,8	142	187	9,11	150,0	130	182	-	156,1	126	192	9,11
4	169,4	141	198	9,14	160,5	133	202	-	165,7	134	200	9,47
5	174,9	150	227	10,3	171,8	145	207	-	174,4	138	207	9,45
6	187,1	154	222	9,58	192,3	160	212	-	185,1	140	218	11,19
7	192,6	164	225	10,5	190,5	161	225	-	195,8	149	226	11,73
8	207,3	167	245	12,3	201,7	169	234	-	204,6	155	242	12,44
9	216,3	184	248	11,1	206,7	179	244	-	212,1	165	248	14,31
10	225,0	194	265	12,6	216,4	183	257	-	219,9	183	255	12,58
11	234,3	192	300	13,9	225,9	189	272	-	233,3	202	265	12,80

**Tab. 10.** Comparative analysis of the ball girth measurement in boys, aged 1-11.

Age	Czech Republik 1997-98				Poland 1976				AZS BARTEK 2007-13			
	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD	Aver.	Min	Max	SD
1	-	-	-	-	-	-	-	-	136,8	113	158	9,52
2	-	-	-	-	-	-	-	-	147,9	120	180	9,92
3	161,2	145	182	9,04	159,5	136	160	-	154,7	124	188	10,39
4	167,6	143	193	9,14	166,0	135	166	-	161,4	125	200	10,65
5	174,9	149	211	10,7	172,1	147	172	-	169,0	138	213	11,32
6	182,2	155	208	9,9	180,1	156	180	-	176,9	140	215	12,23
7	190,4	160	220	11,5	187,5	158	188	-	186,4	145	220	12,88
8	197,7	163	233	12,1	197,0	166	197	-	193,2	166	227	12,24
9	205,9	173	240	11,6	205,9	175	206	-	201,8	166	241	14,01
10	212,5	182	258	12,2	210,4	177	210	-	207,5	172	247	14,08
11	220,2	185	265	13,1	219,7	177	220	-	217,8	195	251	13,29



**Fig. 4.** Comparative analysis of the foot length measurement in boys, aged 3-11.



**Fig. 5.** Comparative analysis of the ball girth measurement in boys, aged 3-11.

The comparative analysis shows that boys from AZS BARTEK have shorter and slimmer feet than it was observed in Czech Republic in 1997-98. The results of comparative analysis between Polish population from 1976 and 2007-13 shows quite different results: boys feet from AZS BARTEK are slimmer to, but they are longer. This analysis allows us to conclude that during 3 decades the process of simmering foot was observed as well as lengthening.

## 4. CONCLUSION

Comparative analysis of obtained data with data from previous research revealed that the feet are different in different population. In anthropometry some kind of changes, known as secular trend are presented - especially in foot length parameter. Moreover, during the ontogenesis, feet change not only their dimensions but also their proportions, as it was shown by the different coefficients. These results show that the differentiation of last and footwear designing is necessary. Proper fitting of shoes prevent foot deformation in children.

Due to reported a wide range of parameters related to the forefoot width and a ball girth it is difficult to design lasts which would cover the main part of the population. Therefore it is recommended to produce lasts in several widths or produce shoes were width may be accommodated to various dimensions of the feet.

## Acknowledgement

The authors wish to thank the BARTEK company for its financial support for the Healthy Foot Academy project

## References

- [1] Wolański N.: *Rozwój biologiczny człowieka. Podstawy auksologii, gerontologii i promocji zdrowia*, PWN, Warszawa, 2005.
- [2] Buldt, A.K., Menz, H.B.: *Incorrectly fitted footwear, foot pain and foot disorders: a systematic search and narrative review of the literature*. J Foot Ankle Res **11**, 2018, 43.
- [3] Goonetilleke, R. S., Ho, C. F. and So, R. H. Y.: *Foot anthropometry in Hong Kong*. In: Proceedings of the ASEAN 97 Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 1997, str. 81-88.
- [4] Staheli, L.T.: *Shoes for children: A review*. Pediatrics, 88, 2, 1991, str. 371 – 375.
- [5] Jasicki B., Panek S., Sikora P., Stołyhwo E.: *Zarys Antropologii*. Warszawa: PWN, 1962.
- [6] Kasperczyk T.: *Wady postawy ciała. Diagnostyka i leczenie*. Kraków: KASPER. 2004.
- [7] Skrzyńska B., Dworska K., i in., 2012, Dimensions of the children's feet as a basis for shoe design and construction (Results of anthropometric Measurements carried out within Akademia Zdrowej Stopy BARTEK [Healthy Foot Academy of BARTEK company] in

2008-2009); w: Innovations in clothing technology & measurements techniques, Bartkowiak G., i in.; (red.) wyd.: Technical University of Lodz Press.

[8] Rajchel-Chyla B., Skrzyńska B., Dworska K., Janocha M., Gajewski R.: *Analiza wymiarów stóp dzieci w wieku 1-11 lat przebadanych w latach 2008-2009 w dużych miastach Polski*, w: Obuwie- Bezpieczeństwo i Funkcjonalność, Lidia Przyjemska L., Rajchel-Chyla B., (red.), IPS Kraków 2012, ISBN: 978-83-9321-50-2-7, 2012, str. 141-164.

[9] Knapik H.: *Kąty koślawości palucha i szpotawości palca małego u dzieci w wieku szkolnym w aspekcie fizjoterapii, ortopedii i ergonomii*. *Fizjoter Pol*, 2, 2001, str. 135–142.

[10] Dworska K., Rajchel-Chyla B., Gajewski R., Janocha M., Spisak M.: *Kąty alfa i beta stóp dzieci w wieku od 1 do 10 lat przebadanych w latach 2007-2013 w południowej Polsce*, [w:] Obuwie: projektowanie i technologie wytwarzania, Przyjemska L., Rajchel-Chyla B., Alvarez J. (red.) ; Wydawnictwo: IPS Kraków 2014, ISBN: 978-83-9321-50-1-0, str. 169-189.

[11] Kozłowski B., Łuba R.: Problemy płaskostopia u dzieci i młodzieży, In: Dega W.(Ed.) *Biomechanika i profilaktyka statycznych zniekształceń stóp*, Warszawa; PZWL, 1981, str. 83-89.

[12] Krupicz B.: *Wady stóp. Biomechanika, diagnostyka, leczenie*. Białystok: Wydawnictwo Naukowe Politechniki Białostockiej, 2008.

[13] Pauk J., Ihatousky M., Najafi B.: *Assessing Plantar Pressure Distribution in Children with Flatfoot Arch. Application of the Clarke Angle*, *Journal of the American Podiatric Medical Association*, 104(6), 2014, str. 622-632.

[14] Rajchel-Chyla B., Skrzyńska B., Janocha M., Dworska K., Gajewski R.: *Kąt Clarke'a u dzieci w wieku 4-6 lat zbadanych w ramach Akademii Zdrowej Stopy "Bartek"*, *Przegląd włókienniczy: WŁÓKNO, ODZIEŻ, SKÓRA* 6, 2012, str. 26-28.

[15] Rajchel-Chyla B., Skrzyńska B., Dworska K., Janocha M., Gajewski R.: *The health status of the feet in children at age 1-11 examined in the Bartek Healthy Foot Academy*, In: Przyjemska L., Rajchel-Chyla B., Alvarez J. (Ed.) *Footwear: Safety and functionality*, Kraków, IPS Kraków, 2012, str.120-140.

[16] Dworska K., Rajchel-Chyla B., Gajewski R., Janocha M., Spisak M.: Alfa and Beta angles in children feet at age 1-10 examined in 2007-2013 in Southern Poland; In: Przyjemska L., Rajchel-Chyla B., Alvarez J. (Ed.) *Footwear: design and manufacturing technologies*, Kraków, IPS Kraków, 2014, str. 169-189.

[17] Stastna P.: *Results of measuring children's feet in Czech Republik, Materials from The 1<sup>st</sup> technical meeting "Children's feet and Children's shoes"*, Academia Centrum Fakulty technologické ve Zlinie, Zlin, Czech Republik, 1999, str. 100-120.

[18] Łuba R., Olejniczak Z., Woźniak B.: *Stopy Polaków w świetle badan Instytutu Przemysłu Skórzanego w Łodzi (Metodyka i wyniki pomiarów antropometrycznych)*, Łódź: Instytut Przemysłu Skórzanego, 2012.

[19] Skrzyńska B., Rajchel-Chyla B., Dworska K., Janocha M., Gajewski R.: Analysis of dimensions of children feet at age 1-11 examined in 2008-2009 in large Polish cities, In:



Przyjemska L., Rajchel-Chyla B., Alvarez J. (Ed.) *Footwear: Safety and Functionality*, Kraków, IPS Kraków, 2012, str.141-164.

## Novel synthesis of PEGylated chitosan. Part II: Research

Nowa synteza PEGylovanego chitozanu. Część II: Badania

Łucja Wyrębska<sup>1</sup>, Iwona Masłowska-Lipowicz<sup>1\*</sup>, Anna Słubik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lukasiewicz Research Network – Lodz Institute of Technology*

---

### Abstract

This article is a continuation of the article: Synthesis and evaluation of the possibility of using some chitosan derivatives in the leather industry. Part I: Literature Review [1]. Part II describes the synthesis of methoxy poly (ethylene glycol) chitosan (mPEGylated chitosan). Methoxy poly(ethylene glycol) with two different molecular weights was used. The effective grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) with chitosan was preceded by the activation of the hydroxyl group in the PEG molecule. Benzenesulfonyl chloride was used to activate the hydroxyl group. The course of the reaction for the preparation of PEG esters and PEG-chitosan was confirmed by chromatography.

### Abstrakt

Praca jest kontynuacją artykułu: Synteza i ocena możliwości wykorzystania niektórych pochodnych chitozanu w przemyśle skórzanym. Część I: Przegląd literatury [1]. W części II opisano syntezę metoksy poli(glikolu etylenowego) chitozanu (mPEGylovanego chitozanu). Stosowano metoksy poli(glikolu etylenowy) o dwóch różnych masach cząsteczkowych. Efektywne szczepienie poli(glikolu etylenowego) (PEG) chitozaniem poprzedzone było aktywacją grupy hydroksylowej w cząsteczce PEG. Chlorek benzenosulfonylu zastosowano do aktywacji grupy hydroksylowej. Przebieg reakcji otrzymywania estrów PEG i PEG-chitozanu potwierdzono chromatograficznie.

*Keywords: synthesis, chitosan, poly(ethylene glycol), PEGylated chitosan*

*Słowa kluczowe: synteza, chitozan, poli(glikol etylenowy), PEGylowany chitozan*

---

\* autor korespondencyjny: iwona.maslowska@lit.lukasiewicz.gov.pl

DOI: 10.57636/67.2022.1.6

## **1. Introduction**

The process of PEGylation, grafting (bonding) of covalent PEG with the chitosan molecule increases its solubility in water and also increases its biocompatibility, which is especially useful in drug development [2]. Methoxylated PEG (mPEG) is commonly used in the process of chitosan functionalization to avoid cross-linking. In this case, only one mPEG-activated hydroxyl group reacts with the amino group of chitosan, while the second OH group blocked with a methoxy group cannot react with another amino group of another glucosamine. Activation of the mPEG hydroxyl group can be done with following compounds: aldehyde [3], carboxyl [4], tosylate [3], p-nitrophenyl carbonate [5, 6], iodide [7] and sulfonate [8]. The aim of our research was the synthesis of PEGylated chitosan as a result of the reaction of a mPEG ester with chitosan. The effective grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) with chitosan was preceded by the activation of the hydroxyl group in the mPEG molecule. The benzenesulfonyl chloride was used to activate the hydroxide group. The course of the reaction for the preparation of PEG esters and PEG-chitosan was confirmed by chromatography.

## **2. Experimental**

### **2.1. Materials**

The following raw materials were used in the research: chitosan, methoxy polyethylene glycols: 750 (mPEG 750), 2000 (mPEG 2000), benzenesulfonyl chloride diethylene glycol monobutyl ether, were purchased by Sigma Aldrich (USA). The following reagents: sodium hydroxide (NaOH), taurine, urea were purchased by Sigma Aldrich (USA), methylene chloride, bismuth(III)nitrate(V), hydrochloric acid (HCl), potassium iodide (KI) were purchased by Pol-Aura (Poland), acetone, methanol, n-propanol, ammonia of analytical purity were used as solvents (from Chempur-Poland).

## **2.2. Synthesis of poly(ethylene glycol) ester**

Activation of the hydroxyl group with benzenesulfonyl chloride was performed for the following polyglycols:

- methoxy poly(ethylene glycol) 750 (mPEG 750),
- methoxy poly(ethylene glycol) 2000 (mPEG 2000),

0.063 mol of mPEG, 18 cm<sup>3</sup> (0,1406 mol) of benzenesulfonyl chloride and 26 cm<sup>3</sup> of a 26% NaOH solution were introduced into a 500 cm<sup>3</sup> sulfonation flask equipped with a stirrer, a thermometer and two dropping funnels. The mixture was stirred for 1.5 hours at a temperature of 25-30°C (in the case of PEG 2000 the temperature was 55-65°C). Then 4 g of taurine were added to the reaction mass to remove unreacted benzenesulfonyl chloride. The mixture was stirred for 1.5 h and then 60 cm<sup>3</sup> of water and 180 cm<sup>3</sup> of methylene chloride were added. After stirring for 1 h, the layers were separated. The methylene layer containing the product, after drying with magnesium sulfate, was subjected to vacuum distillation.

## **2.3. TLC chromatographic method to evaluate the degree of conversion and separation of products**

TLC conditions :

- stationary phase (fluorescent plates silica gel TLC 60 F<sub>254</sub> (Merck))
- mobile phases (developing system): 5% aqueous urea solution/acetone/methanol (3:1:1 v/v/v), n-propanol : ammonia solution 25% - 2:1 v/v),
- Dragendorff's reagent (color developing reagent): 1 g of bismuth(III) nitrate(V) was dissolved in 40 cm<sup>3</sup> of hot distilled water at about 80°C, and then 3 cm<sup>3</sup> of concentrated hydrochloric acid was added to the obtained solution. 6 g of potassium iodide were separately dissolved in 50 cm<sup>3</sup> of distilled water. The two solutions were then mixed, and made up to 100 cm<sup>3</sup> with water. The reagent thus obtained was in the form of a red-gold, opalescent solution. The completion of the reaction

synthesis methoxypoly(ethylene glycol) ester and PEGylated chitosan was monitored by thin layer chromatography (TLC). The samples were taken from the reaction mass. They were then dissolved in acetone:water (1:1 v/v), then basified with sodium bicarbonate to pH 6, and applied to a silica gel 60 F<sub>254</sub> chromatography plate. After drying it, it was placed in a chromatographic chamber containing:

- 5% aqueous urea solution: acetone: methanol 3:1:1 v/v/v for synthesis of mPEG ester. Retardation factor of product - mPEG ester  $R_f = 0.45$ , substrate - polyethylene glycol  $R_f = 0.58$ , the absence of a mPEG spot at  $R_f = 0.58$  indicates the end of the reaction. After drying the chromatogram, the color was developed with Dragendorff's reagent.
- n-propanol: ammonia solution 25% 2:1 v/v for synthesis of mPEGylated chitosan. Retardation factor of substrate – mPEG ester  $R_f = 0.72$ . The absence of a fluorescent PEG ester spot at  $R_f = 0.72$  under UV 254 light indicates the end of the reaction

## **2.4. PEGylated chitosan synthesis**

### **mPEG 750 – chitosan**

220 cm<sup>3</sup> of 2% acetic acid and 2.25 g of chitosan ( $M = 161\text{g/mol}$ ) were added into the 500 cm<sup>3</sup> flask. The ingredients were mixed until the chitosan was dissolved. Then, 2.4 g of the PEG-750 ester ( $M = 890\text{g/mol}$ ) was added to the colorless, clear, viscous solution and stirred at room temperature for 2 h. The reaction was deemed complete by chromatographic evaluation in the system: n-propanol : ammonia solution 25% - 2:1 v/v, showing conversion of the ester. After the reaction, 300 cm<sup>3</sup> of chloroform was added to the viscous, clear mass, stirred for 0.5 h and placed in the freezer. The solidified product layer was easily separated from the solvent layer, and then dried to obtain 3.9 g of highly water-soluble product in the form of flakes.

## **mPEG 2000 – chitosan**

220 cm<sup>3</sup> of 2% acetic acid and 2.25 g of chitosan were added into the 500 cm<sup>3</sup> flask. After the ingredients had dissolved, 2,9 g of the PEG 2000 ester (M=2140 g/mol) dissolved in 30 cm<sup>3</sup> of water was added. The mixture was stirred at room temperature for 2 h. Chromatographic evaluation in the system: n-propanol : ammonia solution 25% - 2:1 v/v showed no chitosan and a trace of unreacted ester. After the reaction, 360 cm<sup>3</sup> of chloroform was added to the clear, viscous mass, then the mixture was stirred for 1 h, after which the layers were separated. 4.8 g of product were obtained in the form of a foil disc. The product dissolves well in water.

### **2.5. Optimization of mPEGylated chitosan**

Following the description of the mPEG 750-chitosan and mPEG 2000-chitosan syntheses, several attempts were made to optimize PEGylated chitosan by changing the molar ratio of mPEG 750 ester and mPEG 2000 ester to chitosan. The reaction was carried out in two temperature intervals: 20-25°C and 33-35°C. The results of the weight percentages of PEG content in the PEGylated chitosan copolymer are illustrated in Tab. 1. The weight percent (%<sub>PEG</sub>) of PEG in PEG-chitosan was calculated from equation (1):

$$\% \text{ PEG} = (\text{Wt} - \text{Wc})/\text{Wt} \times 100 \quad (1)$$

where:

Wt - mass of PEG- chitosan [g]

Wc- mass chitosan, which was added for PEG- chitosan synthesis [g]

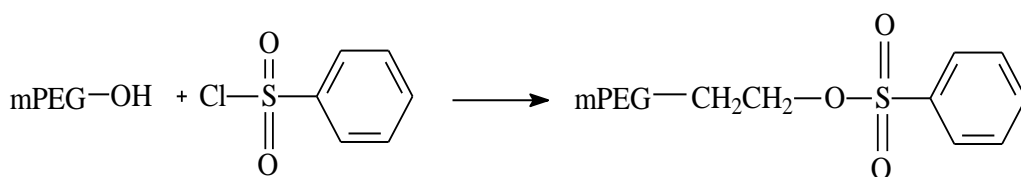
**Tab. 1.** Samples prepared in various molar proportions of reagents.

PEGylated chitosan	T [°C]	Molar ratio ester:chitosan	%PEG in PEG- chitosan
PEG 750	20-25	1:1	62.72
	33-35	1:1	81.32
	20-25	0.6:1	46.40
	33-35	0.6:1	60.50
	20-25	0.2:1	42.65
	33-35	0.2:1	44.38
PEG 2000	20-25	1:1	53.40
	33-35	1:1	80.22
	20-25	0.6:1	46.70
	33-35	0.6:1	77.30
	20-25	0.2:1	36.71
	33-35	0.2:1	38.75

### 3. Results and discussion

The work presents the synthesis of polyethylene methoxy glycol esters with molecular weights of 750 and 2000. The end product was PEGylated chitosan based on the above-mentioned esters. Effective grafting of methoxypolyethylene glycol (mPEG) with chitosan is possible after the activation of the hydroxyl group. According to the literature data, activation can be performed with such groups as: aldehyde, carboxyl, tosylate, p-nitrophenyl carbonate, iodide, sulphate, maleimide and succinimidyl ester. The reactions take place in organic solvents such as: dimethylsulfoxide, methylene chloride, acetonitrile and dimethylformamide. The methods of obtaining polyglycol esters (activation of the hydroxyl group) described in the literature take place in organic solvents, so they are dangerous methods that may have limited application on a larger scale. Moreover, despite the fivefold excess of the alkylating agent, it is not possible to complete the reaction completely. The new glycol activation method developed by us takes place in an aqueous

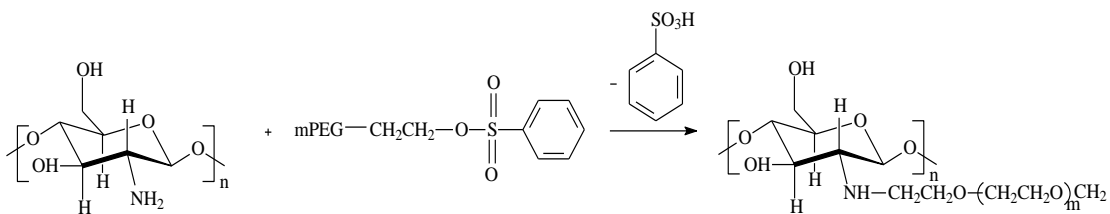
medium, in a shorter time and with the use of a smaller excess of the alkylating agent - benzenesulfonyl chloride. The activation of the free hydroxyl group of PEG was carried out in an aqueous medium using a 2-2.2-fold excess of benzenesulfonyl chloride at a temperature allowing, depending on the PEG used, to maintain the PEG in a dissolved form for a time allowing maximum conversion of polyethylene glycol (Fig. 1).



**Fig. 1.** Mechanism of obtaining PEG esters.

The reaction was monitored by TLC using silica gel 60 F<sub>254</sub> plates and eluent: 5%: aqueous urea solution : acetone: methanol 3:1:1 v/v/v. The absence of a PEG spot at R<sub>f</sub> = 0.58 after induction with Dragendorff's reagent indicates the end of the reaction. The product was observed at R<sub>f</sub> = 0.45. The efficiency of esterification was about 80%. The resulting copolymers dissolve well in water. The PEG 2000 and PEG 750 were selected for detailed research on PEGylated chitosan. By changing the molar ratio of PEG 750 ester and PEG 2000 ester to chitosan at two temperatures: 20-25°C and 33-35°C, PEG-g-chitosan samples with different weight percentages of PEG in PEGylated chitosan were obtained. The data in Tab. 1 shows that for both the mPEG 750 ester and the mPEG 2000 ester, the amount of mPEG attached to chitosan increased with increasing temperature at 1: 1 molar ratios of the reactants. The synthesis of PEGylated chitosan is shown in Fig. 2.





**Fig. 2.** Synthesis of PEGylated chitosan.

The reaction was monitored by TLC using silica gel 60 F254 plates and eluent: n-propanol: ammonia 2: 1 v/v. The absence of a fluorescent mPEG ester spot at  $R_f = 0.72$  under UV 254 light indicates the completion of the reaction PEGylation chitosan. It should be mentioned that, according to the literature [9], PEGylated chitosan was secreted by dialysis and lyophilization. In our case, using the ester obtained as a result of the reaction of polyglycols with benzenesulfonyl chloride, copolymers of satisfactory chromatographic purity were obtained in powder form by drying the reaction mass, thus omitting the mentioned literature methods.

#### 4. Conclusions

As part of the research work, a new method of obtaining polyglycol esters was developed. The developed method of activating polyglycols takes place in an aqueous environment in a short time and with the use of a new alkylating agent - benzenesulfonyl chloride. The methods of chromatographic evaluation of polyglycol esterification allow to monitor the progress of the reaction and thus allow for obtaining high-quality products. Their purity was confirmed by chromatographic analysis. Based on the newly developed PEG esters, PEGylated chitosan derivatives with high quality parameters were synthesized without cumbersome and costly dialysis and lyophilization processes.

## References

- [1] Szuster L., Wyrębska Ł., Gendaszewska D.: *Synteza i ocena możliwości zastosowania niektórych pochodnych chitozanu w przemyśle skórzanym. Część I: Przegląd literatury*. Technologia i Jakość Wyróbów , 2018, R. 63, str. 105—118.
- [2] Veronese F. M., Pasut G.: *PEGylation, successful approach to drug delivery*, Drug Discov Today, 10, 2005, str. 1451-1458.
- [3] Harris J. M., Struck E. C., Case M. C., Paley M. S., Yalpani M., Van Alstine J. M., Brooks D. E.: *Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) derivatives*, J PolymSciPolymChem Ed, 22, 1984, str. 341–352.
- [4] Ouchi T., Nishizawa H., Ohya Y.: *Aggregation phenomenon of PEGgrafted chitosan in aqueous solution*, Polymer, 39, 1998, str. 5171–5175.
- [5] Jang M-K., Nah J-W.: *Characterization. Modification of low molecular water-soluble chitosan for pharmaceutical application*, Bull Korean ChemSoc, 24, 2003, str. 1303–1307.
- [6] Luo Q., Gao H., Peng L., Liu G., Zhang Z.: *Synthesis of PEGylated chitosan copolymers as efficiently antimicrobial coatings for leather*, J. Appl. Polym. Sci. 43465, 2016, str. 1-7.
- [7] Hu Y., Jiang H., Xu C., Wang Y., Zhu K.: *Preparation and characterization of poly(ethylene glycol)-g-chitosan with water-and organosolubility*, CarbohydrPolym, 61, 2005, str. 472–479.
- [8] Amiji M. M.: *Synthesis of anionic poly(ethylene glycol) derivative for chitosan surface modification in blood-contacting applications*, CarbohydrPolym, 32, 1997, str. 193–199.
- [9] Stockam G., Didato D. T., Hurlow E.: *Antibiotics in hide preservation and bacterial control*, Journal of the American Leather Chemists Association, 102,2007, str. 62–67.

## Assessment of the quality of pharmaceutical packaging in the light of the requirements of the European Pharmacopoeia

Ocena jakości opakowań farmaceutycznych w świetle wymagań Farmakopei Europejskiej

Katarzyna Sieczyńska<sup>1\*</sup>, Magdalena Lasoń-Rydel<sup>1,2</sup>, Małgorzata Krępska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ŁUKASIEWICZ - Łódzki Instytut Technologiczny, <sup>2</sup>Łódź University of Technology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences

---

### Abstrakt

W artykule przedstawiono wyniki analizy zawartości metali w wybranych wyrobach z tworzyw sztucznych, stosowanych do produkcji pojemników - poliolefin, do których zalicza się m. in. polietylen, polipropylen, poli(tereftalan etylenu). W pracy uwzględniono etap przygotowania i badania próbek metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-OES oraz spektroskopii podczerwieni FT-IR (ALPHA II). Wszystkie badane opakowania spełniły wymagania określone w Farmakopei Europejskiej (Ph. Eur.) – w kontekście zawartości metali ciężkich i analizy tożsamości A. Widma badanych tworzyw wykazują maksima przy wymienionych w Ph. Eur. liczbach falowych dla danej próbki i są identyczne z widmem otrzymanym dla tworzywa wybranego na próbkę standardową. Badania wykazały, że opakowania do produktów leczniczych mogą zostać dopuszczone do zastosowania ich na terenie Unii Europejskiej.

### Abstract

The article presents the results of the analysis of metal contents in selected plastic products used for the production of containers which are divided into polyolefins, polyethylene, polypropylene, poly(ethylene terephthalate). This work includes the sample preparation and testing by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES) and FT-IR spectroscopy (ALPHA II). All tested packaging met the requirements of the European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) in the context of heavy metals content. The spectra of the tested materials showed peaks at those mentioned in Ph. Eur. wavenumber for a given sample. The spectrum obtained is identical to that obtained with the material selected for the type sample. This study showed that packaging for medicinal products can be approved for use in the European Union.

*Słowa kluczowe:* opakowania, pojemniki, metale ciężkie, Farmakopea Europejska, spektroskopia podczerwieni, FT-IR

*Keywords:* packaging, containers, heavy metals, European Pharmacopoeia, spectroscopy FT-IR

---

\* autor korespondencyjny: Katarzyna Sieczyńska: katarzyna.sieczynska@lit.lukasiewicz.gov.pl  
DOI: 10.57636/67.2022.1.7

## **1. Introduction**

In Poland the basic legal act regulating the pharmaceutical packaging market is the pharmaceutical law [1]. The information about packaging requirements are included in the European Pharmacopoeia [2] and the Polish Pharmacopoeia [3]. If the European Pharmacopoeia does not contain relevant monographs, the relevant regulations are applied [4, 5, 6]. In practice, there are also used documents such as: Regulation (WE) No 1935/2004 of 27 October 2004) [7] on plastic immediate packaging, Commission Regulation (WE) No 10/2011 of 14 January 2011 on materials and plastic products intended to come into contact with food [8]. The above-mentioned Commission Regulation (WE) No 10/2011 is the most important document concerning plastic materials and articles for contact with food. In Annexes I and II, the Commission Regulation lists the substances allowed for use in the production of plastics. The acceptable concentration limits for metals are listed in Tab. 1. The main difference in the requirements for food and cosmetic packaging is that tests are carried out on the extract of shredded plastic, and not the migration from the complete packaging. Innovative packaging solutions for medicinal products continue to appear on the market, which should be subjected to detailed tests [9, 10]. Packaging from the pharmaceutical industry is to ensure the safety of the product during storage, and thus the health of the patient [11, 12]. Packaging is made of one material or (complex packaging) from a combination of two or more different materials. Several basic materials such as: LDPE (Low Density Polyethylene), LLDPE (Linear Low-Density Polyethylene), HDPE (High Density Polyethylene), PP (Polypropylene), PVC (Polyvinyl Chloride), PET (Polyethylene Terephthalate), PS (Polystyrene) and others are used for the production of packaging. This article includes the basic requirements for plastic packaging, taking into account the compatibility of the packaging with its content. The problem of health safety of packaging is still growing and it is caused by

concern for the health of consumers and the development of analytical techniques enabling the testing of substances that pose a risk to human health or life and lower levels of quantification [13-16]. The aim of this study was to investigate the leaching of heavy metals.

