

Badania zawartości wody w granulatach tworzyw sztucznych metodą termogravimetryczną

Sławomir Janas, Iwona Kwiecień, Małgorzata Kowalska

Zawartość wody jest istotnym parametrem jakościowym dla transportowania, przechowywania oraz przetwórstwa tworzyw sztucznych. Nadmiar wody w tworzywach sztucznych podczas ich przetwarzania skutkuje zazwyczaj otrzymaniem produktu o niskiej jakości, często z widocznymi wadami powierzchni. Defekty struktury mogą pojawiać się nawet wtedy, gdy granulat jest wstępnie suszony, co może wskazywać na konieczność modyfikacji parametrów prowadzonego procesu. Najpowszechniejszą metodą badania zawartości wody w tworzywach sztucznych jest metoda polegająca na określeniu straty masy próbki po jej suszeniu (LOD), tzw. metoda wagosuszkowa. Pozornie prosta metodyka badania nie zawsze jednak daje wyniki prawdziwe, ponieważ wymaga bardzo dokładnego zmierzenia niewielkiego ubytku masy. W pracy przedstawiono możliwości pomiarowe wagosuszkarki, którą wykorzystano w badaniach zawartości wody różnego rodzaju granulatów tworzyw sztucznych.

Absorpcja wody przez tworzywa sztuczne jest zjawiskiem fizycznym zależnym od warunków ich przechowywania i składowania oraz od możliwości sorpcyjnych materiału.

W przypadku tworzyw o niskiej sorpcji takich jak poletylen (PE), polypropylen (PP), polichlorek winylu (PVC) czy polistyren wilgoć gromadzi się na ich powierzchni [7]. Tworzywa takie jak poliamid (PA), polistyren (PS), poliwęglan (PC), poli-tereftalan etylenu (PET), akrylonitryl-butadien-styren (ABS), poli-tereftalan butylenu (PBT) wykazują znacznie większy poziom sorpcji wilgoci, która może znacząco zmienić ich masę, nawet do ok. 10% tak jak w przypadku poliamidu [5, 6]. Tak duży poziom sorpcji wody jest wynikiem migracji wilgoci do wnętrza granulatu przez co uzyskuje się efekt jej objętościowego pochłaniania.

Zazwyczaj granulaty z tworzyw sztucznych wymagają wstępnego suszenia, które jest prowadzone przez kilka godzin w odpowiedniej temperaturze. Istotne znaczenie w tym procesie ma metoda suszenia (adsorpcyjna, kondensacyjna, metody hybrydowe), która powinna zapewnić dehydratację granulatu do takiego poziomu, jaki wymaga proces jego przetwarzania. Domyślnie zakłada się skuteczność procesu osuszania, ale i tak zawsze weryfikowana jest jakość produktu finalnego w kontekście cech wizualnych, mechanicznych, wytrzymałościowych itd.

Zgodnie z teorią, że Quality by Design [8], jakość powinna być wbudowana w produkt, a nie weryfikowana na etapie końcowym, dąży się zatem do opracowania takiej metody produkcji (transportowanie, magazynowanie, przetwarzanie), która pozwala na szybką międzyoperacyjną weryfikację kluczowych determinantów jakościowych granulatu. Jednym z nich jest zawartość wody. Parametr ten może być weryfikowany dla materiału, który jest dostarczany do magazynu. W tym przypadku uzyskuje się informację weryfikującą jakość zamówionego granulatu, czyli wiarygodność dostawcy. Kluczowym badaniem jest jednak określenie wilgotności granulatu po procesie przemysłowego suszenia. Na podstawie pomiarów zawartości wody można wnioskować o skuteczności procesu osuszania oraz wprowadzać korekty w zakresie parametrów sterujących procesem wstępnego suszenia. Niezależnie od miejsca poboru próbki, badania zawsze wykonywane są w laboratorium, które powinno posiadać wiedzę oraz umiejętności, które pozwolą na dokładne określenie wilgotności badanej próbki. Należy tu zauważyć, że wymagania co do dopuszczalnej zawartości wody w procesie formowania są zróżnicowane (tab. 1) i mają dość niskie wartości [9], co stawia przed systemem pomiarowym wysokie wymagania co do precyzji, jak i dokładności pomiaru.

Tabela 1. Zawartość wody oraz dopuszczalna zawartość wody podczas przetwórstwa tworzyw sztucznych.