**Tab. 1.** Permissible values of metals [ppm] present in packages (in accordance with the Ph. Eur.)

The point of Ph. Eur.	Permissible metal content										
	Al	Ba	Co	Cr	Mn	Sb	Ge	Ti	V	Zn	Zr
3.1.3	<1	-	-	-	-	-	-	<1	-	<1	-
3.1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.1.5	<1	-	-	<0,05	-	-	-	<1	<0,1	<1	<0,1
3.1.6	<1	-	-	<0,05	-	-	-	<1	<0,1	<1	<0,1
3.1.15	<1	<1	<1	-	<1	<1	<1	<1	-	<1	-

## 2. Materials and methods

### 2. Materials

Tests were performed for the presence and content of the mentioned metals in 22 plastic samples. Plastic samples in the form of pharmaceutical containers were:

- a) polyolefins (Ph. Eur. point 3.1.3),
- b) polyethylene without additives for containers and parenteral preparations and for eye preparations (Ph. Eur. point 3.1.4),
- c) polyethylene with additives for containers for parenteral preparations and for eye preparations (Ph. Eur. point 3.1.5),
- d) polypropylene for containers and closures for parenteral preparations and for eye preparations (Ph. Eur. point 3.1.6),
- e) poly(ethylene terephthalate) for containers and for preparations not intended for parenteral administration (Ph. Eur. point 3.1.15).

The container samples are characterized in Tab. 2 and presented in Fig. 1.

**Tab. 2.** Characteristics of the studied plastics

Sample name	Sample type	Sample color	Type of material declared by the manufacturer
T1	cap	blue	HDPE
T2	cap	white	HDPE
T3	cap	white	HDPE
T4	cap	white	HDPE
T5	cap	blue	PS
T6	cap	white	HDPE
T7	bottle	white	PE
T8	liner	white	PE
T9	bottle adapter	colorless	PET
T10	bottle	white	LDPE
T11	jar	white	PP
T12	bottle	colorless	HDPE
T13	dropper	colorless	LDPE
T14	bottle	white	LDPE
T15	cap	white	LDPE
T16	bottle	blue	LDPE
T17	bottle	white	LDPE
T18	cap	white	PP
T19	cap	white	PP
T20	bottle	white	HDPE
T21	bottle	brown	PET
T22	bottle	brown	PET
T23	bottle	colorless	PET
T24	bottle	white	PET



**Fig. 1.** The materials described in Table 2: a) HDPE, b) LDPE, c) PS, d) PE, e) PE, f) PP



Fig. 2. Marking of tested plastics on packaging

## 2.1. Preparation of samples for testing

Packaging samples used in the pharmaceutical industry were tested. Represented samples were selected for the tests. The method of preparing samples for analysis depends on metals and the technique used. The samples were ground and homogenized to obtain an average sample. The material was cut into pieces with a maximum side dimension of no more than 1 cm. The samples for testing are prepared in accordance with point 3.1.3, 3.1.5, 3.1.6 Ph. Eur. (S3 solution) and 100 g of ground material was placed in a ground-glass borosilicate conical flask. Then, 250 ml of 0,1 M hydrochloric acid (HCl analytical grade, Chempur) was added to each sample. The mixture was refluxed for 1 h, with constant stirring. Next, 20 g of ground material was placed in a ground-glass borosilicate conical flask in accordance with point 3.1.15 Ph. Eur. (S3 solution). To each sample 50 ml of 0,1 M hydrochloric acid (HCl analytical grade, Chempur) was added and then. Heated for 5 h at 50°C. In the next step 20 g of ground material was placed in a ground-glass borosilicate conical flask in accordance with point 3.1.15 Ph. Eur. (S4 solution). Subsequently, to each sample 50 ml of 0.01 M sodium hydroxide (NaOH analytical grade, Chempur) was added and heated for 5 h at 50°C. The prepared solutions were allowed to cool, decanted and used for determinations within 4 hours of their preparation. It should be emphasized that the preparation of the S3 solution for various Ph.Eur. it is different in terms of weight, temperature and heating time. Blanks were prepared in the same way. To determine the identity of A, tests were



performed directly on a cut piece of the appropriate size.

## **2.2. Apparatus**

For the determination of metals, the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry technique (spectrometer ICP-OES 5110, Agilent) [17-18] to measure the radiation emitted by excited element atoms was used. The sample was atomized and excited in an argon plasma. Measurements were made in the dual-view optical configuration (positions in which the camera sees the sample). In order to obtain maximum efficiency in a given analytical system, a number of optimization activities were performed, e.g. sample preparation and selection of the concentration of reagents, their appropriate flow, analytical lines and the optimal mode of operation [19]. To determine the concentration of elements, a linear calibration curve fit was used. Samples were analyzed in duplicate. Calibration was performed with the use of a series of chemical standards (reference materials) and different levels of the test component tested content. The values were read from the standard curves of the prepared standards of individual metals (1000 µg/ml Al, Ba, Co, Cr, Ge, Mn, Sb, Ti, V, Zn, Zr in 5% HNO<sub>3</sub> v/v solution) by appropriate dilution of standards. To measure the identity of the materials, the technique of infrared spectrometry was performed on a FT-IR spectrometer (ALHA II, Bruker) with an ATR attachment equipped with a monolithic diamond crystal.

## **3. Research results and their discussion**

As part of the work, tests for the presence and content of the mentioned metals were performed (Tab. 3).

**Tab. 3.** Metal content in the tested plastic samples, ND - below the detection limit (standard deviation in brackets), the identity of A.

Sample name	Ph. Eur. point	Al	Ba	Co	Cr	Mn	Sb	Ge	Ti	V	Zn	Zr	The identity of A
T1	3.1.3	0,185 ±0,020	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,075 ±0,002	-	PE
T2	3.1.3	0,101 ±0,008	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,051 ±0,002	-	PE
T3	3.1.3	0,012 ±0,002	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,029 ±0,001	-	PE
T4	3.1.3	0,010 ±0,001	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,010 ±0,001	-	PE
T5	3.1.3	0,020 ±0,002	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,021 ±0,002	-	PS
T6	3.1.3	0,145 ±0,006	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,050 ±0,003	-	PE
T7	3.1.3	0,139 ±0,003	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,575 ±0,0020	-	PE
T8	3.1.3	ND	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,084 ±0,006	-	PE
T9	3.1.3	ND	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,849 ±0,010	-	PET
T10	3.1.3	0,173 ±0,009	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,076 ±0,002	-	LDPE
T11	3.1.3	ND	-	-	-	-	-	-	ND	-	0,194 ±0,008	-	PP
T12	3.1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PE
T13	3.3.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	LDPE
T14	3.1.5	0,050 ±0,003	-	-	ND	-	-	-	ND	ND	0,102 ±0,002	ND	LDPE
T15	3.1.5	ND	-	-	ND	-	-	-	ND	ND	0,115 ±0,003	ND	PE
T16	3.1.5	ND	-	-	ND	-	-	-	ND	ND	0,030 ±0,002	ND	LDPE
T17	3.1.5	0,027 ±0,002	-	-	ND	-	-	-	ND	ND	0,045 ±0,002	ND	LDPE
T18	3.1.6	0,034 ±0,002	-	-	ND	-	-	-	ND	ND	0,054 ±0,003	ND	PP

<b>T19</b>	3.1.6	0,041 ±0,003	-	-	ND	-	-	-	ND	ND	0,064 ±0,003	ND	PP
<b>T20</b>	3.1.15	0,036 ±0,004	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	0,058 ±0,003	-	PE
<b>T21</b>	3.1.15	0,110 ±0,005	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	0,452 ±0,009	-	PET
<b>T22</b>	3.1.15	0,136 ±0,008	0,031 ±0,002	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	0,261 ±0,006	-	PET
<b>T23</b>	3.1.15	0,081 ±0,003	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	0,208 ±0,005	-	PET
<b>T24</b>	3.1.15	0,331 ±0,011	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	0,682 ±0,015	-	PET

Before starting the tests, the method was optimized and approved in the laboratory in terms of planned analytical determinations. The scope of the method was determined on the basis of the limits (Tab. 3) defined in the Ph. Eur. for each points. Determined parameters of the limits of quantification for the method were lower than the acceptable limits included in the Ph. Eur., therefore the developed methodology could be successfully applied to the conducted research. The packaging assessment in accordance with the requirements of the Ph. Eur. in the field of metal determination was positive. The content of metals in all tested packages did not exceed the permissible values. The spectra of the tested materials showed the maxima suitable for individual Ph. Eur. points:

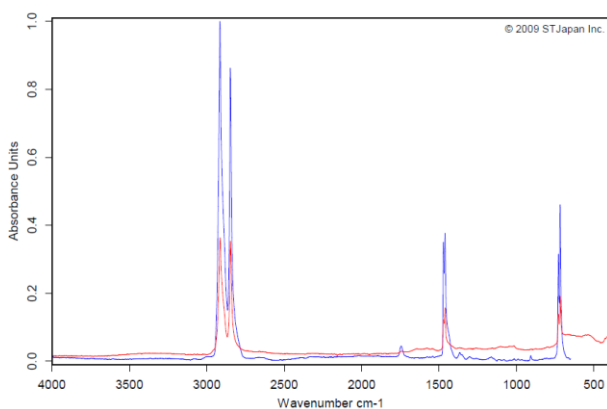
- a) polyolefins (Ph. Eur. point 3.1.3). The spectrum obtained is identical to that obtained with the material selected for the type sample.
- b) polyethylene without additives for containers and parenteral preparations and for eye preparations (Ph. Eur. point 3.1.4). Absorption maxima at some of the following wave numbers (tolerance:  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ): at  $2915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2848 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1465 \text{ cm}^{-1}$ ,  $729 \text{ cm}^{-1}$  and  $719 \text{ cm}^{-1}$ .
- c) polyethylene with additives for containers for parenteral preparations and for eye preparations (Ph. Eur. point 3.1.5). Absorption maxima at some of the following

wavenumbers (tolerance:  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ): at  $2915 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2848 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1465 \text{ cm}^{-1}$ ,  $729 \text{ cm}^{-1}$  and  $719 \text{ cm}^{-1}$ .

d) polypropylene for containers and closures for parenteral preparations and for eye preparations (Ph. Eur. point 3.1.6). Absorption maxima at some of the following wavenumbers (tolerance:  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ): at  $1375 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $995 \text{ cm}^{-1}$  and  $973 \text{ cm}^{-1}$ .

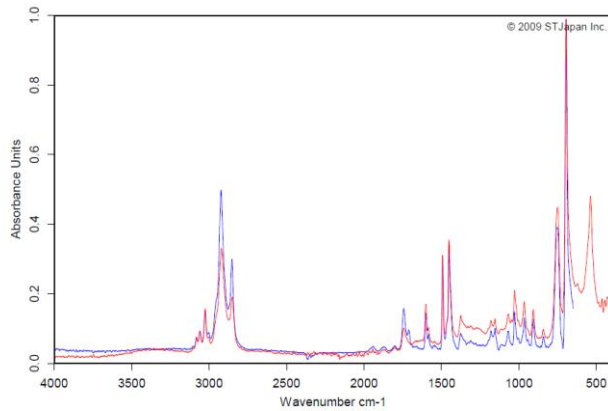
e) poly(ethylene terephthalate) for containers and for preparations not intended for parenteral administration (Ph. Eur. point 3.1.15). The spectrum of the material to be examined shows maxima in particular at  $1725 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1410 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1265 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1120 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1020 \text{ cm}^{-1}$ ,  $875 \text{ cm}^{-1}$ ,  $725 \text{ cm}^{-1}$ . The spectrum obtained, in addition, is identical to that of the material selected for the type sample.

Fig. 2 Shows examples of spectra for various types of materials.



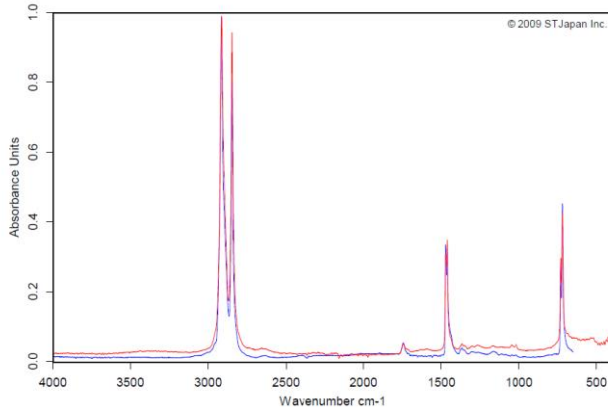
Compound Name	POLYETHYLENE, ELTEX K 52-05-159
Molecular Formula	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>1</sub>
Molecular Weight	
CAS Registry Number	9002-88-4
Sample Preparation	ATR single bounce
Manufacturer	Ineos
Comment	polyethylene
Reference	304/ MP0147
Copyright	(c) 2009 Nicodrom
Nr wpisu	1869

a) sample T3



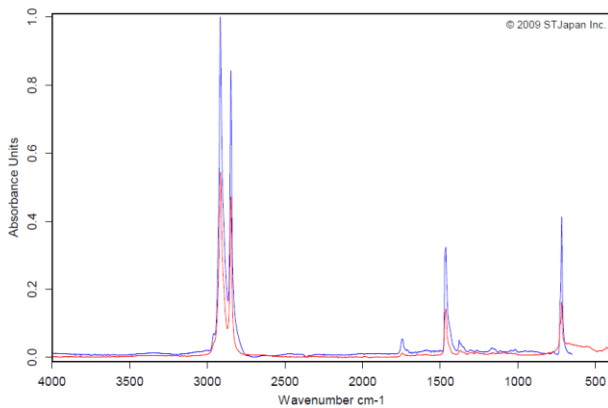
Compound Name	POLYSTYRENE HIGH IMPACT #2
Molecular Formula	C8H8N1
Molecular Weight	
CAS Registry Number	
Sample Preparation	ATR single bounce
Comment	polystyrene
Reference	652/ MP0205
Copyright	(c) 2009 Nicodom
Nr wpisu	1923
Nazwa biblioteki	ATR-LIB-COMPLETE-2-462-2.501

b) sample T5



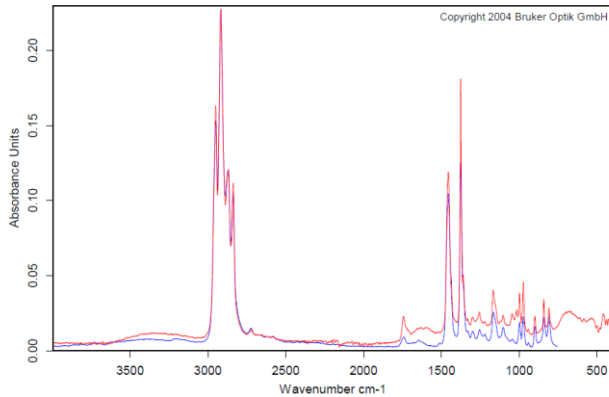
Compound Name	POLYETHYLENE, DAPLEX BF 4572
Molecular Formula	C2H4N1
Molecular Weight	
CAS Registry Number	9002-88-4
Sample Preparation	ATR single bounce
Comment	polyethylene
Reference	303/ MP0146
Copyright	(c) 2009 Nicodom
Nr wpisu	1868
Nazwa biblioteki	ATR-LIB-COMPLETE-2-462-2.501

c) sample T7



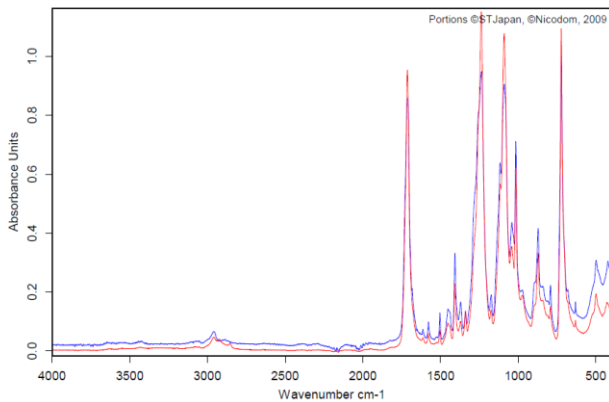
Compound Name	POLYETHYLENE LINEAR LOW DENSITY, ESCORE
Molecular Formula	C2H4N1
Molecular Weight	
CAS Registry Number	9002-88-4
Sample Preparation	ATR single bounce
Manufacturer	Exxon
Comment	polyethylene
Reference	030/ MP0002
Copyright	(c) 2009 Nicodom
Nr wpisu	1733

d) sample T16



Name	Dyed Ribbon Fiber, Polypropylene
Color	black
Company	American Mfg. Co.
Nr wpisu	180
Nazwa biblioteki	SYNTHETIC FIBERS ATR LIBRARY.S01
Opis biblioteki	A Collection of Synthetic Fibres
Prawa autorskie	Copyright 2004 Bruker Optik GmbH

e) sample T19



Compound Name	POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)
Molecular Formula	(-COC6H4COOCH2CH2-)n
Molecular Weight	
CAS Registry Number	29154-49-2
Sample Preparation	ATR single bounce
Reference	J60191/ A00685
Copyright	(c) 2012 STJapan Inc.
Nr wpisu	332
Nazwa biblioteki	ATR-LIB-CHEMICALS-1-462-2.S01
Opis biblioteki	ATR-FTIR Chemicals Library, Vol. 1

f) sample T21

**Fig. 2.** FT-IR spectra of test and standard samples (blue line – standard, red line – sample)

Producers should also examine the packaging for metal content in the manufacture of these packaging according to applicable legal acts. Plastic packaging are used in many industries, for example, food [20], cosmetics [21-22] and pharmaceutical industries. An important advantage of plastic packaging is resistance to the penetration of substances, including metals, that is why scientists have previously undertaken research in this field [23-24]. For the production of plastic packaging, appropriate raw materials are selected, which are distinguished by both the aforementioned durability and low invasiveness to the natural environment. Some

requirements are imposed by Directive 94/62/WE on packaging and waste [25]. Due to the durability of plastic packaging, it can be used many times and then recycled. Regulation of the Minister of the Environment of 30.12.2002 [26] provides for the management of packaging waste through recycling and recovery, which also prompts the testing of plastics for the content of heavy metals [27]. Producers pay more attention to the use of plastics that can be easily processed in the recycling process [28-29]. The biodegradability is an important advantage. Therefore, it is important to test the content of metals in accordance with the requirements of the Pharmacopoeia, both in pharmaceutical packaging and in the medicinal products themselves [30-31].

#### **4. Summary**

The presence of metals in the environment is still increasing, therefore there is a need for constant monitoring of their content also in plastic samples. The conducted research was aimed at confirming the possibility of using plastics for the storage of medicinal products. The presence of some metals significantly below the standard approved by the European Pharmacopoeia allows for meeting one of the requirements with the safety of use on the pharmaceutical market of final products. In conclusion, monitoring the concentrations of metals in pharmaceutical packaging is essential in order to develop appropriate measures to reduce the risk of exposure to these elements. In addition, increasing the effectiveness of optimal production, as well as the selection of appropriate substrates in the production process, significantly reduces the metal content in packaging for storing medicinal products, which has a direct impact on human health.

#### **Source of funding**

Research carried out as part of the statutory work entitled: "Investigation of metals in plastics using optical emission spectrometry" (*nr 00/LBŚ/01/00/4/6*).

*This article has been completed while the second author (Magdalena Lasoń-Rydel) was the Doctoral Candidate in the Interdisciplinary Doctoral School at the Lodz University of Technology, Poland.*

## Literature

- [1] Guideline on Plastic Immediate Packaging Materials, 19 May 2005.
- [2] Beck C. H.: European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) 10th edition, session no. 162, v. 1, European European Directorate for the Quality of Medicine & HealthCare of the Council of Europe (EDQM), Strasbourg, France, 2021.
- [3] Plata H.: *Farmakopea Polska (FP)*, XII edition, v. 1, Urząd Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych, Warszawa, 2020.
- [4] Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- [5] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- [6] Dyrektywa 2001/83/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 6 listopada 2001 r. w sprawie wspólnotowego kodeksu odnoszącego się do produktów leczniczych stosowanych u ludzi.
- [7] Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG.
- [8] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- [9] Mancewicz M.: *Opakowania farmaceutyczne – wymagania i próba ich oceny*, Agro, v. **53**, no 08-I, 2008, str. 14-18.
- [10] Salerno-Kochan R., Wolak A.: *Kierunki badań i rozwoju produktów nieżywnościowych*, Polskie Towarzystwo Towaroznawcze, Kraków 2017, str. 9-19.
- [11] Dobrucka R.: *Współczesne opakowania farmaceutyczne*, Agro, **8**, 2013, str. 69-71.
- [12] Streich M.: *Opakowania farmaceutyczne: pełny wymiar bezpieczeństwa*, Agro, **3**, 2017, str. 46-50.
- [13] Sieczyńska K., Krępska M., Lasoń-Rydel M.: *Oznaczenie zawartości wybranych pierwiastków w skórkach garbowanych roślinnie*, Przesmyśl Chemiczny, **12**, 2021, str. 1228-1230.
- [14] Ławińska K., Serweta W., Popowych N., Sieczyńska K., Decka S., Woźnicki D., Ogrodowczyk D., Rostocki A.: *Microbiological and Chemical Analysis of Bamboo Textile Materials and Leathers Modified with Bamboo Extract at the Tanning Stage*, Fibres & Textile in Eastern Europe, 29, **3** (147), 2021, str. 33-39.
- [15] Skwarek M., Papiak P., Sieczyńska K.: *Wpływ zastosowania kolagenu rybiego i*



chlorowodoru poliheksametylenobiguanidyny na zawartość mikro- i makroelementów w roślinach kukurydzy, *Przemysł Chemiczny*, **99/10**, 2020, str. 1534-1537.

[16] Sieczyńska K., Ławińska K., Serweta W.: *Oznaczenie stężeń wybranych metali ciężkich w bambusowych wyrobach tekstylnych przeznaczonych na obuwie dziecięce*, *Technologia i Jakość WYROBÓW*, **63**, 2018, str. 24-34.

[17] Sieczyńska K., Gendaszewska D.: *Sezonowe stężenia metali w łódzkim środowisku domowym*, *Technologia i Jakość WYROBÓW*, **65**, 2020, str. 157-170.

[18] Skwarek M., Wala M., Kołodziejek J., Sieczyńska K., Lasoń-Rydel M., Ławińska K., Obraniak A.: *Agronomy, Seed Coating with Biowaste Materials and Biocides-Environment-Friendly Biostimulation or Threat?*, **11** (6), 1034, str. 2021, str. 1-19.

[19] ICP Agilent Technologies, Expert Help, Version 7.4.1.0, March 2018.

[20] Krępska M., Jagiełło J., Lasoń-Rydel M., Sieczyńska K., Rutowicz J.: *Metody oznaczania barwników naturalnych w produktach spożywczych*, *Przemysł Chemiczny*, **98/7**, 2019, str. 1142-1147.

[21] Sieczyńska K., Krępska M., Lasoń-Rydel M., Jagiełło J., Rutowicz J.: *Analiza stężeń wybranych metali w produktach kosmetycznych stosowanych do makijażu oczu*, *Przemysł Chemiczny*, **12**, 2020, 12, str. 613-616.

[22] Sieczyńska K., Rutowicz J.: *Oznaczanie poziomów stężeń metali ciężkich w wybranych formach kosmetyków*, *Przegląd Włókienniczy - Włókno, Odzież, Skóra*, **12**, 2018, str. 29-33.

[23] Długaszek M., Szopa M.: *Analiza porównawcza zawartości metali ciężkich w napojach przechowywanych w różnych opakowaniach*, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, **39** (4), 2006, str. 327-331.

[24] Kolasa D., Bajaszczak A., Łukomska A., Dłubak J., Rogulski Z., Kowalska S., Czerwiński A.: *Badanie materiałów opakowaniowych z polietylenu na zawartość metali w świetle obowiązujących aktów prawnych*, *Polimery*, **61** (2), 2016, str. 98-105.

[25] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 94/62/WE z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych.

[26] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 grudnia 2002 r. w sprawie zawartości ołowiu, kadmu, rtęci i chromu sześciowartościowego w opakowaniach.

[27] Sobczyńska D., Sobczyński, T., Kowalska A.: *Metale ciężkie w odpadach opakowaniowych*, *Ekologia i Technika*, **12** (4), 2004, str. 109-112.

[28] Stachurek I.: *Problemy z biodegradacją tworzyw sztucznych w środowisku*, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, **1** (8), 2012, str. 74-108.

[29] Żakowska H.: *System odbioru kompostowalnych odpadów opakowaniowych*, *Logistyka Odzysku*, **3** (16), 2015, str. 22-25.

[30] Markiewicz M.: *Roślinne surowce lecznicze*, *Eliksir*, **2** (4), 2016, str. 19-22.

[31] Kalny P.: *Analiza metali w wybranych produktach leczniczych pochodzenia roślinnego*, praca na stopień doktora nauk farmaceutycznych wykonana w Zakładzie Analizy Leków Warszawskiego Uniwersytetu Medycznego, Warszawa 2009.

## Determination of astaxanthin and canthaxanthin in food products by HPLC method

Oznaczanie astaksantyny i kantaksantyny w produktach spożywczych metodą HPLC

Małgorzata Krępska<sup>1\*</sup>, Katarzyna Sieczyńska<sup>1</sup>, Magdalena Lasoń-Rydel<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Lukasiewicz-Lódzki Instytut Technologiczny*, <sup>2</sup> *Politechnika Lódzka*

---

### **Abstract**

Astaxanthin and canthaxanthin are carotenoids produced mainly by algae, fungi and bacteria. These dyes give the characteristic pink-orange color to salmon, shrimp and flamingo feathers. In the case of farm animals, astaxanthin and canthaxanthin are added to the feed, and their amount is strictly established and should not exceed certain limits. The article presents a method of determination of astaxanthin and canthaxanthin by HPLC method. This analysis determines whether these dyes are detected in the product and what their content are. This makes it possible to assess compliance with the limits and often also to determine the origin of the product.

### **Abstrakt**

Astaksantyna i kantaksantyna to karotenoidy wytwarzane głównie przez algi, grzyby i bakterie. Barwniki te nadają charakterystyczny różowo-pomarańczowy kolor piórom łososi, krewetek i flamingów. W przypadku zwierząt gospodarskich astaksantyna i kantaksantyna są dodawane do paszy, a ich ilość jest ściśle określona i nie powinna przekraczać określonych limitów. W artykule przedstawiono metodę oznaczania astaksantyny i kantaksantyny metodą HPLC. Ta analiza określa, czy barwniki te są wykrywane w produkcie i jaka jest ich zawartość. Pozwala to ocenić przestrzeganie limitów, a często także określić pochodzenie produktu.

Keywords: natural dyes, carotenoids, xanthophylls, HPLC

*Słowa kluczowe:* barwniki naturalne, karotenoidy, ksantofile, HPLC

---

\* autor korespondencyjny: Małgorzata Krępska: [malgorzata.krepska@lit.lukasiewicz.gov.pl](mailto:malgorzata.krepska@lit.lukasiewicz.gov.pl)  
DOI: 10.57636/67.2022.1.8

## **1. Introduction**

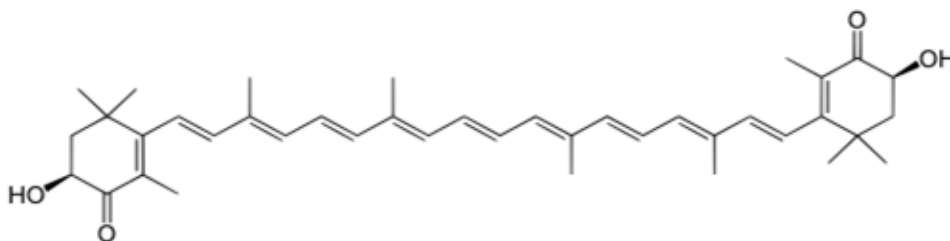
Astaxanthin and canthaxanthin are popular carotenoids that give the characteristic pink-orange color to salmon, shrimp or flamingo feathers [1]. These dyes are not synthesized by animals, but they are consumed by them with food. Natural sources of astaxanthin and canthaxanthin for wild animals are algae and crustaceans, in the case of farm animals it is specially colored feed. These dyes are added to feeds for fish, poultry or ornamental birds, which changes the color of their feathers, meat and eggs. The amount of dyes that may be included in the feed used for various farm animals is strictly defined in the European Union Regulations [2, 3, 4]. Determination of the content of astaxanthin and canthaxanthin allows to determine whether the requirements of the Regulations are met. Knowledge about the natural food sources of certain animals and what pigments they contain, it is possible to assess the origin of meat or eggs. This allows to assess the quality of meat or eggs, which is very important in terms of food safety.

## **2. Structure, properties and application of astaxanthin and canthaxanthin**

Carotenoids are yellow, orange and red natural dyes produced by plants, algae, bacteria and fungi. It is a large group of over 700 compounds with similar molecular structures containing only carbon, hydrogen and oxygen. Molecules containing only carbon and hydrogen belong to the group of carotenes, while their oxygen derivatives belong to the group of xanthophylls [5]. Both carotenes and xanthophylls participate in the photosynthesis process by absorbing light and protecting tissues against the harmful effects of photooxidation. The dyes astaxanthin ( $C_{40}H_{52}O_4$ ) and canthaxanthin ( $C_{40}H_{52}O_2$ ) belong to the group of xanthophylls, i.e. they contain oxygen in their molecules.

Astaxanthin (3,3'-dihydroxy- $\beta$ ,  $\beta$ -carotene-4,4'-dione) is a dye containing hydroxyl and ketone groups at both ends of the molecule [6]. The hydrophilic-

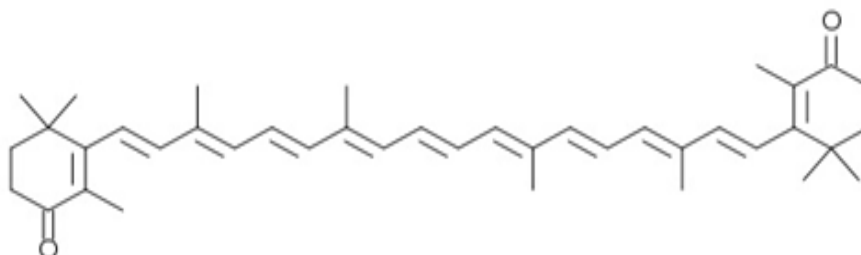
hydrophobic structure of this compound causes a strong antioxidant effect stronger than other carotenoids, i.e. beta-carotene, lycopene, lutein, as well as known antioxidants, such as vitamin C or vitamin E. Due to the antioxidant properties of astaxanthin, it has a very beneficial effect on human health, i.e. anti-cancer, anti-inflammatory or immunomodulatory effects [7]. For this reason, astaxanthin has also been used as a dietary supplement. It is produced mainly by the algae: *Haematococcus pluvialis*, *Chlorella zofingensis*, and the yeast *Phaffia rhodozyma* and *Xanthophyllomyces dendrorhous*, and synthetic astaxanthin is also produced [8]. The main sources of astaxanthin in the human diet are fish and seafood [9, 10]. The greatest amounts of astaxanthin are in lobsters 15 mg/kg, shrimps 3-15 mg/kg, crabs 12 mg/kg and salmon about 4,4 mg/kg. The acceptable daily intake of astaxanthin (ADI) is 0.2 mg/kg body weight/day [11, 12].



**Fig. 1.** Structure of the astaxanthin molecule

Canthaxanthin ( $\beta$ ,  $\beta$ -carotene-4,4'-dione) is a dye containing two hydroxyl groups in the molecule. It is produced by the algae *Botryococcus brauni*, the fungi *Aspergillus carbonarius* and the bacteria Halophilic Archaeon (*Haloferax alexandrines*), and synthetic canthaxanthin is also produced for industrial purposes [13, 14]. Like astaxanthin, canthaxanthin has an antioxidant effect, but it is lower than astaxanthin. However, some studies have shown that too much canthaxanthin added, among others for sunbathing pills may cause changes in the macula of the eye and retinopathy [15, 16]. For this reason, the acceptable daily intake of

canthaxanthin ADI is 0.03 mg/kg body weight/day [17, 18]. Canthaxanthin, like astaxanthin, has found application in animal feed, while unlike astaxanthin, it is not used as a dietary supplement.



**Fig. 2.** Structure of the cantaxanthin molecule.

Permitted limits for astaxanthin and canthaxanthin in the feedingstuffs are strictly regulated and vary depending on the species of animal (Tab. 1).

**Tab. 1.** Permitted levels of astaxanthin and canthaxanthin in feed [12, 17, 18]

Species or category of animal	Maximum content [mg/kg complete feedingstuffs]	
	Astaxanthin	Canthaxanthin
Fish	100	25
Ornamental fish and ornamental birds	-*	100
Laying hens	-*	8
Chickens for fattening	-*	25

\*-undefined

There are also limits on the content of astaxanthin and canthaxanthin as food additives or dietary supplement ingredients. Canthaxanthin as a food additive is allowed only for coloring Sousicces de Strasburg in the amount of up to 15 mg/kg [19]. The content of astaxanthin in dietary supplements has been determined at a maximum of 8 mg/day [20]. There is also an acceptable residue level for canthaxanthin in animal species [21].

**Tab. 2.** Maximum residual limits of canthaxanthin in animal species [21].

Species or category of animal	Specific tissue	Canthaxanthin Maximum residual limits in the relevant foodstuffs of animal origin [mg/kg wet tissue]
Poultry other than laying hens	Liver	15
	Skin/fat	2,5
Laying hens	Eggs yolk	30
Salmon	Muscle	10
Trout	Muscle	5

### 3. Experimental

#### 3.1. Reagents and chemicals

Astaxanthin and canthaxanthin were purchased by Sigma Aldrich (Sr. Louis, MO, USA). Methanol HPLC grade, acetonitrile HPLC grade, hexane pure, ethanol 96% pure were supplied by the Chempur Company (Piekary Śląskie, Poland). Standards with a concentration of 10.0 µg/ml were dissolved in ethanol and stored in a fridge at 5°C for 3 months.

#### 3.2. Sample preparation

Ecologically farmed salmon, chicken eggs yolk, animal feed and dietary supplement in capsules were examined. The meat was homogenized in a laboratory mill (IKAPOL, Poland), and then about 5 g of the sample was weighed with an accuracy of 0.0001 g using an analytical balance (PrSeries, OHAUS). The eggs were separated into yolk and white, and then about 5 g of yolk were weighed with an accuracy of 0.0001 g. The capsules were opened, and then about 1 g of the filling was weighed with an accuracy of 0.0001 g. The feed was weighed in the amount of about 1 g with an accuracy of 0.0001 g. The dyes in all matrices were extracted with

5 ml ethanol /2-propanol/ hexane (1:2:6 v/v/v) in an ultrasonic bath for 10 min[22,23]. This procedure was repeated 3 times to obtain colorless supernatant. Collected supernatants was filtered and purified by SPE column (Strata X, Phenomenex). The samples were transferred to a 25 ml volumetric flask and made up to the mark with ethanol.

### **3.3. HPLC conditions**

For HPLC separation a Prominence-i Shimadzu liquid chromatograph with a photo diode detector (PDA) was used. Chromatographic separations were obtained under isocratic conditions using a C<sub>18</sub> Kinetex column (250 mm x 4,6 mm; 5 μm). The column was maintained at a temperature of 30°C. The mobile phase consisted acetonitrile and methanol [70 :30 v/v][24-27]. The wavelength was 475 nm, injection volume 15 μL. To determine maximum wavelength for both dyes spectrophotometer Jasco V-550 was used.

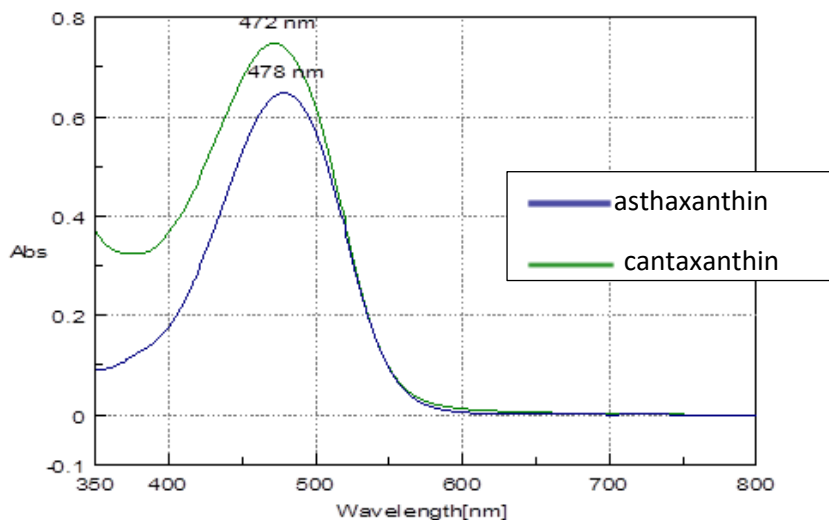
## **4. Results**

The following results were obtained in the determinations:

1. Determination of the maximum wavelengths of dyes.

The maximum wavelength for astaxanthin is  $478 \pm 2$  nm and for canthaxanthin is respectively  $472 \pm 2$  nm (Graph 1).





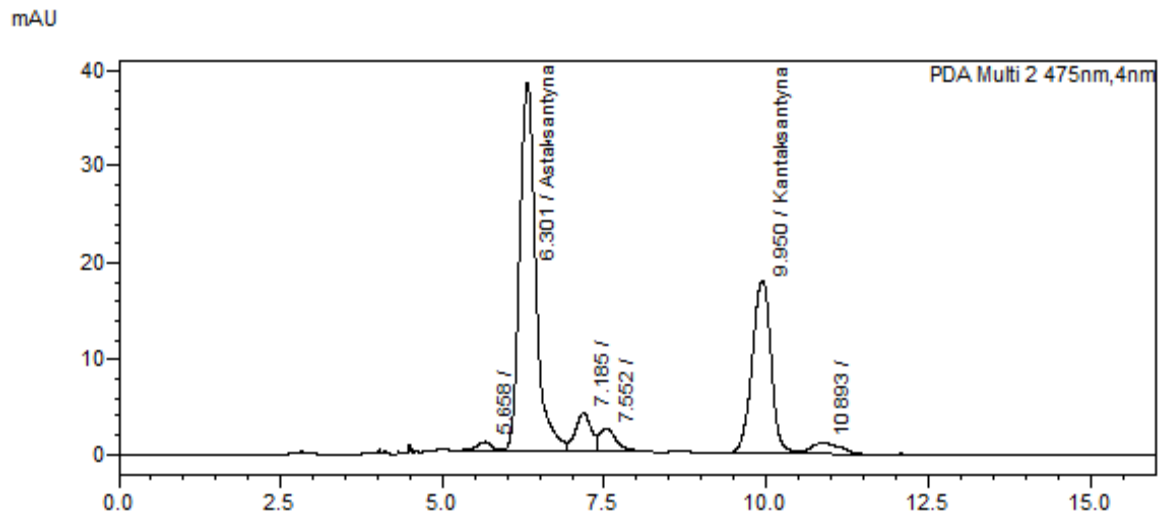
**Graph 1.** Absorbance of astaxanthin and canthaxanthin standard solutions

## 2. Determination of canthaxanthin and astaxanthin in food products by HPLC method

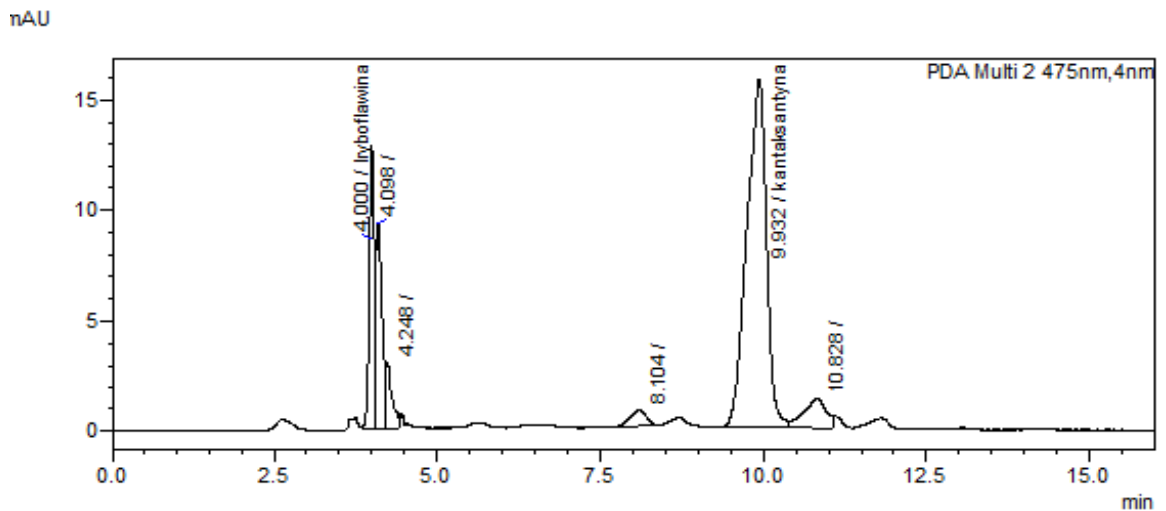
As a result of the performed determinations, the separation of canthaxanthin and astaxanthin dyes was obtained both in the case of standard solutions (Graph 2) and test sample solutions - animal feed (Graph 3). On this basis, the presence and content of dyes in the tested samples were determined (Tab. 3). With regard to the values in Tab. 1 and Tab. 2, all tested products meet the requirements of the regulations.

**Tab. 3.** Results of determination of astaxanthin and canthaxanthin content in food products.

Tested product	Astaxanthin (mg/kg of product)	Canthaxanthin (mg/kg of product)
Ecologically farmed salmon	4,8 ± 0,8	Not detected
Eggs yolks	Not detected	0,5 ± 0,1
Animal feed	Not detected	83,8 ± 12,5
Dietary supplements	103,5 ± 15,5 (6,0 mg/1capsule)	Not detected



**Graph 2.** The chromatograph of mix of standards: asthaxanthin and canthaxanthin



**Graph 3.** The chromatograph of analytes ( animal feed)

## 5. Conclusions

Determination of astaxanthin and canthaxanthin in food samples, mainly in products of animal origin, is an important element in ensuring the quality of this

type of food. It allows to determine compliance with the limits of the regulations, and often to determine the origin of the tested product and whether it is fully organic. The dyes in the tested samples were determined by liquid chromatography (HPLC). The HPLC method in this case is optimal method. As a result, in a short time after extraction and cleaning of the test samples, it is possible to precisely determine both of dyes. This method can be successfully used in this type of determination.

#### *Source of funding*

*Research carried out as part of the statutory work entitled: Rozdział i oznaczenie ilościowe dwóch barwników karotenoidowych: kantaksantyny i astaksantyny w produktach spożywczych metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). (nr : 00/LBŚ/01/00/1/4)*

#### **References**

- [1] Chitanaya Lakshmi G.: *Food coloring: The Natural Way*, Research Journal of Chemical Sciences, 4(2), 2014, str. 87-96.
- [2] Commission Directive 2003/7/EC of 24 January 2003 amending the conditions for authorisation of canthaxanthin in feedingstuffs in accordance with Council Directive 70/524/EEC.
- [3] Commission Implementing Regulation 2015/1486 of 2 September 2015 concerning of authorisation of canthaxanthin as feed additive for certain categories of poultry, ornamented fish and ornamented birds..
- [4] Commission Implementing Regulation (EU) 2017/2470 of 20 December 2017 establishing the Union list of novel foods in accordance with Regulation (EU) 2015/2283 of the European Parliament and of the Council on novel foods (Text with EEA relevance).
- [5] Delgado-Vargas F, Jiménez A. R, Paredes-López O.: *Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability*, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, **40:3**, 2000, str. 173-289.
- [6] Higuera- Ciapara I., Felix-Valenzuela L., Goycoolea F. M.: *Astaxanthin: A review of its chemistry and applications*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 46(2006), str. 185-196.
- [7] Yousry M. A. N.: *Antioxidant activities of astaxanthin and related carotenoids*. Journal

- of Agricultural and Food Chemistry, **48**, 2000, str. 1150-1154.
- [8] Martinez-Camara S., Ibanez A., Rubio S., Barreiro C., Barredo J.: *Main Carotenoids Produced by Microorganisms*. Encyclopedia, **1**, 2021, str. 1223-1245.
- [9] Pogorzelska E., Hamułka J., Wawrzyniak A.: *Astaksantyna-budowa, właściwości i możliwości zastosowania w żywności funkcjonalnej*. Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, **1(104)**, 2016, str. 5-16.
- [10] Brizio P., Benedetto A., Righetti M., Prearo M., Gasco L., Squadrone S., Abete M. C.: *Astaxanthin and Canthaxanthin (Xanthophyll) as Supplements in Rainbow trout Diet: In Vivo Assessment of residual Levels and Contributions to Human Health*. Agricultural and Food Chemistry, **6**, 2013, str. 10954-10959.
- [11] Brendler T., Williamson E.M.: *Astaxanthin. How much is too much? A safety review*. Phytotherapy Research, **33**, 2019, str. 3090-3111.
- [12] EFSA Scientific Opinion. *Safety of astaxanthin for its use as a novel food in food supplements*. EFSA Journal, **18**, 2020, 5993.
- [13] Esatbeyoglu T., Rimbach G.: *Canthaxanthin: From molecule to function*. Molecular Nutrition & Food Research, **61**, 2017, str. 1600469
- [14] Baker T.M. Remi.: *Canthaxanthin in aquafeed applications: is there any risk?* Trends in Food Science & Technology, **12**, 2002, str. 240-243.
- [15] Hueber A., Rosentreter A., Severin M.: *Canthaxanthin retinopathy; long-term observations*. Ophthalmic Res., **46**, 2011, str. 103-106.
- [16] Arden Goeffrey B., Felix M. B.: *Canthaxanthin and the eye; a critical ocular toxicologic assesment*. Cutaneous Ocular Toxicology, **10**, 1991, str. 115-155.
- [17] EFSA Scientific Opinion: *Scientific opinion on the safety and efficacy of canthaxanthin as a feed additive for poultry and for ornamental birds and ornamental fish*, EFSA Journal, **12**, 2014.
- [18] EFSA Scientific Opinion: *Scientific Opinion on the re-evaluation of canthaxanthin(E161g) as a food additive*. EFSA Journal, **8(10)**, 2010.
- [19] Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on food additives
- [20] Commission Implementing regulation (EU) 2021/1377 of 19 August 2021 authorising the change of the conditions of use of the novel food astaxanthin-rich oleoresin from Haematococcus pluvialis algae under Regulation (EU) 2015/2283 of the European Parliament and of the Council and amending Commission Implementing Regulation (EU) 2017/2470
- [21] Commission Regulation (EC) No 775/2008 of 4 August 2008 establishing maximum residue limits for the feed additive canthaxanthin in addition to the conditions provided for in Directive 2003/7/EC (Text with EEA relevance)
- [22] Tzanova M., Argirova M., Atanasov V. : *HPLC Quantification of astaxanthin and canthaxanthin in Salmonidae eggs*. Biomedical Chromatography, **31**, 2017, str. 1-8.

- [23] Tzanova M.: *Quantification of Astaxanthin and Canthaxanthin in Muscle Tissues of Rainbow Trout *Oncorhynchus mykiss* and Brook Trout *Salvelinus fontinalis**. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, **18**, 2018, str. 1053-1061.
- [24] Gonzalez M. , Gallego M., Valcarcel M.: *Liquid chromatographic determination of natural and synthetic colorants in lyophilized foods using an automatic solid-phase extraction system*. Journal of agricultural and food chemistry, **51**, 2003, str. 2121-2129.
- [25] Chen D., Wu M., Xie S., Li X., Tao Y., Wang X., Huang L., Pan Y., Peng D.: *Determination of tartrazine, lutein, capsanthin, canthaxanthin and beta-carotene in animal-derived foods and feeds by HPLC method*. Journal of chromatographic science, **57**, 2019, str. 462-468.
- [26] Luterotti S., Markovic K. , Franco M. , Bicanic D., Madz golf A., Kljak K.: *Comparison of spectrophotometric and HPLC methods for determination of carotenoids in foods*, Food chemistry, **140**, 2003, str. 390-397.
- [27] Biehler, E., Mayer, F., Hoffmann, L., Krause, E., Bohn T.: *Comparison of 3 spectrophotometric methods of carotenoid determination in frequently consumed fruits and vegetables*, Journal of Food Science **75(1)**, 2010, str. 55-61.

## Transport wilgoci w dzianinach w stanie swobodnym i rozciągniętym

### Moisture transport in relaxed and stretched knitted fabrics

Małgorzata Matusiak<sup>1\*</sup>, Otgonsuren Sukhbat<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lodz University of Technology, Faculty of Material Technologies and Textile Design, Institute of Architecture of Textiles, Lodz, Poland

---

#### Abstrakt

Transport wilgoci w materiałach tekstylnych jest istotny z punktu widzenia komfortu fizjologicznego. Wiąże się to z poceniem się ludzkiego ciała i odprowadzaniem potu z przestrzeni pododzieżowej. Pot może mieć postać pary i/lub płynu. Z tego względu w celu scharakteryzowania materiałów włókienniczych z punktu widzenia transportu wilgoci konieczne jest przeanalizowanie obu zjawisk: transportu wilgoci w postaci pary oraz transportu wilgoci w postaci cieczy. Celem prezentowanej pracy była analiza transportu wilgoci w dzianinach. Pomiaru dokonano za pomocą przyrządu MMT M290 firmy SDL Atlas Ltd. (USA). Dzianiny badano w stanie swobodnym i rozciągniętym. Rozciąganie próbek przeprowadzono za pomocą przyrządu MMT Stretch Fabric Fixture, które jest uzupełnieniem przyrządu MMT M290. Uzyskane wyniki potwierdziły, że rozciąganie poprawia właściwości użytkowe badanych dzianin w aspekcie transportu wilgoci. Dodatkowo stwierdzono, że splot dzianin wpływa zarówno na transport wilgoci w badanych dzianinach, jak i na zmiany zdolności do transportu wilgoci przez dzianiny wywołane rozciąganiem.

#### Abstract

Transport of moisture in the textile materials is important from the point of view of the physiological comfort. It is connected with the sweating of human body and evaporation of sweat from the space between the human body and clothing. The sweat can be in the form of vapor and/or in the form of liquid. Due to this fact, in order to characterize the textile materials from the point of view of the moisture transport it is necessary to analyse both phenomena: transport of moisture in the form of vapor and transport of moisture in the form of liquid. The aim of presented work was to analyse the liquid moisture transport in the knitted fabrics. Measurement was done using the MMT M290 device by the SDL Atlas Ltd. (US). The fabrics were measured in the relaxed and stretched state. Stretching the samples was done using the MMT Stretch Fabric Fixture device, which is supplementary to the MMT M290. Obtained results confirmed that stretching improves the performance of the investigated knitted fabrics in the aspect of the liquid moisture transport. Additionally, it was stated that weave of the knitted fabrics influence both the transport of liquid moisture in the knitted fabrics being tested and the changes of the liquid moisture transport ability of the knitted fabrics caused by stretching.

*Słowa kluczowe:* komfort fizjologiczny, dzianiny, pomiar, transport wilgoci

*Keywords:* physiological comfort, knitted fabric, measurement, moisture transport

---

\* autor korespondencyjny: Małgorzata Matusiak: malgorzata.matusiak@p.lodz.pl  
DOI: 10.57636/67.2022.1.9

## **1. Introduction**

Transport of moisture in textile materials is very important for physiological comfort of clothing usage. Human body produces sweat permanently. The intensity of sweating depends on different factors such as:

- climatic conditions – temperature, humidity, air movement,
- a kind and intensity of human activity,
- features of human body, i.e. age, gender, weight, metabolic rate, etc.,
- clothing – number of layers, thickness, raw material composition, comfort-related properties of fabrics crating particular layers, etc.

Sweating is a mechanism of thermoregulation of human body. It is a component of thermal balance of human body [1, 2]. The sweat can occur in the form of vapour and liquid. Especially, when sweating is intensive and sweat cannot be evaporated some amount of sweat condenses on the human skin. It is important to transfer the liquid sweat from the human skin through the clothing to the environment. In this phenomenon the clothing is a barrier which can limit the liquid transport. In order to ensure the physiological comfort of clothing usage it is very important to apply the appropriate materials in clothing, especially in the inner layer of clothing. The material of the clothing layer adjacent to the wearer's skin should ensure the effective water-vapor permeability and liquid moisture transport while remaining dry. For years, cotton fibres have been considered as a suitable raw material for use in underwear and clothing due to the excellent inherent hygienic properties resulted from the hygroscopicity of cotton. However, the cotton fibres absorb water becoming wet and unpleasant in touch. The absorption of water is only one of the phenomena involved in the liquid transport in textile materials. Wicking is another process of liquid transport in textiles. It is a spontaneous flow of a liquid driven by capillary forces in pores existing in fabric structure [3, 4]. The wicking can only occur when a liquid wets fibres assembled with capillary spaces between them. The

wicking in textile materials is a very complex phenomenon. Generally, we should consider the vertical and horizontal wicking [5, 6].

In order to assess the textile materials from the point of view of the liquid moisture transport, different measurement procedures are applied such as: horizontal wicking test, vertical wicking test and contact angle test. The mentioned methods allow to evaluate individual aspects of moisture transport in fabrics. However, they do not allow for a comprehensive characterization of this phenomenon. For this purpose, the Moisture Management Tester (Fig. 1) has been developed by the SDL Atlas Ltd. (US). The instrument makes it possible to assess the textile materials in the aspect of liquid transport in a complex manner. The MMT M290 is an instrument designed to measure the dynamic liquid transport properties of textile materials in three aspects [1, 2, 7 – 9]:

- moisture absorbing time for inner and outer surfaces of the fabric,
- one-way transfer of liquid moisture from the inner surface to outer surface of fabric,
- of liquid moisture spreading on the inner and outer surfaces of fabric.



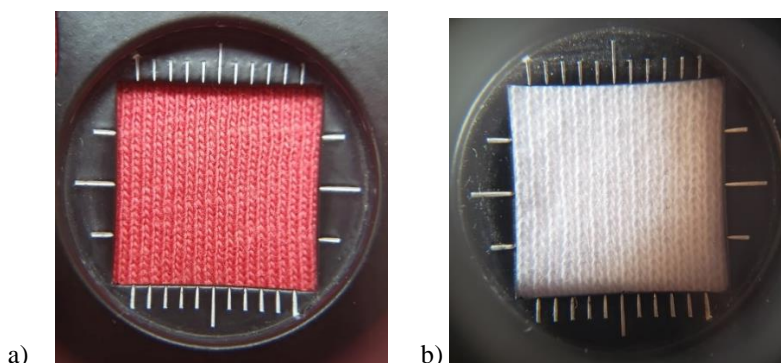
**Fig. 1.** The Moisture Management Tester M290 by the SDL Atlas Ltd.



Application of the MMT makes it possible to characterize in a complex way the textile materials in the aspect of their liquid moisture transport ability. The aim of presented work was to analyse the transport of liquid moisture in the knitted fabrics which can be applied in the underwear. Due to the fact that the knitted fabrics are stretchable and very often the clothing made of them is worn in the stretched form, the assessment of the liquid moisture transport in the investigated fabrics has been performed for the samples in the relaxed and stretched form.

## 2. Materials and methods

Two variants of the knitted fabrics were the objects of the investigations (Fig. 2). They were the cotton fabrics of the single jersey and the 1 x 1 rib stitch. The basic properties of fabrics are presented in the Tab. 1.