Źródło: <https://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/baza-tworzyw>

Nazwa tworzywa	Absorpcja wilgoci (ISO 62)	Temperatura suszenia/czas	Temperatura przetwórstwa	Dopuszczalna zawartość wody
	(%)	(°C/godz.)	(°C)	(%)
PA 6 (poliamid)	1,60-1,90	75-85/4-5	240-280	0,10
PW (poliwęglan)	0,10-0,20	100-120/3-4	270-310	0,05
ABS - oli(akrylonitryl-co-butadien-co-styren)	0,10-1,80	75-85/3-4	190-260	0,10
PMMA - poli(akrylan metylu)	0,10-0,40	75-95/2-6	190-250	0,05
POM (polioksymetylen)	0,15-0,50	90-100/2-3	180-220	0,10
PBT (politereftalan butylenowy)	0,10-0,20	110-130/2-4	230-260	0,05
PPO - polioksyfenylen	0,06-0,12	100-120/2-4	240-380	0,10
PS (polistyren)	0,01-0,04	70-80/2-3	190-270	0,10
HDPE	0,01	x	190-290	0,10
Tarnamid T-27 GF30 NAT bez dosuszania (Grupa Azoty)	1,90	80/2-4	240-290	0,10
Alphalon 27 C bez dosuszania (Grupa Azoty)	1,60-1,90	75-85/4-5	240-280	0,10

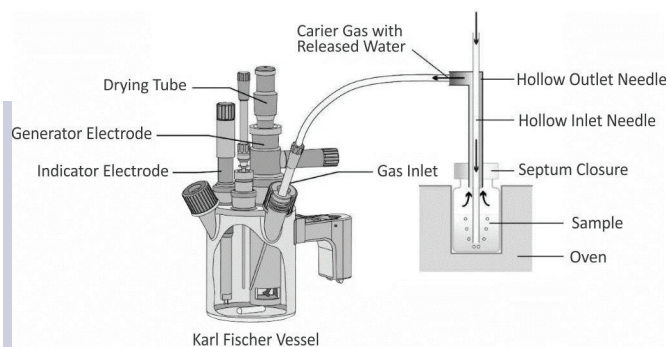
Zawartość wody w granulatach tworzyw sztucznych można wyznaczać co najmniej dwiema metodami. Pierwsza wykorzystuje reakcję Karla-Fischera i jest podana w dokumentach normatywnych [1, 2, 3]. Zaletą tej metody jest detekcja tylko cząstek wody, jaka istnieje w badanym produkcie, co przy wielowariantowości metody czyni ją skuteczną nawet wtedy, gdy wilgotność granulatu jest bardzo niska. Metoda KF nie jest powszechnie stosowana przez laboratoria związane bezpośrednio z produkcją ze względu na koszty eksploatacji oraz poziom skomplikowania. Takich cech nie posiada druga metoda badania zawartości wody, która bazuje na ubytku masy granulatu w czasie jego kontrolowanego ogrzewania [4]. Jest to znacznie prostsza metoda, która jednak wymaga walidacji, czyli empirycznego zweryfikowania poprawności parametrów suszenia. Jest ona uniwersalna, tańsza w eksploatacji, ale niestety nieco mniej dokładna.

MATERIAŁ I METODY

Badanie zawartości wody zrealizowano dla granulatów tworzyw sztucznych takich jak: PA6 Ultramid, PA66 GF50 EMS, PW Makrolon 1260, PC BAYER APEC 2095, ABS Nowodur HH-12, PMMA Plexiglas, POM Delrin 90 P BK602, HDPE CRP 1000, Tarnamid T-27 GF30 NAT, Alphalon 27°C. Wszystkie próbki przed badaniem były przechowywane w szczelnie zamkniętych szklanych pojemnikach, z których pobierano odpowiednią ilość próbki do analizy metodą kulometryczną Karla-Fischera oraz metodą termogravimetryczną – wagosuszarka MA 50.X2 produkcji firmy Radwag Wagi Elektroniczne. Analizy metodą kulometryczną Karla-Fischera wykonano zgodnie z wymaganiami normy ISO 15512 B2 w Centrum Projektowania i Rozwoju Aplikacji Tworzyw w Grupie Azoty S.A., wykorzystując urządzenie Metrohm 831 KF Coulometer z 874 Oven Sample Processor.

W metodzie kulometrycznej KF niewielka ilość próbki była umieszczana w hermetycznie zamkniętej fiolce. Do wnętrza fiolki wprowadzano sondę, która poprzez suchy strumień gazu nośnego przenosiła uwolnioną w efekcie podgrzewania wilgoć do celi miareczkowej, rys. 1.