**Fig. 2.** Pictures of the investigated knitted fabrics: a – KF1, b – KF2.

**Tab. 1.** Basic properties of the investigated fabrics.

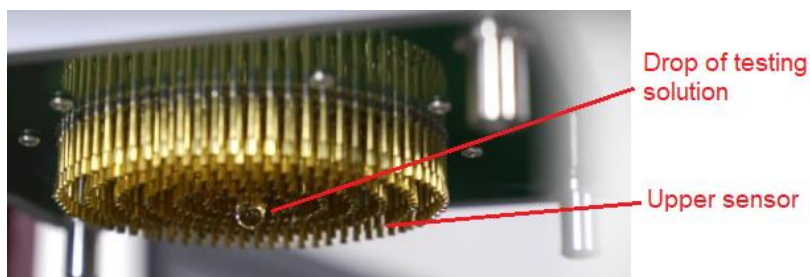
Knitted Fabric (colour)	Content, %	Thickness, mm	Mass per square meter, gr/m <sup>2</sup>	Number of courses/cm	Number of wales/cm
KF1 (red)	100% cotton	0.47	161.09	22	16
KF2 (white)	100% cotton	0.61	138.59	17	12

Measurements have been done using the MMT M290 device using the procedure described in the MMT M290 manual [10]. The procedure is in agreement with the AATCC Method 195 -201 standard [11]. In the method the inner – upper surface of fabric means the surface which adheres to the user’s skin while wearing the clothing. According to the standard for each investigated fabric 5 repetitions are performed for fabric samples in square shape 5 cm x 5cm. Moisture management properties of fabrics are evaluated by placing a fabric sample between two horizontal (top and bottom) electrical sensors, each with seven concentric pins (Fig. 3).



**Fig. 3.** The bottom sensor of the MMT with the concentric pins.

During the test a pre-defined amount of test solution (synthetic sweat) is introduced onto the upper side (skin side) of the fabric, and then the test solution is transferred onto the material in three directions (Fig. 4).



**Fig. 4.** The upper sensor of the MMT with the drop of the testing solution.

Measurement is performed in standard climatic conditions:  $65 \pm 5$  % RH and  $20 \pm 2$  °C ambient temperature. The test procedure takes 20 min. The MMT measures and records the changes in electrical resistance of specimen due to the changes in liquid content. Next, the parameters characterizing the liquid moisture transport are calculated by the MMT software according to the appropriate algorithms. The following parameters are determined:

- for the top (T) and bottom (B) surface of the fabric:
  - o wetting time: WTT and WTB; in [s],
  - o absorption rate: TAR and BAR; in [%/s],
  - o maximum wetted radius: MWRT and MWRB; in [mm],
  - o spreading speed: TSS and BSS; in [mm/s],
- and general parameters for whole fabric:
  - o accumulative one-way transport index R; [-],
  - o overall moisture management capacity (OMMC); [-].

On the basis of the results the MMT software classifies the measured fabrics into the appropriate type from the waterproof fabric till the moisture management fabric. The fabric is also classified according to the value of particular parameters to the grade from 1 to 5. Higher grade means better performance of the fabric in the aspect of the liquid moisture transport. In the MMT software there are also available different graphs which illustrate the changes of water content in the measured fabric. In order to stretch the samples by a certain size the MMT Stretch Fabric Fixture device [12, 13] was applied (Fig. 5).



**Fig. 5.** The MMT Stretch Fabric Fixture device.

The round sample of 140 mm diameter is placed on the table of the device, stretched to the percentage required and next locked in the fabric clamp. The excess fabric beyond the clamp circumference is trimmed. The sample prepared in such a way is placed in the M290 MMT test area (Fig. 6).



**Fig. 6.** Stretched sample placed in the measuring area of the MMT.

The device enables to extend the fabric precisely to different sizes from 15 % each 5 % to 50 %. In presented investigations the stretch percentage of 15 % was applied.

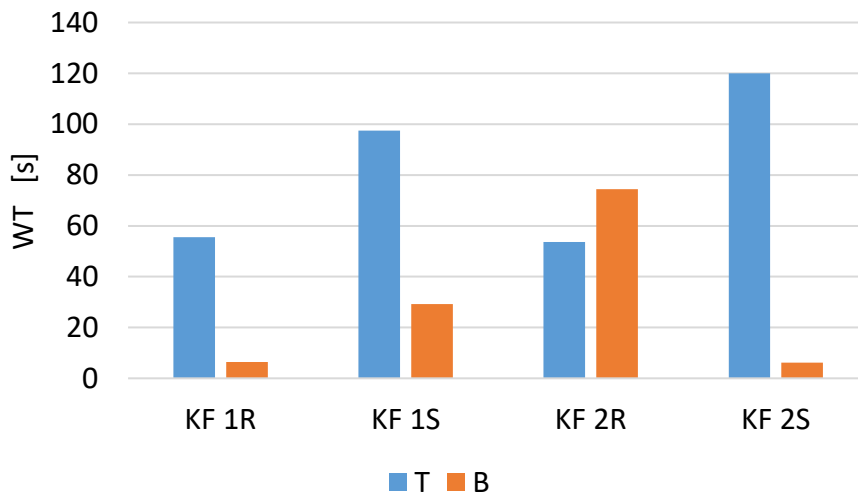
### 3. Results and discussion

The results of measurement of the relaxed and stretched fabrics using the MMT device are presented in the Tab. 2 .

**Tab. 2.** Results from the MMT for the relaxed and stretched fabrics.

Sample	State	WT T s	WT B s	TAR %/s	BAR %/s	TSS mm/s	BSS mm/s	R -	OMMC -
KF 1	Relaxed	55.52	6.48	245.49	50.85	0.24	0.80	424.31	0.41
	Stretched	97.42	29.18	28.92	57.05	0.14	0.60	690.39	0.54
KF 2	Relaxed	53.69	74.47	228.50	29.65	0.32	0.32	-59.64	0.27
	Stretched	120.00	6.12	0	67.06	0	1.61	1091.9	0.72

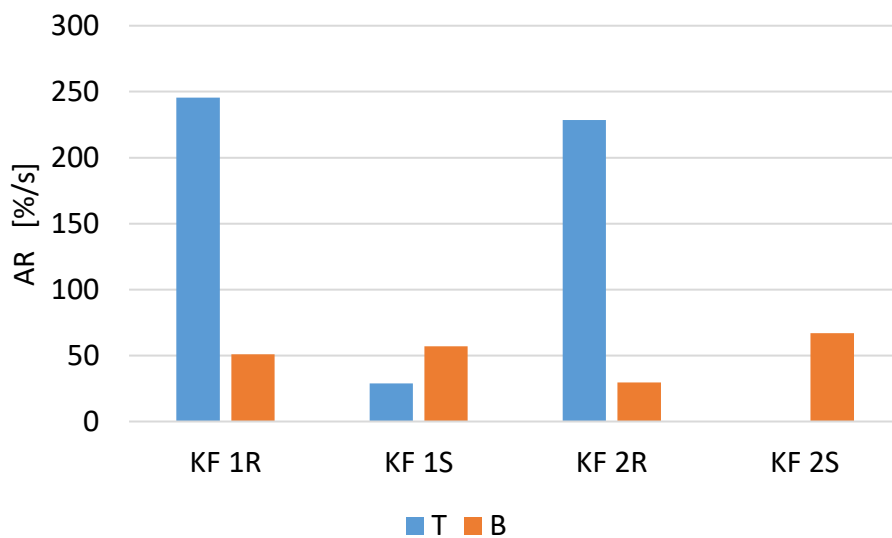
On the basis of the results it was stated that the fabrics differ between each other in the aspect of their liquid moisture transport properties. Both fabrics are made of cotton but they have different weaves and basic structural parameters. The wetting time (Fig. 7) of the tops surface of samples in the relaxed state is similar for both investigated fabrics: 55.52 s for the KF 1 fabric and 53.69 for the KF 2 fabric. In the case of the bottom surface the wetting time of the fabric KF 2 (rib stitch) in the relaxed state is significantly higher -74.47 s than that for the KF 1 fabric (single jersey) – 6.49 s. After stretching by the 15 % the wetting time changed significantly. The wetting time for the top surfaces increased after stretching - to 97.42 s for the KF 1 fabric and to 120 s for the KF 2 fabric. The wetting time for the bottom surface increased for the KF 1 fabric to 29.48 s whereas for the KS 2 fabric – decreased to 6.12 s. It is due to the fact that stretching caused the structure of both fabrics more loose with bigger open pores between threads. Thus, the testing solution was transferred from the top to the bottom surface easier and quicker due to the gravity.



**Fig. 7.** Wetting time of the investigated samples: T – top surface, B – bottom surface, R – relaxed sample, S – stretched sample.

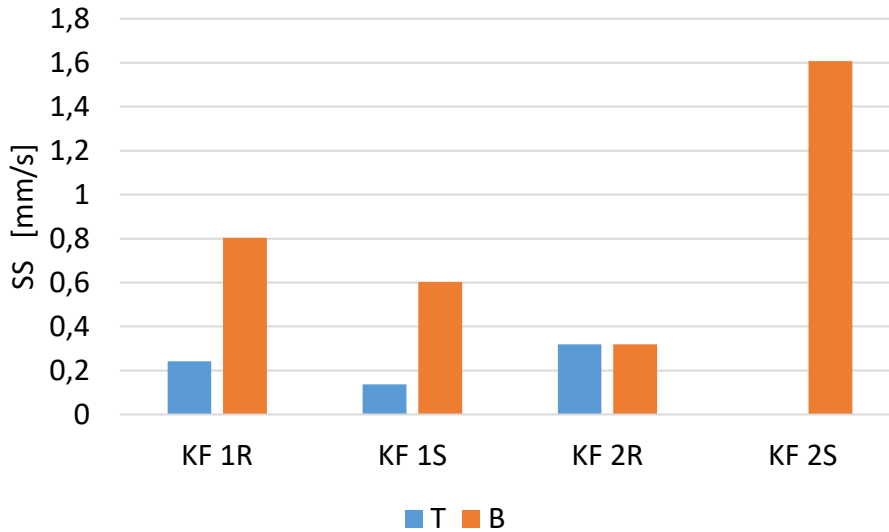
The results of the wetting time are in agreement with the results of the absorption rate (Fig. 8). The highest absorption rate was observed for the top surface of the

samples in the flat state - 245.49 %/s for the KF1 fabrics, and 228.50 %/s for the KF 2 fabric. The absorption rate for the bottom surface of the relaxed samples is much lower than that for the top surface. It is 50.85 %/s for the KF 1 fabric, and 29.65 %/s for the KF 2 fabric. After stretching the absorption rate for the top surface decreased dramatically. For the KF 1 fabric it is 28.92 %/ s and 0 %/s for the KF 2 fabric. It is due to the fact that after stretching the open pores between threads of the fabrics increased and the testing solution was transferred very quickly to the bottom surface. In the same time the liquid on the top surface was absorbed in small amount and very slowly, and in the case of the KF 2 fabric the absorption in the top surface was not observed.



**Fig. 8.** Absorption rate of the investigated samples: T – top surface, B – bottom surface, R – relaxed sample, S – stretched sample.

In both cases the KF1 and the KF 2 fabrics the absorption rate for the bottom surface increased after stretching, and greater increase was observed for the KF 2 (rib stitch) fabric. The spreading speed (Fig. 9) presents the opposite tendency to that observed for the wetting time.



**Fig. 9.** Spreading speed of the investigated samples: T – top surface, B – bottom surface, R – relaxed sample, S – stretched sample.

The highest spreading speed is observed for the bottom surface of the KF 2 fabric in the stretched state – it is 1.61 mm/s. Generally, the spreading speed for the bottom surface is significantly greater than that for the top surface with one exception: the KF 2 fabric in the relaxed state. In this case the spreading speed for the top and bottom surface is the same – 0.32 mm/s. Probably, it results from the fact that both surfaces of the rib strict fabric are identical. However, the stretching causes the change of the relation between both surfaces of the KF 2 fabric in the aspect of the liquid spreading on them. In the case of the KF 1 fabric (single jersey) the direction of thread on both surfaces is different. It can be a reason of different liquid spreading on both surfaces.

Two last parameters: R - the accumulative one-way transport index, and the OMMC - Overall Moisture Management Capacity are the synthetic parameters calculated on the basis of the results for both surfaces according to appropriate algorithms built into the MMT software. Positive and high values of the R parameter show that liquid sweat can be transferred from the skin to the outer

surface easily and quickly [31]. The value of the OMMC parameter can be in the range from 0 to 1. The higher value of the OMMC parameter is the better ability of fabrics to manage a liquid moisture. Results of the R and the OMMC (Tab. 2) show that the stretching by 15 % of stretch significantly improved the performance of both investigated fabrics. In the relaxed state the value of the R parameter for the KF 2 fabric is negative. It means that the fabric should be assess as poor in the aspect of transport of liquid moisture form the top to the bottom surface of the fabric. In the case of the KS 1 fabric in the relaxed state the value of the R parameter is high. It classifies the KF 1 fabric to the excellent grade [10] in the aspect of transfer of the liquid moisture form the top to the bottom surface. It is also observed that the improvement of the liquid moisture management capacity of the KF 2 fabric is much more significant than that of the KF 1 fabric. Comparison of the results for the relaxed samples show that the KF 1 fabric transfer the liquid moisture better than the KF 2 fabric. After stretching the relation is opposite.

#### **4. Summing up**

The cotton knitted fabrics of different structure have been measured in the range of their liquid transport properties. The measurement has been done for the fabrics in the relaxed state and stretched by the 15 % of stretch. The measurement has been performed by means of the Moisture Management Tester MMT M290. In order to stretch the fabrics the MMT Stretch Fabric Fixture device which is a supplementary device to the MMT. Applied method and instruments allow to assess the liquid moisture transport performance of the knitted fabrics in a complex way. Obtained results showed that the fabrics made of the same raw material but of different basic structural parameters differ between each other in the range of the parameters characterizing the liquid moisture transport. On the basis of the results we can state that stretching significantly improves an ability of the knitted fabrics to transfer the



liquid moisture. However, improvement of liquid transport performance of the cotton knitted fabrics is also modified by the fabric structure.

## Acknowledgements

Research is partially funded by the National Science Center as part of the research project entitled "Geometric, mechanical and biophysical parameterization of three-dimensional woven structures"; project number: No. 2016/23 / B / ST8 / 02041

## References

- [1] Matusiak M., *Moisture Management Properties of Seersucker Woven Fabrics of Different Structure*, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, vol. 27, No. 3, 2019, str. 43-50.
- [2] Nemcokova R., Glombikova V., Komarkova P., *Study on Liquid Moisture Transport of Knitted Fabrics By Means of MMT, Thermography and Microtomography Systems*, *Autex Research Journal*, Vol. 15, No 4, 2015, str. 233-242.
- [3] Patnaik A., Rengasamy R.S., Kothari V.K., Ghosh A. *Wetting and Wicking in Fibrous Materials*, *Textile Progress* 38:1, 2006, str. 1-105.
- [4] Kissa E. *Wetting and wicking*. *Textile Research Journal* No. 66, 1996, str. 660-668.
- [5] AATCC Test Method 1978- 2020, Horizontal Wicking of Textiles.
- [6] AATCC Test Method 197 - 2012, Vertical Wicking of Textiles.
- [7] Özdil N., Süpüren G., Özçelik G., Průchová J. *A Study on The Moisture Transport Properties of the Cotton Knitted Fabrics in Single Jersey Structure*. *Tekstil ve Konfeksiyon* 3/2009, 2009, str. 218-223.
- [8] Mayur B., Mrinal C., Saptarshi M., Adivarekar R., *Moisture Management Properties of Textiles and Its Evaluation*, *Current Trends in Fashion Technology & Textile Engineering* 3(3): 2018, str. 555-611.
- [9] Öner E., Atasagun H.G., Okur A., Beden A.R., Durur G., *Evaluation of moisture management properties on knitted fabrics*, *Journal of The Textile Institute* 104:7, 2013, str. 699-707.
- [10] MMT M 290 manual. SDL Atlas Ltd. 2017.
- [11] AATCC Test Method 1975-2011, Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics.
- [12] MMT Stretch Fabric Fixture. Instruction Manual. SDL Atlas Ltd Ver.1.0, 2020.
- [13] Sukhbat O., Matusiak M., *Liquid Moisture Transport in Knitted Fabrics in Relaxed and Stretched State*, *Communications in Development and Assembling of Textile Products*, Vol. 3, No. 2, 2022, str. 127-136.

## Wpływ szwu na transport płynnej wilgoci w tkaninach

The influence of the seam on the transport of liquid moisture in woven fabrics

Dominika Kamińska<sup>1,2\*</sup>, Małgorzata Matusiak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Lodz University of Technology, Faculty of Material Technologies and Textile Design, Institute of Architecture of Textiles, Poland,*

<sup>2</sup>*Institute of Security Technologies 'MORATEX', Lodz, Poland*

---

### Abstract

The human body is a lump, sewing and modeling clothes requires many stitches in places that produce sweat in a liquid form, these are: armpit, back, inner thighs. The finished seam consists of more than 2 layers of materials, and thus the property of the seam to manage moisture is difficult. Cotton woven fabric was tested and the seams on the left and right side of the woven fabric were compared. The test of liquid moisture transport was carried out on the SDL Atlas Moisture Management Tester. The samples were compared with each other.

### Abstrakt

Ciało ludzkie jest bryłą, szycie i modelowanie ubrań wymaga wielu szwów w miejscach, w których wydziela się pot w postaci płynnej, są to: pachy, plecy, wewnętrzna strona ud. Gotowy szew składa się z więcej niż 2 warstw materiałów, a zatem właściwość szwu do zarządzania wilgocią nie jest łatwa. Badaniom poddano tkaninę bawełnianą, porównano ze sobą szwy, które zostały wykonane na lewej i prawej stronie tkaniny. Badanie transportu wilgoci w postaci cieczy przeprowadzono na aparacie SDL Atlas Moisture Management Tester. Próbki zostały ze sobą porównane.

*Keywords:* seam, transport of liquid, woven fabric, weave

*Słowa kluczowe:* szew, transport wilgoci, tkanina, splot

---

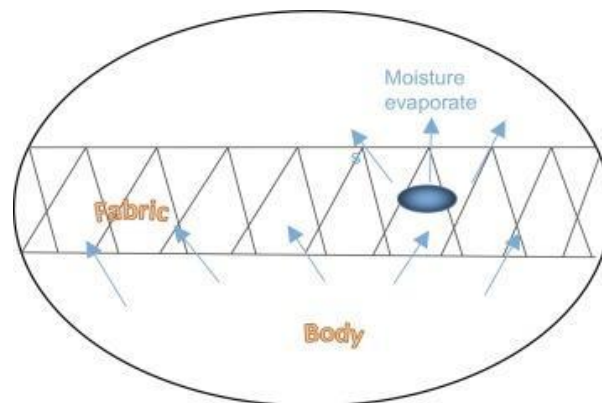
\* autor korespondencyjny: dominika.kaminska@dokt.p.lodz.pl

DOI: 10.57636/67.2022.1.10

## 1. Introduction

The seam is the basic fastener of the pieces of fabric. By sewing together pieces of fabric, we can create clothes, bedding, sails, uniforms, etc. The human body is a lump, sewing and modeling clothes requires many stitches in places that produce sweat in a liquid form, these are: armpit, back, inner thighs. The finished seam consists of more than 2 layers of materials, and thus the property of the seam to manage moisture is difficult. It is important that not only the textile material has the ability to wick away moisture, but also the seams should have similar properties, i.e. not retain moisture. Maanvizhi, Prakash, Rameshbabu [1] investigated the effect of seams on the comfort of use in sportswear, i.e. the ability to manage moisture, the breathability of the seam and whether its design does not irritate the user's skin.

Moisture transport in the form of liquid plays a very important role in shaping physiological comfort, which is a basic feature in the use of clothing. Ensuring the comfort of using clothing is currently one of the most important criteria in its production. From the point of view of physiological comfort, the ability to manage a moisture through clothing fabrics is very important [2]. The transport of moisture in liquid form through the fabric is shown in Fig. 1.



**Fig. 1.** Moisture management in clothing [3].

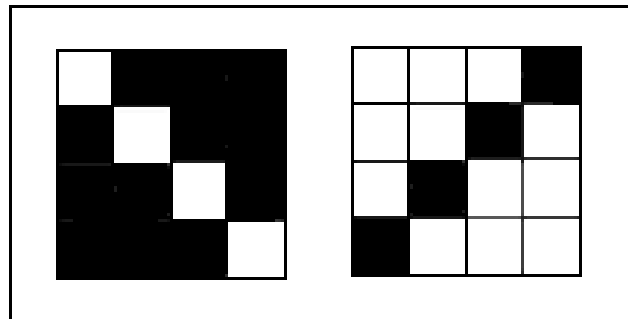
Woven fabrics are the most commonly used textile materials in the production of clothing. As woven fabrics are one of the most widely used textiles in the production of clothing. Moisture management has the following functions [4, 5]

- regulation of body temperature - sweat is produced when body temperature exceeds 37<sup>0</sup>C. Suitable transport of moisture from the body surface to the environment reduces the body temperature;
- control of cloth weight increase;
- reducing skin damage.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

A pair of cotton woven fabrics with weaves: twill 3/1 S (right side of the woven fabric), twill 1/3 Z (left side of the woven fabric) sewn with stitches with a stitch pitch of 3 mm. Weave reports are presented in Fig. 2.



**Fig. 2.** Weave applied in the fabric variants manufactured, from left: twill 3/1 S, twill 1/3 Z.

All fabrics have been finished in the same way. The finishing process included: desizing, washing, rinsing and drying. The basic parameters of the tested fabrics are shown in Tab. 1.

**Tab. 1.** Basic structural properties of fabrics investigated.

Parameter	Unit	Value
Weave	-	3/1 S; 1/3 Z
Weft density	<i>threads·dm<sup>-1</sup></i>	110
Warp	-	60 tex
Weft	-	100 tex
Warp density	<i>cm<sup>-1</sup></i>	32.0
Weft density	<i>cm<sup>-1</sup></i>	16.0
Mass per square metre	<i>g·m<sup>-2</sup></i>	379
Warp crimp	%	11.8
Weft crimp	%	4.1
Thickness	<i>mm</i>	0.8
Stitch pitch	<i>mm</i>	3

The samples were folded in half and stitched and then folded. The test samples are shown in **Fig. 3**.



**Fig. 3.** Test samples, from left: seam 1 (twill 3/1 S), seam 2 (twill 1/3 Z).

## **2.2. Methods**

Moisture transport through the seams was tested using the Moisture Management Tester (MMT) M290 from SDL Atlas according to the device manual based on the AATCC Method 195 -2011 [6]. This instrument is used to evaluate textiles in the transport of moisture in the form of liquid through these materials. The sample is placed horizontally in the instrument between the upper and lower sensors. A sweat-like solution is dropped to the centre of the upper surface (skin side) of the test sample. As the solution passes through the sample, changes in electrical resistance are measured and recorded.



**Fig. 4.** Moisture Management Tester M290.

The test solution (synthetic sweat) is carried through the material in three directions [7]:

- spreading on the upper surface of the fabric,
- moisture transfer through the fabric from the top to the bottom surface,
- spreading on the lower surface of the fabric.

The MMT provides the values of the following parameters were determined:

- WT T – wetting time of top surface, in s,
- WT B – wetting time of bottom surface, in s,
- TAR – absorption rate of top surface, %/s,
- BAR – absorption rate of bottom surface, %/s,
- MWR<sub>top</sub> – maximum wetted radius for top surface, mm,
- MWR<sub>bottom</sub> – maximum wetted radius for bottom surface, mm,
- TSS – spreading speed on top surface, mm/s,
- BSS – spreading speed on bottom surface, mm/s,
- R – accumulative one-way transport index, %,
- OMMC – Overall Moisture Management Capacity.

The MMT can identify 7 types of fabrics:

- waterproof fabric,
- water repellent fabric,
- slow absorbing and slow drying fabric,
- fast absorbing and slow drying fabric,
- fast absorbing and quick drying fabric,
- water penetration fabric,
- moisture management fabric.

The aim of the work was to test the seams for their ability to manage moisture. Five samples of each seamed fabric were prepared. The site of the drops was exactly above the seam.

### 3. Results

Results from the Moisture Management Tester are presented in Tab. 2 and 3, which present mean values from 5 measurements and the standard deviation of the results (in brackets).

**Tab. 2.** Results from Moisture Management Tester.

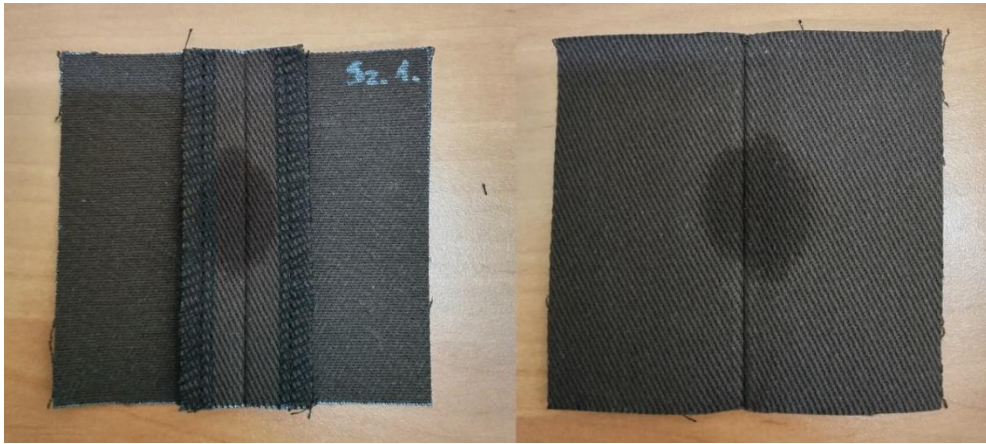
Sample	Weave	WT T	WT B	TAR	BAR	MWR <sub>top</sub>
		<i>s</i>	<i>s</i>	<i>%/s</i>	<i>%/s</i>	<i>mm</i>
1	Twill 3/1 S	5.71	6.33	27.24	28.92	12
		(0.56)	(0.63)	(3.02)	(2.70)	(2.74)
2	Twill 1/3 Z	6.40	7.79	34.36	31.11	10
		(0.84)	(1.11)	(0.70)	(1.70)	(-)

**Tab. 3.** Results from Moisture Management Tester continue.

Sample	Weave	MWR <sub>bottom</sub>	TSS	BSS	R	OMMC
		<i>mm</i>	<i>mm/s</i>	<i>mm/s</i>	<i>%</i>	<i>-</i>
1	Twill 3/1 S	11	1.57	1.44	36.38	0.19
		(2.24)	(0.28)	(0.24)	(40.62)	(0.07)
2	Twill 1/3 Z	10	1.38	1.18	-8.22	0.12
		(-)	(0.13)	(0.14)	(44.70)	(0.06)

On the basis of the obtained results, it was found that the tested samples differ in terms of the values of the indicators characterizing the moisture transport. The view of the samples after the test is shown in Fig. 5 – 6.





**Fig. 5.** Photo of the right and left side of sample 1 (twill 3/1 S) after test.



**Fig. 6.** Photo of the right and left side of sample 2 (twill 1/3 Z) after test.

Among all the parameters, it is easier to describe the values of the one – way transport index (R indicator) and OMMC indicator (Overall Moisture Management Capacity). The classification of fabrics according to the value of the accumulative one – way transport index is as follows [6]:

- $< -50$  – very poor,
- $-50 - 100$  – poor,
- $100 - 200$  – good,

- 200 – 400 – very good,
- > 400 – excellent.

The R indicator characterizes the transport of liquid from the inside of the fabric to the outside. The one – way transport index (R indicator) is defined as variability of moisture accumulation between bottom and top layer of fabric [8]. Positive and high values of the R parameter show that sweat can be easily and quickly drained from the body surface. According to the above classification and the results presented in Tab. 3 it can be concluded that all samples according to the program classification achieved a poor result. Comparing samples 1 and 2, it can be noticed that the higher value of the R indicator was achieved by sample 1, i.e. the one in which the 3/1 S twill weave was the upper and lower side. In the case of 2 layers of fabrics, the moisture has to travel a longer distance. The OMMC indicator (Overall Moisture Management Capacity) is calculated by the software using 3 parameters:

- absorption rate of bottom surface,
- moisture spreading speed for the bottom surface of the sample,
- accumulated one – transport index.

The classification of fabrics according to the value of the Overall Moisture Management Capacity is as follow [6]:

- 0 – 0.2 – very poor,
- 0.2 – 0.4 – poor,
- 0.4 – 0.6 – good,
- 0.6 – 0.8 – very good,
- 0.8 – 1 – excellent.

Overall Moisture Management Capacity for all samples are classified as very poor from a moisture management point of view. Despite slight differences in the test results, it can be concluded that sample 1, in which the upper and lower layer was a 3/1 S twill weave, achieved a better result compared to sample 2. In the case

of 2 layers of fabrics, the moisture has to travel a longer distance. Fig. 7 and 8 show the moisture content of the woven fabric after 2 minutes of measurement for samples 1 and 2.

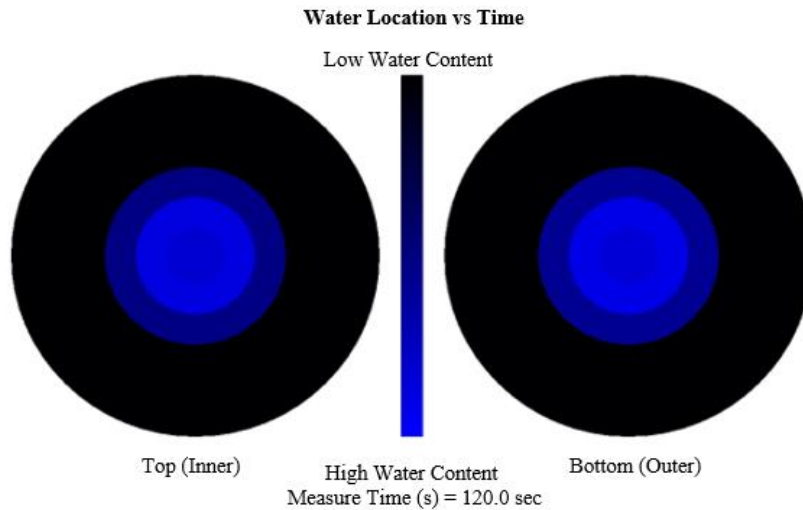


Fig. 7. Moisture content of the top and bottom surface for sample 1 after 2 minutes of measurement.

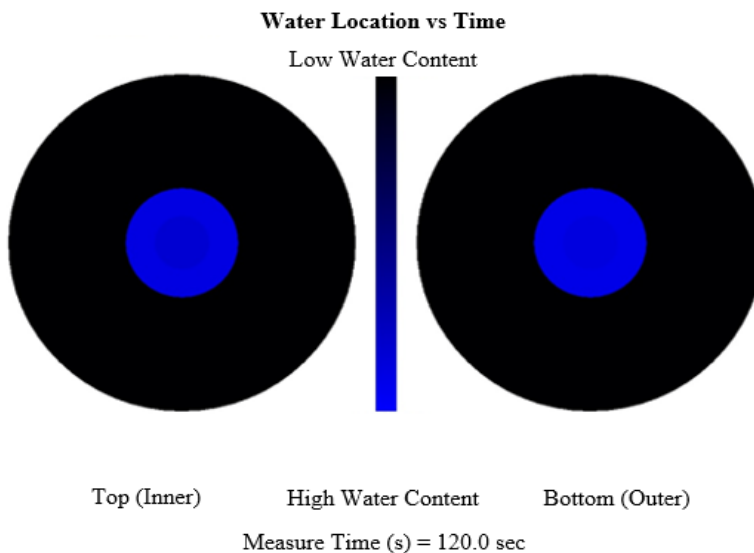


Fig. 8. Moisture content of the top and bottom surface for sample 2 after 2 minutes of measurement.

Comparing Fig. 7 and 8, it can be seen that in sample 2 the moisture is more concentrated than in sample 1. This applies to both surface.

#### **4. Conclusions**

- Both samples did not achieve satisfactory results. Due to the fact that cotton has hydrophilic properties and moisture had to penetrate through 2 layers of the fabric, the results are not satisfactory.
- The article "Effect of Stitch Density and Stitch Type on the Moisture Management Properties of Seams for High Active Sportswear Application" presents the results of research on moisture transport through seams in sportswear. Test results show that without seam modification, a reliable assessment of the moisture transport through these seams cannot be made.
- Despite of slight differences in the test results, it can be concluded that sample 1, in which the upper and lower layer was a 3/1 S twill weave, achieved a better result compared to sample 2 which the upper and lower layer was a 1/3 Z twill weave.
- To exhaust the topic of moisture transport through the seams, several types of seams and different types of thread should be used. In my research, I focused only on the most basic seam, which is found in most clothing materials.
- In order to find out what is the real effect of the weave on moisture transport, a number of different studies should be undertaken. First of all, take measurements in different places of the weave. This is a very interesting topic that requires more research.

## Acknowledgements

Research partly funded by the National Science Center as part of the research project entitled "Geometric, mechanical and biophysical parameterization of three-dimensional woven structures"; project number: No. 2016/23 / B / ST8 / 02041

## References

- [1] Maanvizhi M., Prakash C., Rameshbabu V.: *Effect of Stitch Density and Stitch Type on the Moisture Management Properties of Seams for High Active Sportswear Application*, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2020, Vol. 28, 6, str. 144.
- [2] Chinta S.K., Gujar PD.: *Significance of Moisture Management in Textiles*, International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology 2013; 2, 6, str. 2104-2114.
- [3] Motlogelwa S.: *Comfort and durability in high-performance clothing*, Chapter in: High-Performance Apparel: Materials, Development, and Applications, edited by: John McLoughlin and Tasneem Sabir, Woodhead Publishing Series in Textiles, 2018, ISBN 978-0-08-100904-8, str. 209 – 219.
- [4] Baker L.B.: *Physiology of sweat gland function: The roles of sweating and sweat composition in human health*, Taylor & Francis Group, UK, 2019, vol. 6, no. 3, str. 211–259.
- [5] Andersson: *Function of moisture management*, Ph.D RESEARCH SCHOLAR (DST INSPIRE FELLOW) at Chaudhary Charan Singh Haryana Agricultural University;
- [6] AATCC Test Method 195-2011, *Liquid Moisture Management Properties of Textile Fabrics*.
- [7] SDL Atlas MMT M 290 manual.
- [8] Jebastin Rajwin A, Prakash C.: *Effect of Modified Yarn Path on Ring Spinning on the Moisture Management Properties of the Cotton Fabrics*, Journal of Natural Fibres, 2019 available at: <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1650157>.

## Phytotests - a method to fast evaluation of the biostimulant potential of different organic industrial waste

Fitotesty - metoda szybkiej oceny potencjału biostymulacyjnego różnych organicznych odpadów przemysłowych

Dorota Gendaszewska<sup>1\*</sup>, Dorota Wieczorek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Łukasiewicz Research Network – Łódź Institute of Technology

---

### Abstrakt

W procesie produkcji skóry powstają duże ilości odpadów stałych, zawierających niebezpieczne, ale i wartościowe składniki. Dlatego głównym przedmiotem zainteresowania badawczego jest eliminacja zanieczyszczeń i wykorzystanie w jak najbardziej efektywny sposób stałych odpadów skórzanych. Również odpady drzewne są potencjalnie ważnym źródłem surowców. Tego rodzaju odpady powstają jako produkt uboczny podczas pozyskiwania i przetwarzania drewna na całym świecie. Zastosowanie kory ma wyjątkowe znaczenie ze względu na jej unikalne składniki chemiczne i niezwykłą strukturę. Kora drzewa iglastego jest wykorzystywana do produkcji chemikaliów i materiałów, a także bioenergii. W wyniku modyfikacji organicznych odpadów, chemicznych bądź biologicznych, można uzyskać produkty o wartości dodanej – biostymulatory roślin. W pracy zaprezentowano wyniki badań z użyciem testów Phytotoxikit, które mogą służyć nie tylko jako cenne narzędzie w badaniach ekotoksikologicznych, ale również mogą stanowić doskonałą metodę szybkiej oceny działania biostymulatorów organicznych.

### Abstract

High amounts of solid waste containing hazardous and high-value components are generated during the leather making process. Therefore, the elimination of the pollution and resource utilization of leather solid waste is the primary research interest. In addition, wood waste is also a potentially important source of raw materials. This type of rainfall is produced as a by-product of timber harvesting and processing around the world. The use of bark is of exceptional importance due to its unique chemical components and unusual structure. Conifer bark is used to produce chemicals and materials as well as bioenergy. As a result of the modification of organic waste, chemical or biological, it is possible to obtain products with added value - plant biostimulants. The paper presents the results of research with the use of Phytotoxikit tests, which can serve not only as a valuable tool in ecotoxicological research but also can be an excellent method for a quick assessment of the effects of organic biostimulants.

*Słowa kluczowe: odpady skórzane, kora, fitotesty, biostymulatory*

*Keywords: leather waste, bark, phytotests, biostimulants*

---

\* autor korespondencyjny: Dorota Gendaszewska, dorota.gendaszewska@lit.lukasiewicz.gov.pl  
DOI: 10.57636/67.2022.1.11

## **1. Introduction**

Millions of tons of leather waste from the tanning process in the leather industry are released at onshore locations. These solid wastes might contain large amounts of trivalent chromium Cr (III). Although Cr (III) is not considered hazardous, its oxidation to the highly toxic hexavalent chromium Cr (VI) due to burning poses environmental concerns. Therefore, conventional disposal options, such as burning and landfilling, are not environmentally beneficial approaches to this waste disposal. The effective conversion of these wastes into valued products can be a viable option [1]. For example, recovery and reuse of protein components of the waste can reduce the amount of landfilled waste which will reduce the negative impact on the natural environment. [2]. Numerous research of the treatment and application of leather wastes have been reported [3-5]. Shavandi et al. described the dissolution, extraction, and biomedical application of keratin [5]. The leather wastes can also be used in the production of biodiesel, biogas, biopolymers, adsorbent materials, agriculture applications, and others [4]. Using these waste in agriculture seems to be of particular interest. In the work of Nabavinia et al., the influence of tannery waste on chemical and physicochemical properties of soil and the yield of radish was investigated [6]. The addition of waste in fertilizers increased the content of nitrogen and phosphorus in the soil, causing an increase in fresh and dry matter of vegetables and tannery waste can also be used to produce vermicompost (the end-product of the breakdown of organic matter by earthworms) to increase the amount of fruit or plants [7]. Another interesting solution is the use of collagen hydrolysates from tannery waste in the coating process of leguminous seeds. Numerous studies show that the coating containing the collagen preparation provides the plant with favorable conditions in the early growth phase [8-10]. The rational and effective use of natural resources, including the improvement of existing technologies is currently an important task [11]. Along with other natural

materials, stored waste bark can be another example of wasting a valuable raw materials. Most of hundreds million tons of waste bark are incinerated, landfilled or used for thermal energy production [12]. Burning the waste bark is not cost-effective due to its low heating value and its high ash and moisture content. However, tree bark contains important extractives, and large-tonnage waste bark is a huge raw material resource for manufacturing valuable chemical products [11]. As reported in the literature, the wastes from wood processing have been used for air purification (biofilter) and water purification, which allows for the binding of different harmful ions (lead, mercury, cadmium). Bark can be also used as a substrate for anaerobic fermentation. In addition, the bark is used to obtain substances with bactericidal and hydrophobic properties, such as wax, which is widely used in the cosmetic industry. The bark is also successfully used to create effective environmentally friendly insulation materials. What is more, waste bark can be used in agriculture for mulching which reduces evaporation from the soil surface. As a consequence, the soil needs fewer additional artificial fertilizers. All mentioned advantages of bark, easy availability and the problem of its use, prompted the authors to use the bark as an additive to the soil in plant cultivation.

Chemical methods which are used to assess the impact of the soil environment on plant growth, are not always quick and cheap. Therefore, the practice of environmental monitoring more often uses biological methods such as biotests, which in most cases meet such conditions. As a consequence, biotests are becoming a supplement to routine laboratory practice [13]. Plants, mainly seed plants, are commonly used to determine the degree of soil contamination with heavy metals, pesticides, or PAHs. Contamination assessment includes seed germination, seedling growth, and root inhibition. The growth of seedlings is based on the analysis of the phytotoxic effects of pollutants on plants at the stage of seed germination and seedling development [14,15]. These tests can also be used to investigate the effect of soil constituents that are intended to support the growth of



seeds. For this reason, this paper presents the results of toxicological research on the impact of the admixtures of waste from the leather and wood industry in soil on the growth of sugar peas using popular, cheap and effective phytotests. It is worth noting that the study also examined the influence of both types of waste after microbiological modifications with the use of a selected yeast isolated from the natural environment.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Waste materials**

The bark used in research is a product widely available on the Polish market. The purchased coniferous bark combines various fractions of pine bark, dry matter content min. 60%, the pH is 4. Before starting the tests, the bark was ground into fine dust in an electric grinder with a power of 2400 W for 1 min. The material prepared in this way was introduced directly into the soil, as well as it was added to the liquid culture for microbiological treatment. The chrome-tanned leather shavings were also ground on an electric grinder. This material, which was only added to the soil, had the typical characteristics of semi-finished leather: moisture 51%, total ash 8.6%, total nitrogen 16.5%, chromium oxide 4.4%, and pH of aqueous extract 4.2. The picture below shows the appearance of the bark of conifers.



**Fig. 1.** Bark of conifers.

## 2.2. Biological material

### 2.2.1. Microorganisms

Yeast were isolated from the soil sample contaminated by petroleum hydrocarbons and high content of heavy metals. The isolation was carried out in the Łukasiewicz Research Network - Institute of Leather Industry. The standard method of isolation from soil i.e. diluting the population of organisms in a physiological solution of sodium chloride was used. Then, the diluted suspensions were inoculated on Petri dishes with an appropriately selected solid medium that stimulated the growth of the organisms sought. Reduction inoculations were performed on the appropriate media for fungi (YPG medium) and bacteria (TSA medium), obtaining single colonies. A preliminary study was carried out by biochemical methods identification of microorganisms by determining their properties. So far, it has been shown that yeast is much more suitable for industrial biotechnological processes due to its rapid growth and greater resistance to environmental stress than bacteria. For this reason, an isolated and biochemically identified yeast strain of the *Dipodascaceae* family was selected for further research.

### 2.2.2. Biological modified methods of waste

Yeasts from the *Dipodascaceae* family were stored on slants in at 4°C on a modified YPG medium composed of 1.5% (w/v) yeast extract, 0.5% (w/v) sodium chloride, 2% (w/v) agar. The slant over with 10 ml of saline and left for 10 minutes was poured. Then, after washing the microorganism cells from the slant, the optical density (OD 600) was measured on a spectrophotometer at a wavelength of 600 nm. The resulting suspension diluted with saline until the culture density was  $OD_{600} = 1,000$ . The 0.4 ml stock suspension prepared in this way was transferred to 100 ml

flasks containing 40 ml sterile YPG medium and the waste bark in the amount of 1% (w/v). The biological modified was carried out for 48 h at 30°C on an orbital shaker (190 rpm). The pH of the medium before sterilization (121°C, 45 min) was 6.0.

### 2.2.3. Plants material

The research was conducted with one legumes cultivars (Hłuviecki sugar pea in Latin *Pisum sativum*) grown in laboratory conditions at the Łukasiewicz Research Network – Łódź Institute of Technology. These grains were purchased from W. Legutko Breeding and Seeding Company Sp. z o.o. (Poland). The purchased sugar peas are characterized by the formation of fine and fiberless pods. Plants grow up to 50 cm. The picture below shows the appearance of the grains.



**Fig. 2.** Sugar pea seeds.

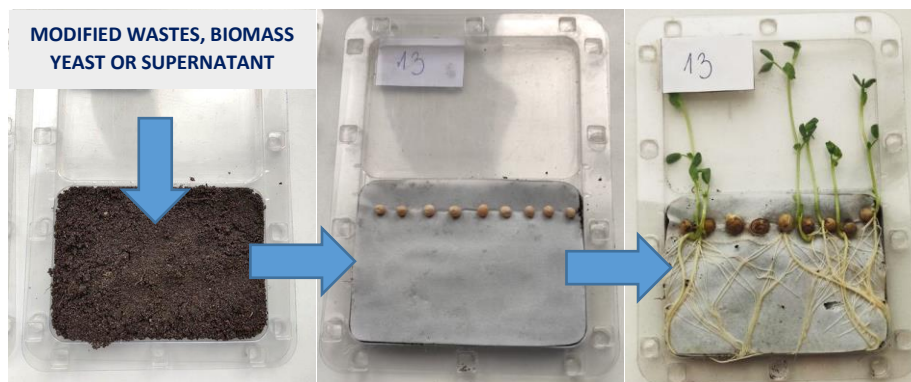
### 2.3. Biological assay

Phytotoxkit – set for the germination and early plant growth testing. Assay plates were filled with 100 g (65 ml) of tested soil and moistened with distilled water to 100% water capacity and covered with filter paper. Then, to soil different organic biostimulators were added (Tab. 1). The next step procedures the test plant seeds (Hłuviecki sugar pea in Latin *Pisum sativum*) were applied at 10 pieces per plate.

**Tab. 1.** Description of tested variants.

Description	Code
100 g of soil and 0.35 g bark	A 1
100 g of soil and 0.2 g biological modified bark	A 3
100 g of soil and 0.35 g (biological modified bark + biomass yeast)	A 5
100 g of soil and 15 ml bark supernatant after centrifugation	A 7
100 g of soil and 15 ml (biological modified bark/yeast supernatant after centrifugation)	A 9
100 g of soil and yeast supernatant after centrifugation	A 11
100 g of soil	Control 1
100 g of soil and 0.2 g chrome-tanned leather shavings + 0,2 g bark	B 1
100 g of soil and 0.3 g biological modified bark	B 3
100 g of soil and 0.2 g (biological modified bark + biomass yeast)	B 5
100 g of soil and 5 ml bark supernatant after centrifugation	B 7
100 g of soil and 2.5 ml (biological modified bark/yeast supernatant after centrifugation)	B 9
100 g of soil and 2.5 ml yeast supernatant after centrifugation	B 11
100 g of soil	Control 2

Assay plates were incubated vertically at 25 for 3-5 days. The tests were carried out in triplicate for each variant. The reaction of plants to the presence of organic wastes and stimulant substances intermediates of their metabolism was determined based on the degree of the inhibition or stimulation of seed germination and root growth. All measurements were done using an “Image J” analysis program. The idea of Phytotoxikit tests is shown in Figure 3.



**Fig. 3.** The process of conducting the Phytotoxikit assay.

## **2.4. Data analysis**

The percentage inhibition or stimulations (1) of seed germination (GI) and root growth inhibition or stimulations (RI) for the plants was calculated according to the formula:

$$(1) \text{ GI or RI} = \frac{A-B}{A} \times 100\%$$

where:

A is the mean seed germination level or root length in the control soil;

B is the mean seed germination level or root length in the test soil.

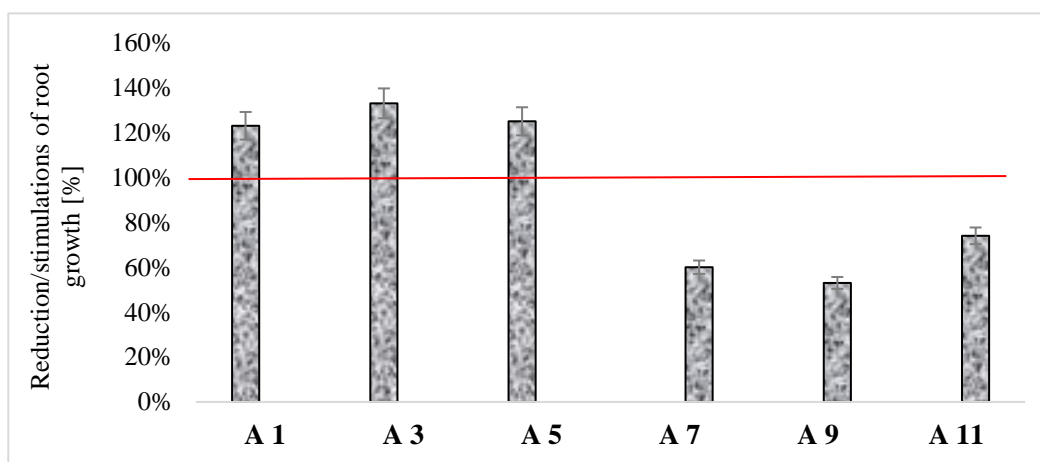
The effect of each variant on GI and RI was analyzed using the Statistica 10.0 program. Significance was set at  $p = 0.0$ .

## **3. Results and Discussion**

The main aim of this study was to investigate the possibility of using phytotests to assess the performance of biostimulators produced by biotechnological methods. It was focused on the analysis of the root length as an indicator of the effect of modified wastes added to the soil. Particular attention was paid to the growth of roots which are more sensitive to biostimulators while seed germination is much less sensitive. Preliminary experiments revealed that in both the reference soil and soil with biostimulators the number of seeds that did not germinate was comparable. Furthermore, it was noted that the germination of seeds alone did not guarantee further growth of plant roots. Literature data prove that germination capacity is only slightly affected by petroleum substances, heavy metals, or other pollutants added to soil [16-18]. Literature reports that biostimulants have a positive effect on germination capacity when seeds were soaked. Most biostimulant effects of modified organic wastes refer to the amelioration of root nutrition, via different mechanisms [19-21]. For this reason, our studies focused on the control of the

percentage inhibition or stimulation of root growth as a key factor affected by the presence of biological modified wastes in soil.

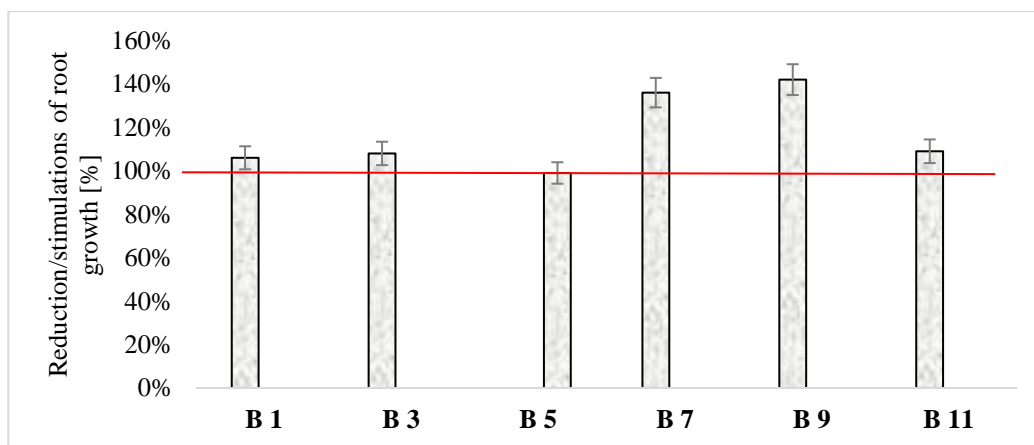
The biological material used in the study was sugar pea (*Pisum sativum* L.). The value of sugar pea (*Pisum sativum* L.) as a crop can be assessed in two ways. Firstly, as the seeds contain 20–24% protein, they are a valuable food and feed source. Secondly, the crop residues that remain in the field after cultivation favorably affect the physical, chemical and biochemical properties of the soil. Sugar pea is considered one of the most important vegetable crops belonging to the legume family [22–24]. The effects of the biostimulators (modified or not biological modified organic wastes) on the pea plants were variable between variants and depended on dose of substances in soil conditions (Fig. 4, Fig. 5 and Fig. 6).



**Fig. 4.** Results of % reduction or stimulations growth of sugar peas in soil with additives (A1-A11) over control after three days of the test.

In the first series (Fig. 4), the best results were obtained for the A3 test. The stimulations of root growth reached 33% as compared to the control sample. The introduction of 0.35 g of biologically modified bark and yeast biomass was effective. These insights are consistent with other works [25, 26]. Yeast extract or yeast biomass is a source of amino acids or cytokines. Amino acids are an easy

source of nitrogen and carbon for soil microorganisms [27]. Cytokinins are one of the main groups of plant hormones that stimulate anabolic processes as well as cell growth and division [28]. The modified bark has more nutrients that are readily available to plants. Such bark is free from phenols and tannins, and it also stores water better. Surprisingly, after the addition of culture supernatants, inhibition of the growth of the root length was observed (A7, A9, and A11). Inhibition on average was greater by over 40% compared to the control sample. This could be caused by an overdose of substances rich in phenols and tannins, or proteins [29]. It was decided to repeat the experiment by changing the doses of additives. The results of the second series of experiments are presented in Fig. 5 and Fig. 6.



**Fig. 5.** Results of % reduction or stimulations growth of sugar peas in soil with additives (B1-B11) over control after three days of the test.

The best results were obtained for the B9 test. The percentage of root length growth stimulation was 42% as compared to the control sample (Fig. 5). The addition of a smaller dose of post-cultivation supernatants to the soil resulted in a significant stimulation of root growth and expansion of the root zone, which is shown in Fig. 6.



**Fig. 6.** Sugar pea growth after 5 days of test (B1 - B11 - test samples, 13 -control sample).

Both the supernatant obtained as an effect of biological modification of the bark and yeast supernatant resulted in better plant growth (Fig. 5). These results are in accordance with those obtained on faba bean for yeast extract [30]. The positive response of sugar pea growth to yeast extract may be due to its high content of cytokines, Vitamin B, organic compounds, and nutrients, which increase the distribution and translocation of metabolites from leaves towards the reproductive organs, thereby increasing sugar pea yield [23]. Treatment of waste bark may contain phenolic compounds, mostly gallic acid derivatives and gallotannins, ellagitannins, and ellagic acid derivatives. Other compounds were low molecular weight phenolic acids and aldehydes [1]. Reports in the literature indicate that the compounds may function as stimulators of growth and plant growth and contribute to the improvement of the yield of crops [3]. On the other hand, the introduced smaller doses of bark, chrome-tanned leather shavings, and bark after modification did not cause statistically significant changes or the stimulation was much lower than in the first series (Fig. 5). In the available literature, there are not many papers on the subject [31].

The nature of biostimulants and their action on plants is diverse. The effectiveness of a biostimulator is strongly dependent on the method of application, species, variety of crop, and concentration. Our study proved showed that the effect of biostimulators on grown of sugar peas was closely related to the dose of organic substances, not their nature (solid or liquid).



#### 4. Conclusions

The obtained results show that Phytotoxikit tests represent an effective tool to employ in the evaluation of the initial performance of biostimulants. Therefore, they can be used for future crop management to stimulate plant growth and productivity. Further experiments will be necessary to investigate in depth the effects of organic biostimulants against other parameters.

#### 5. References

- [1] El-Hout S.I., Attia S.Y., Mohamed S.G., Abdelbasir S.M.: *From waste to value-added products: Evaluation of activated carbon generated from leather waste for supercapacitor applications*, Journal of Environmental Management **304**, 2022. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.114222.
- [2] Sundararajan S., Kannan C.N., Chittibabu S.: *Exploration of chrome shaving hydrolysate as substrate for production of dehairing protease by Bacillus cereus VITSN04 for use in cleaner leather production*, Journal of Cleaner Production **149**, 2017, str. 797-804. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2010.09.009.
- [3] Li Y., Guo R., Lu W., Zhu D.: *Research progress on resource utilization of leather solid waste*, Journal of Leather Science and Engineering **1:6**, DOI: 0.1186/s42825-019-0008-6.
- [4] Rigueto C.V.T., Nazari M.T., De Souza C.F., Cadore J.S., Brião V.B., Piccin J.S.: *Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: an overview of opportunities and challenges*, Journal of Water Process Engineering **35**, 2020, str. 1–12. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101231.
- [5] Shavandi A., Silva T.H., Bekhit A.A., Bekhit A.E.A., *Keratin: dissolution, extraction and biomedical application*, Biomaterials Science **5 (9)**, 2017: 1699–735. DOI: 10.1039/c7bm00411g.
- [6] Nabavinia F., Emami H., Astaræe A., Lakzian A.: *Effect of tannery wastes and biochar on soil chemical and physicochemical properties and growth traits of radish*. International Agrophysics **29**, 2015, str. 333–339. DOI: 10.1515/intag-2015-0040.
- [7] Ravindran B., Lee S.R., Chang S.W., Nguyen D.D., Chung W.J., Balasubramanian B., Mupambwa H.A., Arasu M.A., Al-Dhabi N.A., Sekaran G.: *Positive effects of compost and vermicompost produced from tannery waste-animal fleshing on the growth and yield of commercial crop-tomato (Lycopersicon esculentum L.) plant*, Journal of Environmental Management **234**, 2019, str. 154–158. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.12.100.
- [8] Ławińska K., Lason-Rydel M., Gendaszewska D., Grzesiak E., Sieczyńska K., Gaidau C., Epure D.G., Obraniak A.: *Coating of Seeds with Collagen Hydrolysates from Leather Waste*, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe **27**, 2019, str. 59–64, DOI: 10.5604/01.3001.0013.1819.

- [9] Grzesiak E., Ławińska K., Gendaszewska D., Lasoń-Rydel M.: *Nowy sposób wykorzystania hydrolizatów kolagenu, cz. I*, Przegląd Włókienniczy - Włókno, Odzież, Skóra **8**, 2018, str. 28-31, DOI: 10.5604/01.3001.0013.1819.
- [10] Ławińska K., Gendaszewska D., Grzesiak E., Lasoń-Rydel M., Obraniak A., *Otoczkowanie nasion strączkowych hydrolizatami kolagenu z odpadów garbarskich*, Przemysł Chemiczny **96**, nr 9, 2017, str. 1877–1880. DOI: 10.15199/62.2017.9.11.
- [11] Fedorov V.S.; Ryazanova T.V.: *Bark of Siberian Conifers: Composition, Use, and Processing to Extract Tannin*, Forests **12**, 2021, 1043. DOI: 10.3390/f12081043.
- [12] Jablonsky M., Nosalova J., Sladkova A., Haz A., Kreps F., Valka J., Miertus S., Frecer V., Ondrejovic M., Sima J., Surina I.: *Valorisation of softwood bark through extraction of utilizable chemicals. A review*, Biotechnology Advances **35**, Issue 6, 2017, str. 726-750. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2017.07.007.
- [13] Jakubus M.B., Tatuśko N. *Przegląd wybranych biologicznych metod oceny stanu środowiska naturalnego*, Inżynieria Ekologiczna **42**, 2015, str. 78–86. DOI: 10.12912/23920629/1989.
- [14] ASTM 1997. Standard Practice for Conducting Early Seedling Growth Tests. ASTM E 1598–94.
- [15] OECD. 2003. Guideline for the testing of chemicals: Proposal for a new Guideline 227. Terrestrial Plant Test: Vegetative Vigour Test.
- [16] Baran A., Jasiewicz C., Klimek A.: *Reakcja roślin natoksyzną zawartość cynku i kadmu w glebie*. Proc. ECOpole **2**, 2008, str. 417-422.
- [17] Baran A., Jasiewicz C. *Toksyczna zawartość, cynku i kadmu w glebie dla różnych gatunków roślin*. Ochr. Śr. Zasobów. Nat. **40**, 2009, str. 157-164.
- [18] Wieczorek D., Kwapisz E., Marchut-Mikołajczyk O., Bielecki S.: *Phytotests as tools for monitoring the bioremediation process of soil contaminated with diesel oil*, BioTechnologia **93** (4), 2012, str. 431-439. DOI: 10.5114/bta.2012.46597.
- [19] Majkowska-Gadomska J., Francke A., Dobrowolski A., Mikulewicz E.: *The effect of selected biostimulants on seed germination of four plant species*, Acta Agroph **24** (4), 2017, str. 591-599.
- [20] Jorobekova S. , Kydraliev K.: *Plant Growth Biostimulants from By-Products of Anaerobic Digestion of Organic Substances*. In: Larramendy, M. , Soloneski, S. Editors. Organic Fertilizers - History, Production and Applications [Internet]. London: IntechOpen; 2019 [cited 2022 Sep 14]. Available from: <https://www.intechopen.com/chapt>
- [21] Sabongari S., Aliero B. *Effects of soaking duration on germination and seedling growth of tomato (Lycopersicon esculentum Mill)*, African Journal of Biotechnology **3**, 2004, str. 47-51. DOI: 10.5897/AJB2004.000-2008.
- [22] Sulewska H., Niewiadomska A., Ratajczak K., Budka A., Panasiewicz K., Faligowska A., Wolna-Maruwka A., Dryjański L.: *Changes in Pisum sativum L. Plants and in Soil as a Result of Application of Selected Foliar Fertilizers and Biostimulators*. Agronomy **10** (10), 2020, 1558. DOI: 10.3390/agronomy10101558.
- [23] Hala A. E-S; El-Sherbini M.A.A., Al-Ashry M.T.M.: *Improving Sugar Pea Growth and Quality by using some Natural Substances*, J. Plant Production, Mansoura Univ. **10** (3), 2019, str. 299- 306.

- [24] Kapusta F.: *Rośliny strączkowe źródłem białka dla ludzi i zwierząt*, Nauki Inżynierskie i Technologie / Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu **1** (4), 2012, str. 16-32.
- [25] Cutillas-Barreiro L., Fernández-Calviño D., Núñez-Delgado A. et al.: *Pine Bark Amendment to Promote Sustainability in Cu-Polluted Acid Soils: Effects on Lolium perenne Growth and Cu Uptake*, Water Air Soil Pollut **228**, 260, 2017. DOI: 10.1007/s11270-017-3437-y.
- [26] Jeberlin Prabina B., Kumutha K., Anandham R., Durga P.: *Isolation and Characterization of Multifunctional Yeast as Plant Probiotics for Better Crop Nutrition in Pulses*, Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci. **8** (1), 2019, str. 2711-2718. DOI: 10.20546/ijcmas.2019.801.286.
- [27] Vinolas L., Healey J., Jones D.: *Kinetics of soil microbial uptake of free amino acids*. Biol Fertl Soils **33**, 2001, str. 67–74. DOI: 10.1007/s003740000291.
- [28] Jabłońska-Trypuć A., Matejczyk M., Czerpak R.: *N6-benzyladenine and kinetin influence antioxidative stress parameters in human skin fibroblasts*. Mol Cell Biochem. **413** (1-2), 2016, str. 97-107. DOI: 10.1007/s11010-015-2642-5.
- [29] Li J., Van Gerrewey T., Geelen D. A.: *Meta-Analysis of Biostimulant Yield Effectiveness in Field Trials*, Front. Plant Sci. **13**, 2022, 836702. DOI: 10.3389/fpls.2022.836702.
- [30] Kiera R.M.M. *Effect of organic fertilization and some natural substances on growth, yield and quality of snap bean*. M.Sci. Thesis, Fac. Agric., Mansoura Univ., Egypt, 67, 2018.
- [31] Klimek-Kopyra A., Kliszcz A., Ślizowska A., Kot D.: *Application of biostimulants influences shoot and root characteristics of seedlings of winter pea (Pisum sativum L.)*, Acta Agrobotanica **72** (2), 2019, 1771. DOI: 10.5586/aa.1771.

## Analiza termiczna polimerycznych cieczy jonowych (z wykorzystaniem technik TGA i DSC)

Thermal analysis of polymeric ionic liquids (using TGA and DSC techniques)

Magda Adamczyk<sup>1\*</sup>, Iwona Masłowska-Lipowicz<sup>1</sup>, Łucja Wyrębska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Łukasiewicz Research Network - Lodz Institute of Technology

---

### Abstrakt

W artykule przedstawiono analizę stabilności struktury polimerycznych cieczy jonowych. Za pomocą technik DSC (Differential Scanning Calorimetry) oraz TGA (Thermogravimetric analysis) zbadano nowe polimeryczne ciecze jonowe zawierające grupy poliheksametylenobiguanidyny (PHMB), jako kationy oraz grupy arylokarboksylanowe, jako aniony pochodzące od kwasu benzoowego i salicylowego. Technika DSC polega na pomiarze ciepła pochłanianego bądź wydzielanego przez próbkę podczas zaprogramowanego wzrostu lub zmniejszenia temperatury. Natomiast za pomocą pomiaru termogravimetrycznego (TGA) otrzymuje się tzw. krzywą termogravimetryczną, która opisuje zależność masy próbki od temperatury. Rezultaty uzyskane podczas badań pozwoliły na wyznaczenie entalpii oraz temperatur zeszklenia dla obu próbek.

### Abstract

The article presents an analysis of the structure stability of polymeric ionic liquids. Using DSC (Differential Scanning Calorimetry) and TGA (Thermogravimetric analysis) techniques, new polymeric ionic liquids containing polyhexamethylene biguanide (PHMB) groups as cations and aryl carboxylate groups as anions derived from benzoic and salicylic acids were studied. The DSC technique measures the heat absorbed or released by the sample during a programmed increase or decrease in temperature. On the other hand, using thermogravimetric measurement (TGA), the so-called thermogravimetric curve, which describes the dependence of the sample mass on temperature. The results obtained during the tests allowed to determine the enthalpy and glass transition temperatures for both samples.

*Słowa kluczowe:* ciecze jonowe, poliheksametylenobiguanidyna (PHMB), DSC, TGA

*Keywords:* ionic liquids (ILs), polyhexamethylene biguanide (PHMB), DSC, TGA

---

\* autor korespondencyjny: Magda Adamczyk: magda.adamczyk@lit.lukasiewicz.gov.pl  
DOI: 10.57636/67.2022.1.12

## **1. Introduction**

Ionic liquids (ILs) are usually defined as compounds entirely composed of ions with a melting point below 100°C. The first ionic liquid, ethylammonium nitrate, was described in 1914 by Paul Walden. The intensive development of this group of compounds took place only after 100 years. After the NATO scientific conference in Heraklion in 2000, there was a flourishing of scientific activity focusing on research on ionic liquids. Due to their unique properties, including non-flammability, high thermal stability and low vapor pressure, they are becoming an increasingly attractive group of chemical compounds. Scientists have already discovered a number of practical applications for ionic liquids in the fields of biotechnology, catalysis, pharmacy and sustainable energy [1], as solvents (an alternative to volatile organic solvents that have a harmful impact on the environment), electrolytes, energy storage materials and lubricants. Among other organic compounds, the melting point is lower than 100°C, and often lower than room temperature. In addition, they are non-volatile, stable in a wide range of temperatures and voltages, they have the ability to dissolve many organic and inorganic substances, they are characterized by different kinetics and thermodynamics of the processes [2].

The above properties make ionic liquids a constant subject of intensive research, and the number of publications concerning both their structures and applications is constantly growing. The largest group of ionic liquids are ammonium, imidazolium, pyridinium and phosphonium salts [3].

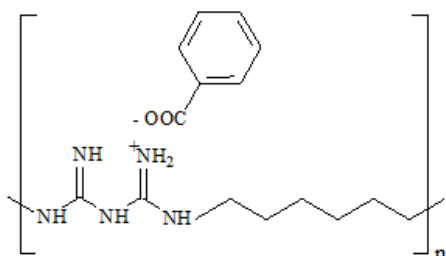
A separate group of ionic liquids are polymeric ionic liquids (PILs). Polymeric ionic liquids are created by a polymer having repeating structural units in the polymer chain capable of forming many ion pairs. Compounds built in this way have both the properties of ionic liquids and exhibit characteristics characteristic of

the parent polymer, e.g. increased mechanical strength, durability, processability, etc.

Research on polymeric ionic liquids began in the 1970s, when work on the polymerization of vinyl cationic monomers began [4]. Salts with vinylpyridinium and vinylimidazolium cations turned out to be of particular interest. They have a positive charge located in the aromatic ring connected to the vinyl group [5].

In the structure of the described ionic liquids, a guanidino group often appears. The authors describe e.g. synthesis and properties of tetraalkyldimethylguanidinium salts. The authors presented the synthesized compounds as a new generation of ionic liquids, showing physicochemical properties comparable to, and in some cases complementary to, widely used ionic liquids [6, 7, 8, 9]. Compared to e.g. imidazolium liquids, liquids with guanidine have much better thermal stability [8].

Taking into account the possibility of synthesizing ionic liquids based on guanidine and the possibility of synthesizing polymeric ionic liquids [10, 11, 12, 13, 14] as part of own research at Łukasiewicz - ŁIT, polymeric ionic liquids built of from polyhexamethylene biguanidine (PHMB) cation and anions derived from benzoic and salicylic acid with the structures shown in Fig. 1. and Fig. 2.



**Fig. 1.** Benzoate PHMB.

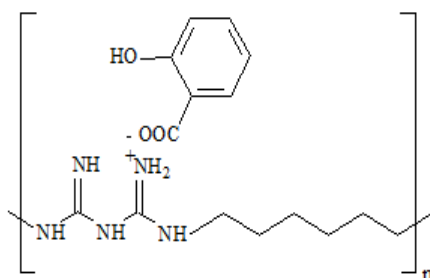


Fig. 2. Salicylate PHMB.

Their method of obtaining and use as a bioactive substance for modifying textile products in order to give them antibacterial and antifungal properties was reserved in the Patent Office, the application was marked with the number: P.440793. Research is still underway to expand the spectrum of applications of new ionic liquids. Research was conducted on the use of PHMB salicylate as an additive to polyvinyl alcohol film [15]. PHMB benzoate was tested for use in the production of bioactive polyethylene films. These compounds are thermally stable and do not dissolve in water, which allows them to be used in polymer processing.

## 2. Experimental part

### 2.1. Research materials

The following reagents were used for synthetic work:

- 20% aqueous solution of PHMB in the form of hydrochloride - Lonza
- Ethyl alcohol 96% - Alchem
- sodium salicylate pt. d.a. – Pol Aura
- Sodium benzoate pure pure - Pol Aura

### **Synthesis of poly(hexamethylene biguanide) salicylate ionic liquid:**

The flask was charged with 1092.5 parts by weight of a 20% (1 mol) aqueous solution of polyhexamethylene biguanidine hydrochloride and 316 parts by weight of ethyl alcohol. The whole was stirred for 0.5 h, then a solution of 160 g of sodium salicylate (1 mol) in 200 ml of water was added dropwise over 2 h. The content was stirred for another 1 h at 20-30°C with pH = 6.5 - 7. The resulting two-layer mixture was poured into a separatory funnel and left for 12 h for more effective separation of liquid layers. The product of the reaction is the lower layer, which was washed twice with two portions of 150 ml of water. The product obtained in this way was dried in a vacuum dryer at 40°C for 10 h. 256 g of a polymeric ionic liquid was obtained in the form of an oily, crystal-clear, slightly straw-colored, high viscosity and melting point of 99°C. The yield of the reaction was 80%. The structure of the polymeric ionic liquid was confirmed spectroscopically (<sup>1</sup>H NMR oraz FTIR).

<sup>1</sup>H NMR (700MHz; MeOD): δ = 1,307 (br s, PHMB); 1,505 (br s, PHMB); 3,181 (br s, PHMB); 6,796-6,835 (arom. 1H); 6,846-6,847 (arom. 1H); 7,297-7,322 (arom. 1H); 7,853-7867 (arom. 1H).

### **Synthesis of poly(hexamethylene biguanide) benzoate ionic liquid:**

The flask was charged with 915 parts by weight of a 20% (1 mol) aqueous solution of poly(hexamethylene biguanide) hydrochloride and a solution of 144 g of sodium benzoate (1 mol). 280 ml of water were added dropwise, then the whole was stirred at 20-30°C for 1 h at pH = 6.5-7. The resulting two-layer mixture was placed in a separatory funnel and left for 12 h. The reaction product was the lower layer, which was washed with water. The product obtained in this way was dried in a vacuum dryer at 40°C for 10 h. 245 g of a polymeric ionic liquid was obtained in the form of an oily, crystal-clear, slightly straw-colored and highly viscous. The



yield of the reaction was 80%. The structure of the polymeric ionic liquid was confirmed spectroscopically ( $^1\text{H}$  NMR oraz FTIR).

$^1\text{H}$ NMR (700MHz; MeOD):  $\delta = 1,430$  (br s, PHMB); 1,627 (br s, PHMB); 3,329 (br s, PHMB, OH); 7,465-7,491 (arom. 2H); 7,589-7,612 (arom. 1H); 8,025-8,039 (arom. 2H).

## **2.2. Research methodology**

### **Thermogravimetric analysis (TGA)**

Thermogravimetric analysis is a technique that allows you to measure the change in sample weight as a result of a given temperature range. The measurement consists in placing the sample in a platinum or aluminum oxide pan. Then the whole thing is placed in a stove connected to a thermobalance. The sample is heated to the set temperature at a certain rate. Verification of the temperature is possible thanks to the thermocouple, which is located directly next to the pan with the sample. The TGA measurement was carried out in an inert atmosphere ( $\text{N}_2$ ). A very important aspect of the whole test is the properties of the sample being analyzed, because it cannot be flammable, explosive or rapidly changing volume when heated.

Thermogravimetric analysis (TGA) and thermogravimetric first derivative (DTG) were performed using a thermal analyzer (TGA Q500 V20.13 Build 39). First, the samples were heated in the temperature range of 0–600°C in an  $\text{N}_2$  atmosphere at a heating rate of 20°C/min [16].

### **Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis**

Differential scanning calorimetry analysis is a technique that measures the heat absorbed or released by a sample (enthalpy  $\Delta\text{H}$  measurement) as a result of a programmed increase or decrease in temperature. Such heat exchange is associated

with endothermic or exothermic transformations taking place in the sample. The measurement consists in placing the sample in an aluminum pan.

The pans are closed with a special press and put into the oven, where they are analyzed in accordance with the set temperature program. The temperature difference between the samples is measured. If the temperature of the tested material is higher than the temperature of the reference material, exothermic changes will occur in the sample. The opposite situation will indicate an endothermic transformation. However, if the temperature in the test sample and the standard sample changes analogously in the measurement conditions, no changes occur in the tested material.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed using a calorimeter (DSC Q2000 V24.11 Build 124). First, the samples were heated in the temperature range (-90)-50°C in an N<sub>2</sub> atmosphere at a heating rate of 20°C/min [17].

<sup>1</sup>H NMR – nuclear magnetic resonance spectroscopy. The analysis was performed on a Bruker Avance™ 600 MHz NMR spectrometer with an UltraShield Plus™ magnet. Deuterated methanol was used as the solvent.

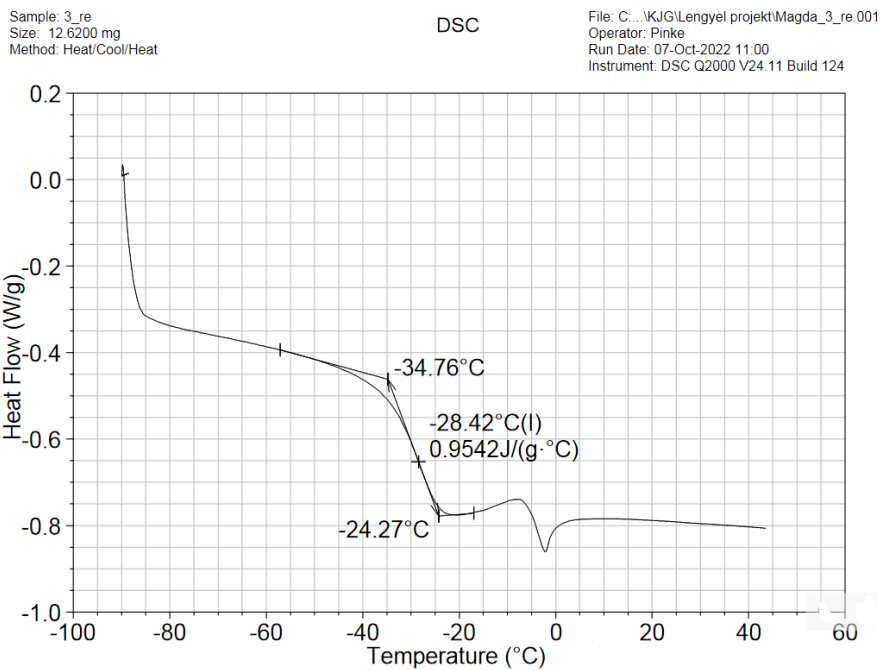
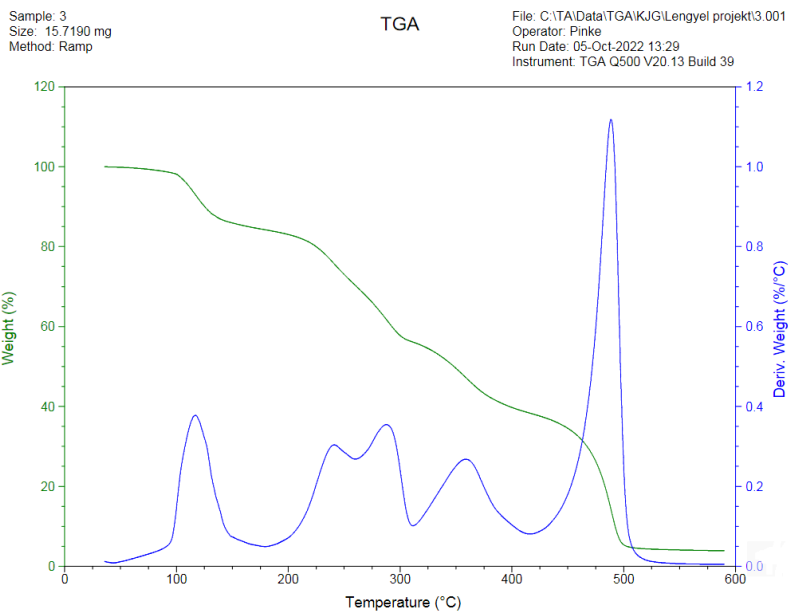
FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy. The analysis was performed on a Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR spectrometer equipped with Smart Orbit ATR (Waltham, MA, USA).

### **3. Results and discussion**

The synthesized new polymeric ionic liquids (PHMB benzoate, PHMB salicylate) with the structures described in Fig. 1 and Fig. 2 were subjected to thermal analysis using TGA and DSC techniques.

### 3.1. Thermal analysis

#### Results 1 - PHMB Benzoate No. 3

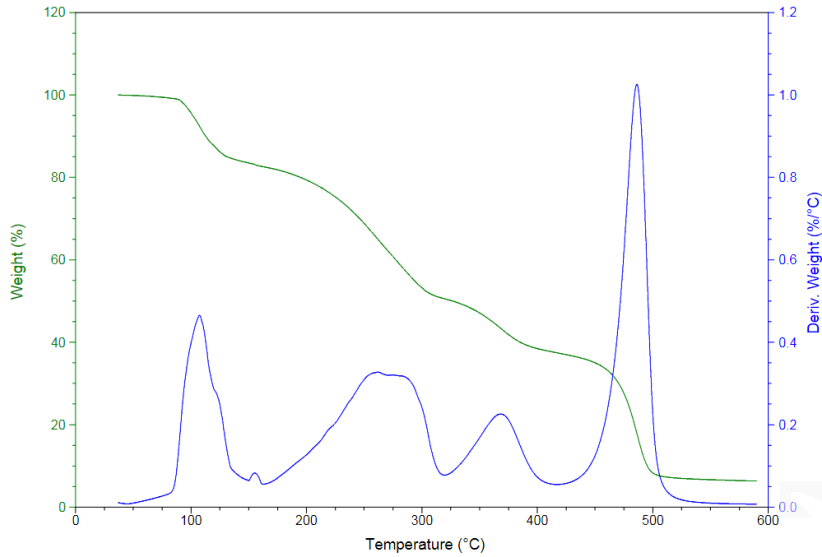


## Results 2 - PHMB Salicylate No. 4

Sample: 4  
Size: 16.5870 mg  
Method: Ramp

TGA

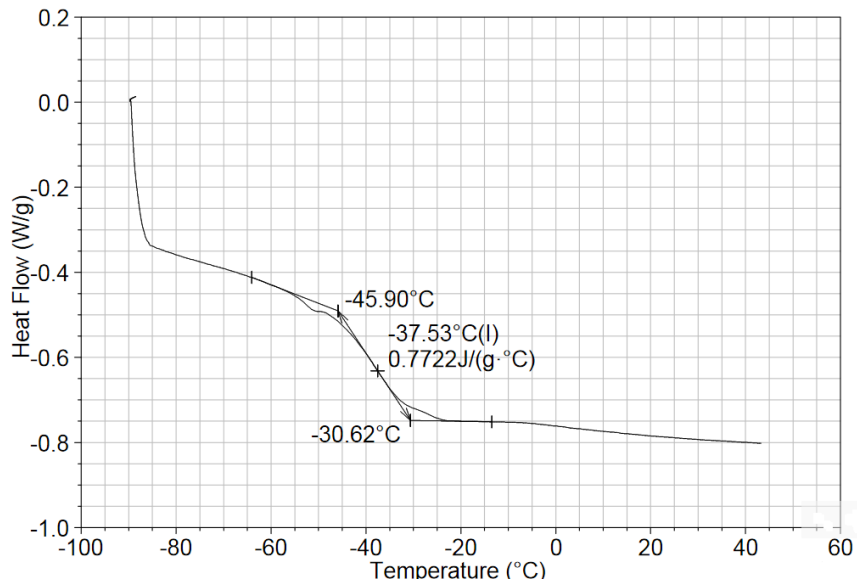
File: C:\TA\Data\TGA\KJG\Lengyel projekt4\_001  
Operator: Pinke  
Run Date: 05-Oct-2022 14:24  
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



Sample: 4\_re  
Size: 13.1500 mg  
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\KJG\Lengyel projekt\Magda\_4\_re.002  
Operator: Pinke  
Run Date: 07-Oct-2022 14:16  
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



The results of analysis obtained for the decomposition of PHMB benzoate and PHMB salicylate in N<sub>2</sub> are presented.

**Tab. 1.** Thermal analysis results.

Substance	Glass transition temperature T (°C)	Enthalpy J/(g*(°C))
PHMB benzoate	-28.42	0.9542
PHMB salicylate	-37.53	0.7722

### 3.2. NMR analysis

The structure of polymeric ionic liquids was confirmed spectroscopically by nuclear magnetic resonance analysis H<sup>1</sup>NMR.

#### Benzoate PHMB

H<sup>1</sup>NMR (700MHz; MeOD):  $\delta = 1,430$  (br s, PHMB); 1,627 (br s, PHMB); 3,329 (br s, PHMB, OH); 7,465-7,491 (arom. 2H); 7,589-7,612 (arom. 1H); 8,025-8,039 (arom. 2H).

There were three characteristic signals of polyhexamethylene biguanide H<sup>1</sup>NMR (MeOD) protons 1.430, 1.627, 3.329 ppm and signals of five aromatic benzoate anion protons 7.465 (2H), 7.589 (1H), 8.025 (2H) ppm, which confirms the structure of the obtained ionic liquid.

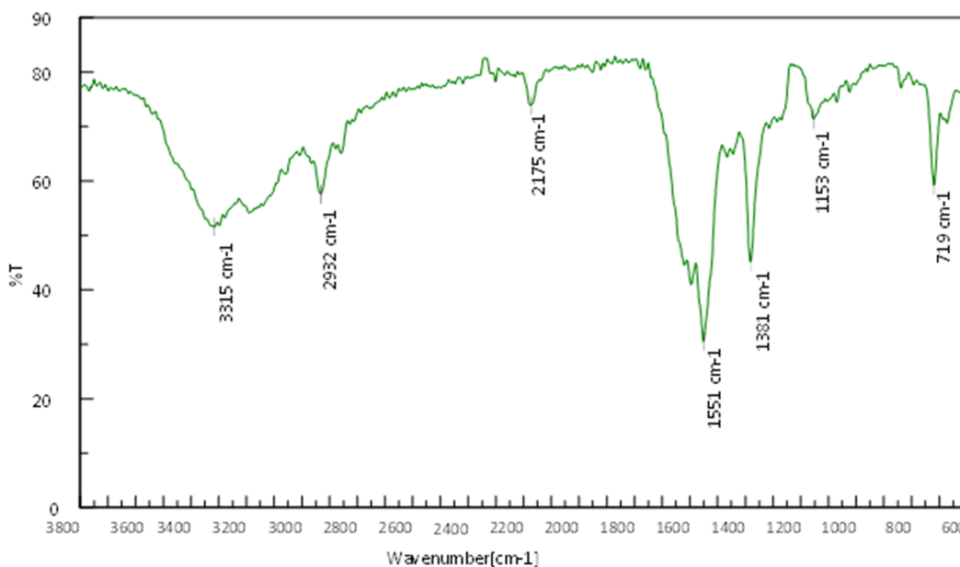
#### Salicylate PHMB

H<sup>1</sup>NMR (700MHz; MeOD):  $\delta = 1,307$  (br s, PHMB); 1,505 (br s, PHMB); 3,181 (br s, PHMB); 6,796-6,835 (arom. 1H); 6,846-6,847 (arom. 1H); 7,297-7,322 (arom. 1H); 7,853-7,867(arom. 1H).

There were three characteristic signals for polyhexamethylene biguanide H<sup>1</sup>NMR (MeOD) protons 1.307, 1.505, 3.181 ppm and signals of four aromatic

salicylate anion protons 6.796, 6.846, 7.297 and 7.853 ppm, which confirms the structure of the obtained ionic liquid.

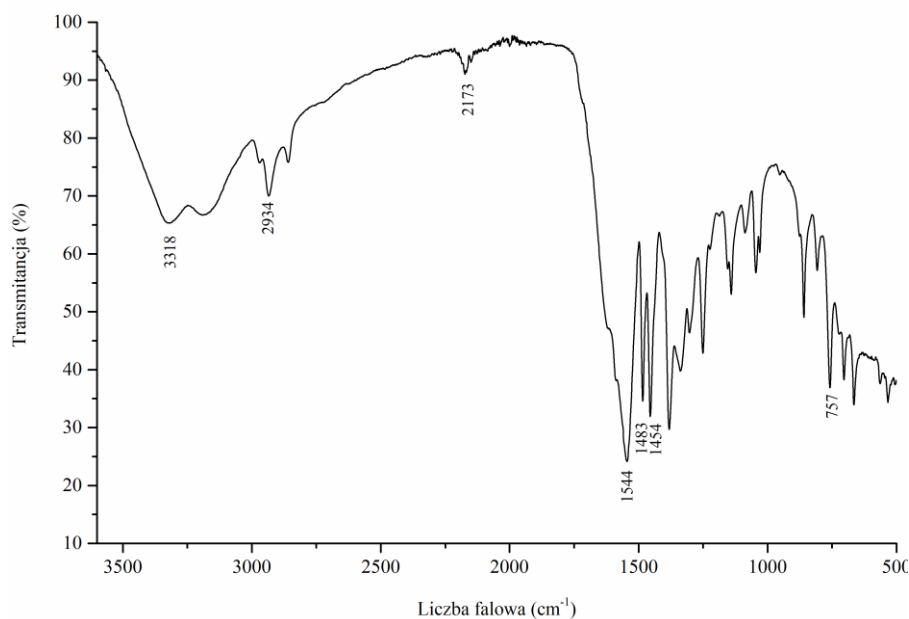
### 3.3. FTIR analysis



**Fig. 3.** FTIR analysis.

The IR spectrum also confirms the structure of PHMB benzoate. There are absorption bands attributed to N-H  $3315\text{ cm}^{-1}$  stretching vibrations and N-H  $1551\text{ cm}^{-1}$  deformation vibrations of polyhexamethylene biguanidine. There are also characteristic absorption bands at the frequency of  $2175\text{ cm}^{-1}$  attributed to the C=N stretching vibrations of the polyhexamethylene biguanide. Also visible is the presence of a carboxylate anion that absorbs in a different frequency region than other carbonyl compounds. This is due to mesomerism, as a result of which both C-O bonds become equivalent bonds with an order intermediate between the order of the C=O and C-O bonds and intermediate value of the force constant. The vibrations of these bonds are also strongly mechanically coupled, therefore in the IR spectrum

we observe a band of asymmetric carbon-oxygen stretching vibrations at the frequency of  $1381\text{ cm}^{-1}$  and a weaker band of symmetric stretching vibrations at  $1153\text{ cm}^{-1}$ . In addition, there are visible absorption bands originating from C-H deformation vibrations in the monosubstituted aromatic ring at the frequency of  $719\text{ cm}^{-1}$  and  $670\text{ cm}^{-1}$ .



**Fig. 4.** FTIR analysis.

The IR spectrum also confirms the structure of polyhexamethylene biguanide salicylate. There are absorption bands attributed to N-H  $3318\text{ cm}^{-1}$  stretching vibrations and N-H  $1544\text{ cm}^{-1}$  deformation vibrations of polyhexamethylene biguanide. There are also characteristic absorption bands at the frequency of  $2173\text{ cm}^{-1}$  attributed to the C=N stretching vibrations of polyhexamethylene biguanidine. Also visible is the presence of a carboxylate anion that absorbs in a different frequency region than other carbonyl compounds. This is due to mesomerism as a result of which both C-O bonds become equivalent bonds with an order

intermediate between the order of the C=O and C-O bonds and an intermediate value of the force constant. The vibrations of these bonds are also strongly mechanically coupled, therefore the IR spectrum shows a band of asymmetric carbon-oxygen stretching vibrations at the frequency of  $1483\text{ cm}^{-1}$  and a band of symmetric stretching vibrations at  $1454\text{ cm}^{-1}$ . In addition, there are visible absorption bands originating from C-H deformation vibrations in the disubstituted aromatic ring at the frequency of  $757\text{ cm}^{-1}$

#### **4. Conclusion**

For PHMB benzoate the glass transition temperature is  $-28.42\text{ (}^{\circ}\text{C)}$  and for PHMB salicylate the glass transition temperature is  $-37.53\text{ (}^{\circ}\text{C)}$ . The enthalpy value for PHMB benzoate was  $0.9542\text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$ , while for PHMB salicylate it was  $0.7722\text{ J/(g}^{\circ}\text{C)}$ . The application of ionic liquids is very wide and applies to many areas of life and science, including biotechnology, pharmacy and sustainable energy. Due to their unique properties, they can contribute to the development of environmentally friendly technologies. The polymeric ionic liquids presented in the article, which were synthesized in Łukasiewicz-ŁIT (PHMB-BS, PHMB-SA), are ideal for functionalizing textiles in order to give them antibacterial properties. In addition, they can be used as a functional additive in the manufacture of polyethylene film and polyvinyl alcohol film.

#### **Acknowledgments/source of funding**

Some of the presented research was financed from: Scholarship program of the Institute of Polish-Hungarian Cooperation named after Waław Felczak for achievements and initiatives undertaken for Polish-Hungarian cooperation in 2022.



## References

- [1] Shiflett M.B., Magee J.W., Tuma D.: *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Springer International Publishing, USA, 2020, str. 3-29.
- [2] Kraśkiewicz A., Wojcieszak M., Rzemieniecki T., Syguda A., Materna K.: *Ciecze jonowe jako związki o budowie amfifilowej*, VI Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików streszczenie, Z. Lendzion-Bieluń i D. Moszyńskiego (red.), Polskie Towarzystwo Chemiczne, Szczecin, 2021, str. 32-33.
- [3] Dresler E., Kula K., Nowakowska-Bogdan E., Jasiński R.: *Ciecze jonowe jako nowoczesne i przyjazne środowisku medium dla syntezy organicznej*, I Konferencja Naukowo-Techniczna „Innowacje w przemyśle chemicznym” Zaleska A. (red.), Polska Izba Przemysłu Chemicznego, Warszawa, 2018, str. 54-79.
- [4] M. F. Hoover, *J MacromolSci – Chem*, 1970, 4, 1327-1417 Cationic quaternary polyelectrolytes.
- [5] K. Petrak, I. Degen, P. Beynon, *J PolymSci. Polym Chem Ed*, 1982, 20, 783-793, *Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry* Volume 20, Issue 3, Mar, Pages 783-793 Some 1- substituted quaternary imidazolium compounds and related polymers: qualitative and qualitative infrared analysis.
- [6] Mateus N.M.M., Branco L.C., Lourenço N.M.T., Afonso C.A.M.: *Synthesis and properties of tetra-alkyl-dimethylguanidinium salts as a potential new generation of ionic liquids*. *Green Chemistry*, 3(2003), str. 347-352.
- [7] Carrera G.V.S.M., Frade R.F.M., Aires-de-Sousa J., Afonso C.A.M., Branco L.C.: *Synthesis and properties of new functionalized guanidinium based ionic liquids as non-toxic versatile organic materials*. *Tetrahedron*, 66(2010), str. 8785-8794.
- [8] Butschies M., Neidhardt M.M., Mansueto M., Laschat S., Tussetschläger S.: *Synthesis of guanidinium–sulfonimide ion pairs: towards novel ionic liquid crystals*. *The Journal of Organic Chemistry*, 19(2013), str. 1093–1101.
- [9] Schlaikjer C.R., inventor, Guanidine derivatives as cations for ambient temperature molten salts in electrochemical power source. European patent 379096. 11.2003.
- [10] Mecerreyes D.: *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes*. *Progress in Polymer Science*, 36, 2011, str. 1629–1648.
- [11] Andrzejewska E., Stępnik I.: *Highly conductive solid polymer-(ionic liquid) electrolytes prepared by in situ photopolymerization*. *Polimery*, 51, 11-12, 2006, str. 859-861.
- [12] Ito K., Nishina N., Ohno H.: *Enhanced ion conduction in imidazolium type molten salts*. *ElectrochimActa*, 45, 2000, str. 1295–1298.
- [13] Vygodskii Y.S., Melnik O.A., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Malyshkina I.A., Gavrilova N.D. *Synthesis and ionic conductivity of polymer ionic liquids*. *Polymer Science Series A*, 49, 2007, str. 256–261.

- [14] Kawano R., Katakabe T., Shimosawa H., Nazeeruddin Md.K., Gratzel M., Matsui H., Kitamura T., Tanabe N., *Watanabe M. Solid-state dyesensitized solar cells using polymerized ionic liquid electrolyte with platinum-free counter electrode*. Physical Chemistry Chemical Physics, 12, 2010, str. 1916–1921.
- [15] Słubik A., Masłowska-Lipowicz I., Wieczorek D., Wyrębska Ł.: *Poly(hexamethylene biguanide) salicylate as a novel ionic liquid with antibacterial properties in the production of poly(vinyl alcohol) films*, Materials Research Express, 9, 2022, str. 1-11.
- [16] Wróbel J., Domańska A.: *Analiza termogravimetryczna materiałów gumowych w praktyce laboratoryjnej*, Laboratorium - Przegląd Ogólnopolski, nr 2, 2021, str. 15-25.
- [17] Gracz B.: *Zastosowanie skaningowej kalometrii różnicowej (DSC) w odlewnictwie*, Laboratorium - Przegląd Ogólnopolski, nr 2, 2021, str. 26-33.

## The use of agrarian and industrial waste as raw materials for re-use in industry – a review

Wykorzystanie odpadów rolniczych i przemysłowych jako surowców do ponownego wykorzystania w przemyśle – przegląd

Magdalena Lason – Rydel<sup>1,2\*</sup>, Mihaela-Doina Niculescu<sup>3</sup>, Katarzyna Ławińska<sup>1</sup>, Katarzyna Sieczyńska<sup>1</sup>, Małgorzata Krepska<sup>1</sup>, Tomasz P. Olejnik<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup>Lukasiewicz – Lodz Institute of Technology, Poland, <sup>2\*</sup>Faculty of Biotechnology and Food Science, Technical University of Lodz, Poland;<sup>3</sup>National Research and Development Institute for Textile and Leather, Romania; <sup>4</sup>Faculty of Biotechnology and Food Science, Technical University of Lodz, Poland

---

### Abstrakt

Według danych Organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Wyżywienia i Rolnictwa (FAO) szacuje się, że aż 45% wyprodukowanej żywności jest marnowane co stanowi ponad 1,3 mld ton rocznie produkowanej żywności na całym świecie. Oznacza to, że ponad 30% żywności nadającej się do spożycia jest tracone. Ze względu na złożoność łańcucha żywnościowego - jego wieloetapowość i skomplikowaną strukturę organizacyjną - proces zarządzania racjonalnym przepływem i zagospodarowaniem żywności, jest dużym wyzwaniem. Identyfikacja efektywnych rozwiązań wykorzystujących cenne składniki żywności stanowiące odpad przemysłowy czy konsumencki dotyczy wszystkich uczestników łańcuchów dostaw żywności, od sektora rolnictwa i przemysłu do detalistów i konsumentów. Szereg rozwiązań można wdrożyć w zakresie właściwego gospodarowania odpadami spożywczymi oraz uszeregowania ich pod względem ważności w sposób podobny do hierarchii gospodarowania odpadami. Pierwsze kroki nadchodzącej zmiany koncentrują się na przemianie społecznej świadomości gospodarowania i lepszego wykorzystania żywności. Dzisiejsze technologie pozwalają na wykorzystanie odpadów żywnościowych w produkcji biopaliw lub biomateriałów. Dalsze kroki przewidują powrót do obiegu składników odżywczych z żywności. Ostatnimi opcjami są spalanie i składowanie.

### Abstract

According to data from the Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), it is estimated that as much as 45% of food produced is wasted, which accounts for over 1.3 billion tons of food produced worldwide annually. This means that more than 30% of edible food is lost. Due to the complexity of the food chain - its multi-stage nature and complicated organizational structure - the process of managing the rational flow and management of food is a major challenge. The identification of effective solutions using valuable food ingredients constituting industrial or consumer waste concerns all participants in food supply chains, from the agricultural and industrial sectors to retailers and consumers. A number of solutions can be implemented to properly manage and prioritize food waste in a manner similar to the waste management hierarchy. The first steps of the coming change focus on changing the social awareness of the management and better use of food. Today's technologies allow the use of food waste in the production of biofuels or biomaterials. The next steps involve recirculating nutrients from food. The last and least desirable options are incineration and landfilling.

*Słowa kluczowe:* odpady spożywcze, wytwarzanie, profilaktyka, biorafineria, biopaliwa, bioprodukty, odpady garbarskie

*Keywords:* food waste, generation, prevention, biorefinery, biofuels, bioproducts, tanning waste

---

\* autor korespondencyjny: Magdalena Lason – Rydel: magdalena.rydel@lit.lukasiewicz.gov.pl  
DOI: 10.57636/67.2022.1.13

## **1. Introduction**

The concept of circular economy (called: circular, circular, looped, "Cradle to Cradle" - C2C) is not a new one. Although it had not been developed until the 21st century, its assumptions and theoretical foundations appeared in 1976 from the works of W.R. Stahel and G. Reday. The authors described the vision of a circular economy based on the product life cycle model, its impact on job creation, competitiveness economic and resource saving and waste prevention [1].

In Poland, the published data states that food and agricultural production is responsible for the waste of nearly 6.6 million tons of food, while households waste is over 2 million tons. The agri-food industry is considered to be the main source of food waste in Poland, which proves the poor efficiency in the way fresh materials are being processed. The main difference between Poland and other Western European countries is the fact that the greater level of food waste in the EU is caused by consumers. In the European Union, it is allowed to introduce waste into the environment directly from agricultural production, the fertilizing values of food products are known [2].

The current economy model (linear model) is based on the model inherited from the industrial revolution under the concept of the constant supply of products with a short lifespan, this forces manufactureres to produce more to satisfy the consumer's constant needs. Linear economy (extract, manufacture, and disposal) increases the indiscriminate exploitation of limited natural resources that would give a way to a significant environmental and economic crisis [3]. Such by-products are those food losses and waste (FLW). It is known that in the United States, the FLW covers 40% of the whole food production chain [4], North Africa and West and Central Asia account for 32% of the global FLW volume [5], The European continent represents a 20% of the FLW generated worldwide [6], while in Latin

America FLW is estimated at 15% of the total food production, which represents 6% of FLW worldwide.

In Figure 1, classification of food waste types is proposed, which considers the sources and modes of food losses and waste generation during the food chain from farm to fork [7].

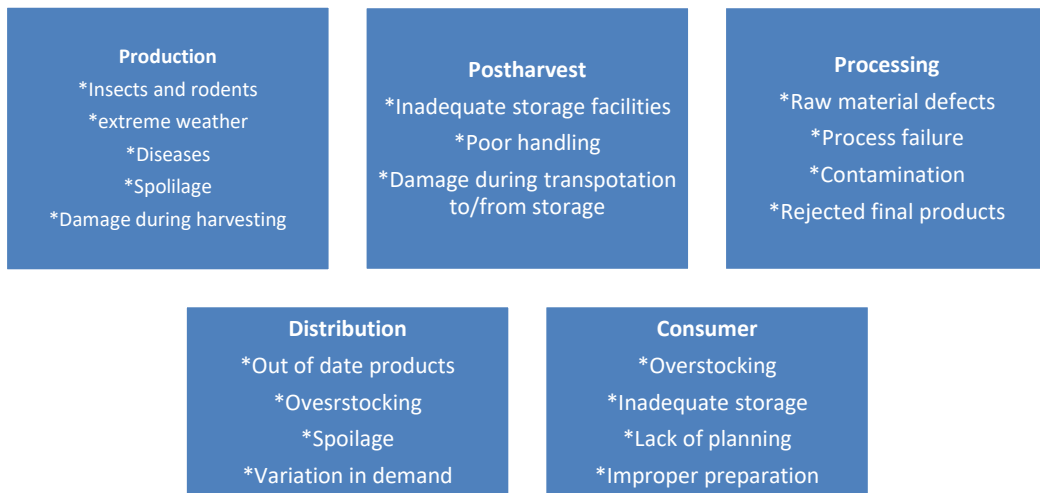


Fig. 1. Food loss and waste throughout the food chain [7].

## 2. Fruit and Vegetable Production – plant waste

Figure 2 shows the production of fruit and vegetables in individual countries.

Among the fruits and vegetables with the highest production are:

- tomato (*Solanum lycopersicum*),
- apple (*Malus domestica*),
- onion (*Allium cepa*),
- orange (*Citrus × sinensis*),
- Cole (*Brassica oleracea* var. *Capitata*),
- gherkin (*Cucumis sativus* L.),
- eggplant (*Solanum melongena*),

- mango (*Mangifera indica*),
- carrot (*Daucus carota*),
- guava (*Psidium guajava* L.),
- pepper (*Capsicum anuum*) [8].

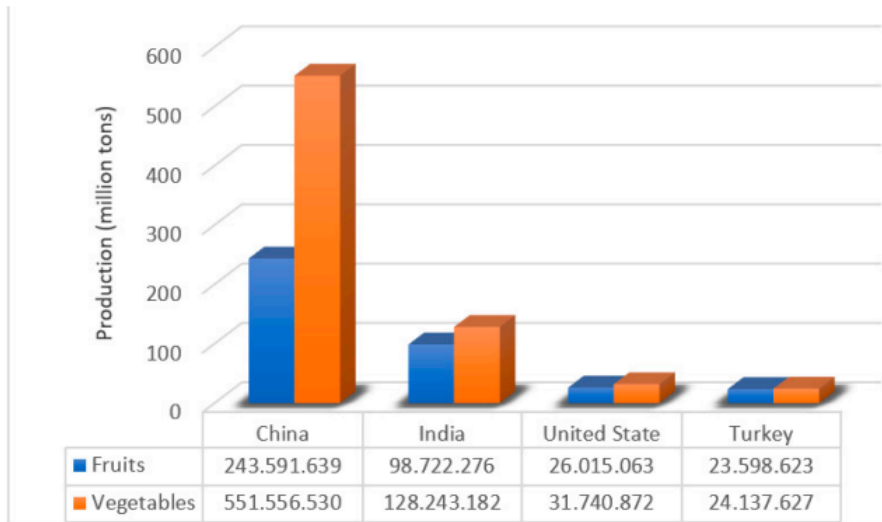


Fig. 2. Primary fruit and vegetable producer (2018 production) [8].

The horticultural industry generates significant losses of consuming raw material due to its high production. Food losses and waste constitute a biomass rich in bioactive compounds, enzymes, vitamins and fibers. The waste biomass obtained in extraction processes and/or as a result of chemical transformations can be used for animal and human nutrition, and even for biorefinery applications [8]. Fruit and vegetable processing generates a lot of valuable waste such as skins, seeds, stalks and pomace. These by-products generally come from specific processes necessary for food processing and conditioning such as grinding, peeling, straining and blanching. Unused fruit particles often end up in landfills, burdening the environment and creating a landfill problem that threatens the sanitation of local communities and the environment. Changing the way fruit and vegetables are

managed by using all their parts is a change from a linear to a circular economy [8]. The valuable ingredients that can be used in further processing should be specified in detail in each part of the plant, for example:

## **2.1 Peels and seeds**

Seeds and skins are the most common waste in fruit and vegetable processing. Seeds account for 15% to 40% of the total fruit. Fruit seeds contain many nutrients such as proteins - 35% and lipids - 25% [9]. The most commonly processed fruit is tomato, and its seeds are the most common production waste while it provides an essential source of unsaturated fatty acids, especially linoleic acid [10]. X.Ruelas-Chacon and others. carried out a study whose aim was to evaluate the parameters of enzymatic extraction of lycopene from tomato waste with the use of enzymes - cellulase and pectinase. Tomato waste was obtained from the local market, then chopped and added to 100 ml reactors, at the same time the enzyme was added to the treatment and control reactor. The reaction mass was continuously stirred, and the extraction reaction time was evaluated at predetermined pH and temperature parameters. After the enzymatic process, the concentration of lycopene was measured spectrophotometrically at a wavelength of 520 nm. The effect of the conducted process was the recovery of lycopene from tomato waste at a concentration of 0.93 mg/g of fresh waste using cellulase and 0.48 mg/g of lycopene from fresh waste using pectinase [25].

Seeds are also a rich source of nutrients. An example can be mango seeds which are highly valued due to the possibility of extracting edible oil and an interesting profile of fatty acids [11]. On the other hand, the skins are formed at the stage of peeling fruits and vegetables when the pulp is separated from the plant cover [8]. It is estimated that from 3% to 50% of skins are produced in the fruit and vegetable industry based on the fresh weight of the fruit or vegetable. Fruit peels are an

excellent source of cellulose, hemicellulose, but also a rich source of natural food dyes and polyphenols [12].

## **2.2. Pomace from fruit**

The pomace is waste generated during fruit and vegetables processing, it forms a mixture of fruit or vegetable pulp, seeds and plant skins. The pomace is a valuable source of fiber and, for example, in the case of grape marc, it can also provide various phenolic constituents such as catechins, anthocyanins, flavanol glycosides, phenolic acids, and stilbenes [13].

## **2.3 The Root and Tuber**

The food products with the highest proportion of carbohydrates are found in roots and derivatives from tubers such as potato (*Solanum tuberosum*), yam (*Dioscorea esculenta*), and cassava (*Manihot esculenta*) [14]. The production of tubers in most regions of the world (China, South America, India) is a very valuable source of fiber, starch, polyphenolic substances, and vitamins. The processing of tubers is the basis to produce flour and fermented drinks. The most important processing process is the production of flour - the basic ingredient of homemade foods such as tortillas, arepas, fritters, cakes to mention but a few, and in the industry of products for direct consumption such as bread and desserts [15]. The most important elements for possible reuse in the processing of tubers are skins, pulp, and pomace [16].

## **3. The industrial protein wastes**

In addition to by-products of plant origin in the economy, which are a rich source of nutrients (carbohydrates, proteins) and bioactive ingredients (vitamins, minerals), there is also a large number of proteins from the waste of the tanning or



fish industry with the potential for reuse. The food industry and the processing industry of natural hides and skins (cattle, sheep, pigs, poultry, fish) generate significant quantities of by-products. The industrial protein waste that through biotechnological processing generates amino acids and peptides, successfully completes alternative sources of nutrients and can be used in agriculture as biostimulator and fertilizers [17]. Also, they can be used in various applications as adhesives [18], packaging [19], surfactants [20], auxiliaries for leather processing [21] or as a chelating agent for metals in actions to decontamination [22]. Moreover, fish collagen from protein waste of the fish industry can be successfully used in various biomedical applications, including wound healing, tissue engineering and regeneration, drug delivery and other therapeutic applications [23].

Recent literature data indicate work on the modification of the collagen matrix with extracts of natural origin (*Melissa officinalis* extract, Willow bark extract) in order to obtain a biomaterial with improved mechanical properties, better adhesive properties of the material, which contributes to improving the functional capabilities of the biomaterial.[24].

#### **4. The use of agricultural waste**

Sustainable waste management practices include not only the recovery of nutrients from waste but also the production of biogas or biofuels from waste plant or animal biomass.

##### **4.1. Biosorbents**

Oputu Oghenechuko et al. worked with virgin (RPP - raw pineapple skins) and modified (carbonized, CPP and chemically treated, CTPP) pineapple wastes to remove Co (II) ions from the aqueous system. Cobalt was chosen as the target heavy metal because it is suspected to be a human carcinogen. Co (II) finds its way into

surface waters in industrial applications such as mining, electroplating, paints, pigments and electronics. The produced biosorbents were characterized by FTIR, SEM and BET techniques. High saturation of biosorbents with Co (II) ions from real wastewater has been demonstrated [26].

#### **4.2. Biochar**

Another innovative approach to waste management for sustainable resource use and biomass recycling explored an innovative circular model of biochar production in an ash pit using a variety of readily available biomass waste and animal manure. Biochar derived from animal waste has greater potential as an additive to fertilizers, while biochar derived from crop residues may be more effective in sequestering carbon and reducing greenhouse gas emissions [27].

#### **4.3. Biofuels and bio-based products**

Increasing efforts are now focused on identifying effective and sustainable ways to obtain biofuels and bio-based products. The high demand to produce energy from renewable sources has directed some research towards the effective use of waste for the production of biofuels. Pequi wastes are lignocellulosic materials whose disposal is a heavy burden for the environment, pyrolysis is a safe alternative to these processes. Pyrolysis and gasification are thermal processes seen as alternatives to the incineration in waste management. Pyrolysis of food waste at temperatures from 400 °C to 800 °C converts the material from a solid state into a liquid product and/or gas that can be used as a fuel or raw material for subsequent industrial or chemical production. Pyrolysis products are therefore gaseous, liquid, and solid, and their proportions depend on the pyrolysis method and reaction parameters. Gasification is the partial oxidation of food waste to produce a combustible gas mixture. The gas produced can be burned directly or used as fuel

for gas engines and gas turbines, or as a raw material to produce chemicals. The applicability and feasibility of these processes depend on the properties of the waste being treated such as elemental composition, calorific value, ash content, moisture and volatile organic compounds matter. The pyrolysis process can provide a viable alternative to the use of these cellulosic wastes, for example by converting Pequi peel into energy in the form of biofuels and compounds of high importance to the chemical industry. As a result of the work, it was found that Pequi (as an example of lignocellulosic waste) pyrolysis can be a source of energy, bio-oil and raw materials of great importance for the chemical industry. Biochar has the potential to be used as an adsorbent and solid fuel [28].

#### **4.4. Biorefineries**

Biorefineries are conceptually at the heart of the industrial use of food waste. It is well known that oil refineries convert crude oil into fuels and ingredients for use by a wide range of consumers, similarly biorefineries convert organic waste and biomass (corn, sugarcane and other plant materials) into a range of biofuel ingredients or bio-based products. Fresh food production is concentrated in specific locations, which creates the potential for the development of industrial recycling processes based on symbiosis, where waste from one sector is fed into other industrial sectors [33]. The industrial symbiosis of fresh food processing and biorefinery creates opportunities to fully use food processing waste.

Food waste valorisation pathways in biorefinery chains include two steps – extraction of high-value components already present in feedstocks for use in food or pharmaceutical purposes, and conversion into chemicals, materials or biofuels through the use of chemical or biological processes [29]. Depending on the origin and type of food production, food waste may differ in composition and may include, for example, a mixture of carbohydrates, lipids, and proteins. If the food, e.g., vegetables, fruit, is produced in specific agro-industrial areas, it may be rich in one

of the listed ingredients. The production of biofuels from food waste may involve the production of various biofuels using bioprocesses or thermochemical processes, taking into account the chemical composition of the raw materials [30]. Pham et al. and by Kiran examined that food waste can be converted into biofuels or energy through the following processes: transesterification of oils and fats for the production of biodiesel, fermentation of carbohydrates for the production of bioethanol, biobutanol, anaerobic digestion to produce biogas (methane-rich gas), dark fermentation to produce hydrogen, pyrolysis and gasification, hydrothermal carbonization, combustion [31].

Incineration of food waste is a mature technology, but it is less and less popularly used to reduce the amount of waste and produce electricity and heat due to the high humidity of food waste. This property limits the use of combustion methods and, additionally, local communities are concerned that hazardous substances are emitted into the air during the combustion process. An alternative is anaerobic digestion, which is a technology with growing interest. The high biodegradability and moisture content of food waste are ideal properties for biogas production and the digestate can be used as a soil improver or as a source of nutrients. Any source of fatty acids can be used to prepare biodiesel. Thus, any animal or vegetable lipid should be a ready-made substrate to produce biodiesel. However, the use of edible vegetable oils and animal fats to produce biodiesel has traditionally been a major concern due to competition with food production. The use of inedible vegetable oils in the production of biodiesel is as questionable as grain production for fuel. The use of soil, energy, and water to produce non-food goods is a wasteful use of valuable natural resources. An alternative to typical cooking oils in the production of biodiesel is processed cooking oil or oils from the leather industry [32].

## 5. Conclusions

Sustainable economy mechanisms take into account the need to reuse waste from agricultural and food production and/or waste from the tanning industry. The need not to waste the active ingredients contained in this waste is related to the introduction of the principles of a sustainable policy of saving the environment and farming, as well as conducting industrial food production.

## 6. Acknowledgments

The research was supported by Eureka Project E!13430 (Romania-Poland) BIO-PLANT-Protect with ID: PN-III-P3-3.5-EUK-2019-0250 and contract No. 262/2021 in Romania and Eureka Project NUTRIMUSH\_CONDITIONER, BIO-PLANT-Protect, title of the project- Multi-component conditioner for improving soil properties in Poland. The article has been completed, and the first author (M.L.-R.) was a doctoral student at the Interdisciplinary Doctoral School of the Lodz University of Technology, preparing a doctoral dissertation under the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Poland (4th edition).

## References

- [1] Kuboszek A., Milewska E.: *Gospodarka o obiegu zamkniętym drogą do zrównoważonego rozwoju*, Systemy wspomagania w inżynierii produkcji, Jakość, Bezpieczeństwo, Środowisko, 6, 2017.
- [2] Kopeć M., Gondek K., Mierzwa – Hersztek M.: *Gospodarka o obiegu zamkniętym w kontekście strat i marnowania żywności*, Polish Journal for Sustainable Development T. 22, cz. 2, 2018, str. 51–58.
- [3] Ziolkowska J.R.: *Economic and Environmental Costs of Agricultural Food Losses and Waste in the US*. Int. J. Food Eng. 2017.
- [4] Bilali H.E., El Bilali H.: *Research on food losses and waste in North Africa*, North Africa Journal Food Natural Research, 2018, 2, str. 51–57.
- [5] Hoehn D., Laso J., Cristóbal J., Ruiz-Salmón I., Butnar I., Borrion A., Bala A., Fullana-Palmer P., Vázquez-Rowe I., Aldaco R.: *Regionalized Strategies for Food Loss and Waste Management in Spain under a Life Cycle Thinking Approach*, Foods 2020, 9, 1765.

- [6] Brenes-Peralta L., Jiménez-Morales M.F., Freire Junior M., Belik W., Basso N., Polenta G., Giraldo C., Granados S.: *Challenges and Initiatives in Reducing Food Losses and Waste*, Latin America and the Caribbean; Burleigh Dodds Science Publishing: Cambridge, UK, 2020.
- [7] Del Rio Osorio L., Flórez-López E., David Grande-Tovar C.: *The Potential of Selected Agri-Food Loss and Waste to Contribute to a Circular Economy*, Applications in the Food, Cosmetic and Pharmaceutical Industries, *Molecules* 2021, 26, str. 515.
- [8] Trigo J.P., Alexandre E.M.C., Saraiva J.A., Pintado M.E.: *High value-added compounds from fruit and vegetable by-products—Characterization, bioactivities, and application in the development of novel food products*, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2020, 60, str. 1388–1416.
- [9] Raihana A.R.N., Marikkar J.M.N., Amin I., Shuhaimi M.: *A Review on Food Values of Selected Tropical Fruits' Seeds*, *Int. J. Food Prop.* 2015, 18, str. 2380–2392.
- [10] Da Silva A.C., Jorge N.: *Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste*, *Food Res. Int.* 2014, 66, str. 493–500.
- [11] Da Silva A.C., Jorge N.: *Bioactive compounds of oils extracted from fruits seeds obtained from agroindustrial waste*, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2017, 119.
- [12] Joglekar S.N., Pathak P.D., Mandavgane S.A., Kulkarni B.D.: *Process of fruit peel waste biorefinery: a case study of citrus waste biorefinery, its environmental impacts and recommendations*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019, 26.
- [13] Gülcü M., Uslu N., Özcan M.M., Gökmen F., Özcan M.M., Banjanin T., Gezgin S., Dursun N., Geçgel Ü., Ceylan D.A.: *The investigation of bioactive compounds of wine, grape juice and boiled grape juice wastes*. *J. Food Process. Preserv.* 2019, 43, 13850.
- [14] Chandrasekara A., Josheph Kumar T.: *Roots and tuber crops as functional foods: A review on phytochemical constituents and their potential health benefits*, *Int. J. Food Sci.* 2016.
- [15] Sharma H.K., Njintang N.Y., Singhal R.S., Kaushal P.: *Tropical Roots and Tubers*; Sharma H.K., Njintang N.Y., Singhal R.S., Kaushal P., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2016.
- [16] Subramanian K.R.: *The Crisis of Consumption of Natural Resources*, *Int. J. Recent Innov. Acad. Res.* 2018, 2, str. 8–19.
- [17] Epure D. G., Cioineag C. F., Becheritu M., Gaidau C., Stepan E., Gidea M.: *Use of biofertilizant based on collagen hydrolysate for cereal seed treatment*, *Agrolife Sci. J.* 2018, 7(1), str. 48-55;
- [18] Sun J., Su J.J., Ma C., Gostl R., Herrmann A., Liu K., Zhang H.J.: *Fabrication and Mechanical Properties of Engineered Protein-Based Adhesives and Fibers*, *Adv. Mater.* 2020, 32(6).
- [19] Ahmed M.; Verma A.K., Patel R.: *Physiochemical, antioxidant, and food simulant release properties of collagen-carboxymethyl cellulose films enriched with Berberis lyceum root extract for biodegradable active food packaging*, *J. Food Process. Preserv.* 2022, 46(4).
- [20] Li Y., Sun D.Y., Jiang C.H., Ding H.Y., Wang Q.J.: *Preparation of Polypeptide Surfactants Using Chromium-Containing Waste Leather: Effect of Hydrophilic and Lipophilic Groups*, *Journal of Surfactants and Detergents* 2021, 24(6), str. 923-931.

- [21] Ammasi R., Victor Sundar J., Chellan R., Chellappa M.: *Amino Acid Enriched Proteinous Wastes: Recovery and Reuse in Leather Making*, Waste Biomass Valorization 2020, 11, str. 5793–5807.
- [22] Lin S.T., Hu X., Li L.H., Yang X.Q., Chen S.J., Wu Y.Y., Yang S.L.: *Preparation, purification and identification of iron-chelating peptides derived from tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin collagen and characterization of the peptide-iron complexes*, Lwt-Food Sci. Technol. 2021, 149, Article no. 111796.
- [23] Subhan F., Hussain Z., Tauseef I., Shehzad A., Wahid F.: *A review on recent advances and applications of fish collagen*, Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 2021, 61(6), str. 1027-1037.
- [24] Adamiak K., Sionkowska A., Vojtová L., Brtníková J., Ďubašák M.: *Modyfikacja kolagenu rybiego pod kątem zastosowań biomedycznych*, IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa IMPLANTY2022 Inżynieria, medycyna i nauka – w pogoni za implantem doskonałym, 2022.
- [25] Ruelas-Chacon X., Mejía-López A., Moreno-Sánchez O., Rodríguez-Gutiérrez L., Aguilera-Carbó A.F., Reboloso-Padilla O.N., Corona-Flores J.D.: *Chapter 21 - Lycopene extraction from tomato waste assisted by cellulase and pectinase*, Value-Addition in Food Products and Processing Through Enzyme Technology 2022, str. 283-291.
- [26] Oghenechukoa O., Zintle N., Veruscha F.: *Modified pineapple waste as low-cost biomass for removal of Co(II) from simulated and real treated wastewater in batch and continuous system*, Journal of Water Process Engineering 2022, 103206, 50.
- [27] Ahsanae M., Singha M., Pratap Singha R., Yadava V., Tandonbe Binoy S., Saikiace K., Karakd T., Khare P.: *An innovative circular model for recycling the wastes into biochar using distillation units*, Journal of Cleaner Production 2022, 132258, 361.
- [28] Paulo Gonçalves J., Setter M.C., Henrique C., Tiago A., Pires de Oliveira J., Magriotis Z.M.: *Study of pequi peel pyrolysis*, Thermal decomposition analysis and product characterization, Biomass and Bioenergy 2021, 149.
- [29] Cecilia J.A., García-Sancho C., Maireles-Torres P.J., Luque R.: *Industrial Food Waste Valorization: A General Overview*, Biorefinery, 2019, str. 253–277.
- [30] Giroto F., Alibardi L., Cossu R.: *Food waste generation and industrial uses: A review*, Waste Management, 45, 2015, str. 32–41.
- [31] Kiran E.U., Trzcinski A.P., Ng, W.J., Liu, Y.: *Bioconversion of food waste to energy: a review*, Fuel 134, 2014, str. 389–399.
- [32] Refaat A.A.: *Biofuels from Waste Materials*, Comprehensive Renewable Energy, 5, 2012, str. 217-261.
- [33] Sarkar N., Ghosh S.K., Bannerjee S., Aikat K.: *Bioethanol production from agricultural wastes: an overview*, Renew. Energy, 37, 2012. str. 19–27.

## *Notka o autorach:*

---

*mgr inż. Magda Adamczyk* – jest absolwentką Wydziału Chemicznego oraz Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej. Obecnie pracuje na stanowisku starszy specjalista w grupie badawczej chemii i technologii materiałów barwionych w Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym. Specjalność - badania wyrobów włókienniczych.

**ORCID 0000-0001-7938-4278**

*mgr inż. Paweł Cwalina* - w roku 2020 ukończył studia I stopnia, a w 2021 r. studia II stopnia na Wydziale Budownictwa i Nauk o Środowisku Politechniki Białostockiej na kierunku Inżynieria rolno-spożywcza i leśna. Od 2022 roku jest słuchaczem Szkoły Doktorskiej Politechniki Białostockiej, dziedzina - Inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka. Obecnie jest referentem technicznym w Katedrze Inżynierii Rolno-Spożywczej Kształtowania Środowiska na tym wydziale. Specjalność – inżynieria rolno-spożywcza i leśna, przetwarzanie odpadów rolno-spożywczych na cele paszowe oraz energetyczne.

*dr inż. Bogdan Derbiszewski* - ukończył Politechnikę Wrocławską na Wydziale Inżynierii Środowiska w specjalności wentylacja i klimatyzacja (1976), a następnie rozpoczął studia doktoranckie. W 1983 roku obronił pracę doktorską. W roku 1988 roku odbył staż naukowo-badawczy w Technical University of Denmark w Kopenhadze u Prof. P.O. Fangera, gdzie prowadził badania komfortu cieplnego pomieszczeń biurowych. Jest autorem wielu prac naukowo-badawczych oraz publikacji krajowych i zagranicznych. Od 1988 r. posiada uprawnienia rzeczoznawcy PZITS w zakresie wentylacji i ogrzewnictwa, a także – uprawnienia projektowe i wykonawcze w zakresie sieci i instalacji sanitarnych. Od 2003 r. zatrudniony w PWSZ w Kaliszu, obecnie w Akademii Kaliskiej na stanowisku adiunkta.

**ORCID 0000-0001-8684-077X**

*mgr Michalina Falkiewicz - Dulik* – jest fizykiem z wykształcenia, absolwentka Wydziału Mat-Fiz-Chem UMCS w Lublinie i Politechniki Krakowskiej (studia podyplomowe). Od lat zajmuje się problematyką ochrony mikrobiologicznej skóry i innych materiałów oraz zagadnieniami z inżynierii materiałowej tworzyw i włókien. Jest autorką i współautorką kilkudziesięciu prac poświęconych aspektom mikrobiologicznym użytkowania obuwia, polimerom przewodzącym stosowanym w obuwnictwie oraz włókninom stosowanym na filtry i obuwie. Obecnie starszy specjalista w Łukasiewicz – Łódzkim Instytucie Technologicznym.



**ORCID 0000-0001-9031-4019**

*dr Robert Gajewski* - absolwent Uniwersytetu Jagiellońskiego, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi, kierunek: Biologia spec. Antropologia. Studia doktoranckie na Wydziale Technologicznym, Uniwersytet Tomasz Baty w Zlinie. Posiada certyfikat IPMA D (Certified Project Management Associate) nr 331/2012. Autor 2 patentów i 5 wzorów użytkowych. Kierownik B+R projektów finansowanych przez instytucje krajowe oraz zagraniczne, ze szczególnym uwzględnieniem projektów Unijnych (Life, Erasmus, Cornet). W codziennej pracy zajmuje się zarządzaniem projektami, wykonywaniem badań biomechanicznych pod kątem doboru wkładek ortopedycznych, pomiarami antropometrycznymi stóp, wprowadzaniem innowacyjnych rozwiązań dla przemysłu obuwniczego. Wykładowca i trener szkoleniowy podczas szkoleń cyklicznych i na zamówienie klientów.

**ORCID: ORCID 0000-0002-3618-4353**

*dr inż. Dorota Gendaszewska* – jest absolwentką Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej. W 2015 roku obroniła pracę doktorską pt.: „Biodegradowalność i usuwanie ze ścieków imidazoliowych cieczy jonowych”. Autorka licznych publikacji w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Obecnie pracuje na stanowisku Lidera Obszaru w Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym.

**ORCID 0000-0002-9909-0880**

*prof. dr hab. inż. Roman Hejft* - w 1972r. ukończył studia na Wydziale Maszyn Roboczych i Pojazdów Politechniki Warszawskiej (specjalność samochody i ciągniki). Stopień doktora uzyskał na Uniwersytecie Technicznym w Dreźnie w 1983r. na Wydziale Budowy Maszyn w zakresie Techniki Rolniczej. W 1993r. uzyskał stopień doktora habilitowanego (Wydział Techniki Rolniczej Akademii Rolniczej w Lublinie). Tytuł profesora nauk technicznych uzyskał w 2003r. W 45-letniej pracy pełnił szereg funkcji (kierownika katedry, zakładu, prorektora ds. dydaktycznych Politechniki Białostockiej, rektora PWSZ w Suwałkach). Obecnie pracuje jak profesor w Katedrze Inżynierii Rolno-Spożywczej i Kształtowania Środowiska na Wydziale Budownictwa i Nauk o Środowisku Politechniki Białostockiej. Wynikiem jego pracy naukowej oraz badań są nowe prototypowe konstrukcje maszyn i urządzeń, nowe technologie, opracowania techniczne oraz wdrożenia.

**ORCID 0000-0003-0821-2668**

*mgr Małgorzata Janocha* - absolwentka Uniwersytetu Jagiellońskiego, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi, kierunek: Biologia, spec. Antropologia. Od ponad 20 lat zajmuje się certyfikacją obuwia do Znakowa Zdrowa Stopa, oceną kopyt oraz obuwia dla dzieci dorosłych z uwzględnieniem obuwia dla diabetyków i obuwia na stopy wrażliwe. Prowadzi badania biomechaniczne pod kątem doboru wkładek ortopedycznych z użyciem systemów EMED

i PEDAR. Zajmuje się prowadzeniem prac badawczych w ramach realizowanych projektów krajowych i zagranicznych. Wykładowca podczas szkoleń cyklicznych i na zamówienie klientów.

**ORCID: 0000-0002-1848-2648**

*mgr inż. Dominika Kamińska* - ukończyła studia na Wydziale Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej na kierunku Włókiennictwo. Obecnie jest studentką studiów doktoranckich na kierunku Włókiennictwo na tym Wydziale. Jest laureatką V Edycji Konkursu im. Profesora Żurka na najlepszą pracę dyplomową o tematyce włókienniczej. Zajmuje się problematyką transportu wilgoci w materiałach włókienniczych.

*mgr inż. Małgorzata Krepska* - w roku 2001 ukończyła studia na Wydziale Chemii Spożywczej i Biotechnologii Politechniki Łódzkiej. Kierunek Technologia Chemiczna - Technologia Spożywcza. Obecnie pracuje w Sieć Badawcza Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym na stanowisku zastępcy kierownika ds. jakości. Specjalność – analiza chromatograficzna i spektrofotometryczna barwników spożywczych.

**ORCID 0000-0002-6815-2671**

*mgr inż. Joanna Kwiecień* - absolwentka Uniwersytetu Ekonomicznego, Wydział Towaroznawstwa. Obecnie doktorantka Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie. Pracownik Łukasiewicz – Łódzki Instytut Technologiczny. W codziennej pracy zajmuje się prowadzeniem prac badawczych w ramach realizowanych projektów krajowych i zagranicznych, wykonywaniem badań biomechanicznych oraz pomiarów antropometrycznych stóp, a także skanowaniem 3D.

**ORCID 0000-0001-7386-2339**

*mgr inż. Magdalena Lason - Rydel* - - graduate of the Faculty of Biotechnology and Food Sciences and postgraduate studies at the Institute of Fermentation Technology and Microbiology of the Lodz University of Technology. Currently, he works at the Łukasiewicz - Lodz Institute of Technology in the Laboratory for Research on Food Products, Colored Products and the Environment as the deputy head of the laboratory. In addition, he is carrying out a doctoral dissertation as part of research on the usefulness of protein components from waste for food production at the Institute of Food Analysis and Technology of the Lodz University of Technology. Scientific contribution: 34 articles in journals, 2 papers at international scientific congresses (Moscow, Romania); manager, responsible and key person in 9 projects in national and international programs (Cornet, Eureka, ERA-NET, Nds).

**ORCID 0000-0003-3490-2638**

*PhD. Dsc Katarzyna Ławińska* - Director of the Center of footwear materials, dyed and food products, Łukasiewicz Research Network - Lodz Institute of Technology. R&D Project Manager. Activity: engineering and technology - chemical and materials engineering and environmental engineering, mining and energy.

**ORCID 0000-0002-0064-3159**

*dr inż. Iwona Masłowska – Lipowicz* – jest absolwentką technologii chemicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. W roku 2013 obroniła pracę doktorską na Uniwersytecie Medycznym z zakresu syntezy nowych pochodnych 4-hydroksypiperydiny, potencjalnych antagonistów trzeciego receptora histaminowego. Obecnie pracuje na stanowisku lidera obszaru chemii i technologii materiałów barwionych w Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym. Zajmuje się syntezą związków aktywnych oraz aplikacją substancji czynnych na materiały polimerowe, skórzane i in. w celu nadania im nowych funkcji.

**ORCID 0000-0001-8579-1590**

*Prof. dr hab. inż. Małgorzata Matusiak, prof. uczelni* – jest profesorem zatrudnionym w Instytucie Architektury Tekstyliów, Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej. Specjalistka w zakresie jakości i technologii bawełny, przędzalnictwa, włókienniczej inżynierii materiałowej, projektowania i technologii odzieży. Autorka licznych publikacji naukowych oraz wynalazków będących przedmiotem ochrony patentowej.

**ORCID 0000-0002-9105-1166**

*dr inż. Remigiusz Modrzewski* - w roku 1994 ukończył studia na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska Politechnice Łódzkiej. W 2000 roku uzyskał stopień doktora. Obecnie jest zatrudniony na stanowisku adiunkta w Politechnice Łódzkiej w Katedrze Inżynierii Chemicznej. Jest współautorem ponad 80 publikacji naukowych. Jego zainteresowania badawcze obejmują modelowanie procesu przesiewania materiałów ziarnistych oraz projektowanie i budowę przesiewaczy przemysłowych. W 2021 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego.

**ORCID 0000-0002-8653-0293**

*Mihaela-Doina Niculescu* - Dr. Eng. 1th degree Senior Researcher in R&D and innovation in the field of collagen and keratin materials: engineering processes and materials for pollution prevention and pollution-induced reduction in the processing of leather; recuperative extraction of useful components from by-products and orientation for their economic potential in accordance with the roadmap to the circular economy; interdisciplinary research; modern techniques for analytical investigations as support in process control and characterisation of products; management for research results,

patenting, dissemination and development of new research themes. Scientific contributions: author and co-author of 2 books, 34 articles in journals (25 ISI), 96 papers at scientific international/national conferences/congresses; 7 granted patents awarded at invention exhibitions (Iasi; Toronto, Geneve, Brussels, Bucharest); director, responsible and key person in 48 projects in national and international programs (Bilateral Cooperation, Eureka, Eurostars, ERA-NET).

*dr hab. inż. Andrzej Obraniak, prof. PŁ* - w roku 1989 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Łódzkiej. W 2002 roku uzyskał stopień doktora na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska tej samej uczelni. W 2020 roku uzyskał stopień doktora habilitowanego. Od 2021 roku jest profesorem Politechniki Łódzkiej. Specjalność – inżynieria chemiczna i procesowa, mechanika. Jego zainteresowania badawcze obejmują modelowanie procesu granulacji materiałów ziarnistych oraz projektowanie i budowę granulatorów przemysłowych.

**ORCID 0000-0003-0589-9679**

*dr hab. inż. Tomasz P. Olejnik, prof. uczelni* – jest pracownikiem naukowo-dydaktycznym na Wydziale Biotechnologii i Nauk o Żywności Politechniki Łódzkiej, zatrudnionym na stanowisku profesora uczelni. Posiada stopień naukowy doktora habilitowanego w naukach technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna. Aktualnie prowadzi badania naukowe obejmujące biotechnologię, technologię żywności oraz inżynierię procesową. Tematyka badawcza obejmuje między innymi: modelowanie procesów jednostkowych w przetwórstwie surowców mineralnych i spożywczych (rozdrabnianie, klasyfikację, granulowanie, mieszanie); transport masy i energii w tym modelowanie strumieni masy i energii (narzędzia CFD); optymalizację technologiczną przetwórstwa żywności wraz z optymalizacją konstrukcyjną maszyn i urządzeń. Jest autorem i współautorem przeszło 160 publikacji w czasopismach zagranicznych i krajowych, w tym 87 publikacji z listy JCR. Lista publikacji obejmuje monografie oraz książki. Ponadto jest autorem licznych ekspertyz i rozwiązań technologicznych zamawianych przez zewnętrzne otoczenie uczelni. Autor 54 patentów oraz 9 zgłoszeń patentowych.

**ORCID 0000-0001-6941-4111**

*mgr Ewelina Paprowicz* – ukończyła studia na Wydziale Prawa Uniwersytetu Rzeszowskiego. Obecnie pełni rolę Menadżera Zarządzającego w firmie PCPW „Eko-Karpaty” dr inż. Jan Paprowicz. Wykonuje prace badawcze z zakresu wpływu dodatków uszlachetniających na włókniny z włókien ciągłych wykonanych w technologii spunbond. Włókniny te mają szerokie zastosowanie w higienie, medycynie, rolnictwie, meblarstwie, tapicerstwie i na membrany dachowe paroprzepuszczalne.

**ORCID 0000-0001-6108-3629**

*dr inż. Jan Paprowicz* – ukończył studia na Wydziale Inżynierii Sanitarnej Politechniki Śląskiej, gdzie uzyskał również stopień doktora nauk technicznych. Od 1993 roku prowadzi działalności gospodarczą pod nazwą Podkarpackie Centrum Produkcyjno-Wdrożeniowe „Eko-Karpaty” dr inż. Jan Paprowicz. Firma innowacyjno-wdrożeniowa realizująca swoje pomysły poprzez prace naukowo-badawcze w zakresie nowych technologii, ich wdrożenie i produkcję szeregu wyrobów głównie w zakresie materiałów filtracyjnych, filtrów do motoryzacji, AGD i urządzeń wentylacyjno-klimatyzacyjnych.

**ORCID 0000-0001-9624-9959**

*mgr Beata Paprowicz-Nędza* – absolwentka Uniwersytetu Rzeszowskiego na Wydziale Prawa. Od wielu lat pracuje w firmie PCPW „Eko-Karpaty” dr inż. Jan Paprowicz, w której pełni rolę Menadżera Zarządzającego. Zajmuje się opracowywaniem i wdrażaniem innowacji produktowych i procesowych poprzez realizację projektów naukowo-badawczych. Obecnie w trakcie studiów doktoranckich.

**ORCID 0000-0002-3479-6970**

*mgr Katarzyna Piotrowska* - absolwentka Uniwersytetu Jagiellońskiego, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi, kierunek: Biologia, spec. Antropologia. Obecnie doktorantka Uniwersytetu Ekonomicznego. Ukończyła studia podyplomowe w zakresie podologii. Od ponad 10 lat zajmuje się prowadzeniem prac badawczych w ramach realizowanych projektów krajowych i zagranicznych, wykonywaniem badań biomechanicznych pod kątem doboru wkładek ortopedycznych, oceną kopyt oraz obuwia dla dzieci i dorosłych z uwzględnieniem obuwia dla diabetyków i obuwia na stopy wrażliwe, przygotowywaniem publikacji naukowych oraz wystąpień na konferencjach, a także przygotowywaniem i przeprowadzaniem wykładów podczas szkoleń cyklicznych i na zamówienie klientów.

**ORCID: 0000-0001-6114-2879**

*mgr inż. Dawid Polar* – jest absolwentem Wydziału Biologiczno-Rolniczego Uniwersytetu Rzeszowskiego. Zajmuje stanowisko Inżyniera Produktu w firmie PCPW „Eko-Karpaty” dr inż. Jan Paprowicz. Prowadzi prace naukowo-badawcze i aplikacyjne z zakresu analizy włókien i kompozytów włókienniczych pod kątem zatrzymywania zanieczyszczeń pyłowych i zapachowych z powietrza przez materiały filtracyjne. Odpowiada za wprowadzanie na rynek nowych produktów, wdraża i testuje nowe koncepcje produktów oraz udoskonala już istniejące produkty.

**ORCID 0000-0003-4746-5502**

*mgr Katarzyna Sieczyńska* – ukończyła studia na Wydziale Chemii w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego. Obecnie zatrudniona jest w Sieci Badawczej Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym, w Laboratorium Badań Produktów Spożywczych, Produktów Barwionych i Środowiska na stanowisku starszego specjalisty.

Zajmuje się wykonywaniem badań związanych z zawartością i migracją metali w wyrobach z tworzyw sztucznych i gumy, skórzanych, włókienniczych, obuwniczych, w wyrobach konsumpcyjnych przeznaczonych dla ludzi, opakowaniach farmaceutycznych oraz w zabawkach.

**ORCID 0000-0002-5009-2535**

*dr inż. Anna Słubik* - absolwentka kierunku Technologia Chemiczna na Politechnice Łódzkiej. Studia doktoranckie realizowała z zakresu sieciowania i technologii wytwarzania materiałów polimerowych w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Obecnie pracuje na stanowisku starszy specjalista w grupie badawczej chemii i technologii materiałów barwionych w Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym. Jej zainteresowania skupiają się na modyfikacji materiałów i wyrobów polimerowych, skórzanych oraz skóropodobnych.

**ORCID: 0000-0002-6037-6179**

*mgr inż. Otgonsuren Sukhbat* - ukończył studia w zakresie technologii odzieży w Mongolian University of Science and Technology w Ułan-Bator (Mongolia). Obecnie jest doktorantem w Instytucie Architektury Tekstyliów Politechniki Łódzkiej. Specjalizuje się w inżynierii projektowania tekstyliów, komforcie użytkowania odzieży oraz odzieży ochronnej.

*dr inż. Dorota Wieczorek* - absolwentka Politechniki Łódzkiej Wydziału Biotechnologii i Nauk o Żywności. Stopień doktora uzyskała w Instytucie Biochemii Technicznej. Zajmuje się problematyką przekształcania zanieczyszczeń organicznych z udziałem mikroorganizmów, szczególnie drożdży. Obecnie pracuje w Łukasiewicz Łódzki Instytut Technologiczny. Jest głównym specjalistą w zakresie biotechnologii przemysłowej, rolniczej i ochrony środowiska. Zajmuje się w wykorzystaniem analiz spektrofotometrycznych, analiz enzymatycznych, analizy mikrobiologicznych do monitorowania procesów biologicznych. Jest zwolennikiem aktywnego zmniejszania barier pomiędzy nauką i gospodarką oraz gospodarki z nauką. Kontakty międzyludzkie oraz działania doświadczonych w kooperacji specjalistów, na styku biznesu i nauki, uznaje za najważniejsze podczas realizacji opracowywanych koncepcji.

**ORCID 0000-0002-6332-2440**

*mgr Piotr Wojnar* – absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie na Wydziale Zarządzania -Zarządzanie Inżynierią Produkcji. Zajmuje stanowisko specjalisty w zakresie jakości i technologii włókienniczej inżynierii materiałowej w firmie PCPW „Eko-Karpaty” dr inż. Jan Pąprowicz. Prowadzi badania nad strukturą włókien produkowanych z włókien ciętych.

**ORCID 0000-0001-8301-0084**

*inż. Lucja Wyreńska* – jest absolwentką Wydziału Chemicznego na Politechnice Łódzkiej (specjalność: Barwniki i Półprodukty). Obecnie pracuje na stanowisku specjalisty w grupie badawczej chemii i technologii materiałów barwionych w Łukasiewicz - Łódzkim Instytucie Technologicznym. Wykonuje prace badawcze i aplikacyjne związane z syntezą barwników i półproduktów oraz modyfikacją związków polimerycznych mających niekonwencjonalne zastosowanie.

**ORCID 0000-0002-4184-722X**

---