W celi miareczkowej następowała reakcja wody z jodem generowanym elektrolitycznie. Proces przebiegał automatycznie do osiągnięcia punktu końcowego analizy. Stechiometrycznie 1 mol wody reagował z 1 molem jodu, tym samym osiągnięcie punktu końcowego oznaczało to, że w układzie pomiarowym nie było już wody, gdyż została ona związana z wygenerowanym jodem. Iloczyn czasu analizy oraz prądu wymaganego do osiągnięcia punktu końcowego miareczkowania był wprost proporcjonalny do ilości wytworzonego jodu, co pozwoliło na wyznaczenie ilości wody, jaką posiadała próbka.



Rys. 1. Schemat kulometrycznej metody KF.
Źródło: Determination of Moisture in Petroleum Samples According to ASTM D6304 (Karl Fischer Oven Method). Metrohm USA Inc.

W metodzie wykorzystującej wagosuszarkę MA 50.X2.A (rys. 2) próbka w ilości kilkunastu gramów była umieszczana na szalce wagi w komorze suszenia. Automatycznie rejestrowana była masa początkowa granulatu w stanie wilgotnym, a następnie komora suszenia była ogrzewana do ustalonej temperatury. Ubytek masy granulatu w efekcie desorpcji wilgoci był na bieżąco rejestrowany, a wilgotność była wyznaczana z zależności (1).

$$w_c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: m_1 – masa wilgotnego granulatu; m_2 – masa granulatu po suszeniu.

Zastosowano profil narastania temperatury STANDARD, co oznaczało szybki wzrost temperatury ze stanu początkowego do zadanej temperatury, w której następowało wygrzewanie granulatu.

Parametry analizy dla badanych próbek granulatu, takie jak temperatura suszenia oraz sposób zakończenia analizy, były optymalizowane celem uzyskania jak najlepszej zbieżności wyników zawartości wody z wynikami, jakie uzyskano metodą kulometryczną Karla-Fischera.

Wzrost temperatury granulatu niezbędny do usunięcia wilgoci uzyskiwano w efekcie zjawiska konwekcji i promieniowania podczerwonego. Należy zauważyć, że taki sposób ogrzewania jest znacząco różny od typowych procesów ogrzewania próbek realizowanych w suszarkach laboratoryjnych, gdzie dominuje zjawisko konwekcji lub suszarniach przemysłowych, gdzie występuje kontrolowany ruch gorącego powietrza. Zakończenie analizy równoważne z całkowitym usunięciem wody z próbki było zdefiniowane jako niezmiennosc masy granulatu w zakresie ± 1 mg w określonym czasie. Sterowanie czasem obserwacji umożliwiło uzyskanie lepszej zbieżności wyników zawartości wody metody wagosuszarkowej względem wyników zawartości wody, jakie uzyskano metodą Karla-Fischera, co było jednym z elementów procesu walidacji. Parametry suszenia, jakie wykorzystano w metodzie wagosuszarkowej, zaprezentowano w tabeli 2.

Podczas analizy zawartości wody z zastosowaniem wagosuszarki następowała desorpcja z granulatu wszystkich substancji, które mogą być usunięte z próbki w efekcie wzrostu jej temperatury. Tym samym w pewnych przypadkach uzyskany wynik zawartości wody może być obciążony błędem wynikającym z wydzielania się np. formaldehydu [11] w procesie depolimeryzacji, tak jak w przypadku suszenia polioksymetylenu (POM).



Rys. 2. Wagosuszarka MX 50 X2.A.
Źródło: opracowanie własne

Tabela 2. Parametry suszenia - metoda wagosuszarkowa

Nazwa próbki	Profil suszenia	Temperatura analizy	Zakończenie analizy	Masa próbki
PA Ultramid	Standard	150°C	1 mg/40 sek.	-12 g
PA 66 GF50 EMS	Standard	150°C	1 mg/40 sek.	-12 g
PW Makrolon	Standard	115°C	1 mg/60 sek.	-15 g
PC Bayer APEC 2095	Standard	70°C	1 mg/60 sek.	-12 g
ABS Nowodur HH-12	Standard	110°C	t = 28 min	-13 g
PMMA Plexiglas	Standard	100°C	1 mg/80 sek.	-15 g
POM Derlin 90 BK 602	Standard	100°C	1 mg/60 sek.	-13 g
HDPE CRP 1000	Standard	100°C	1 mg/60 sek.	-14 g
Tarnamid T-27 GF30 NAT	Standard	120°C	1 mg/60 sek.	-13 g
Alphalon 27 C	Standard	125°C	1 mg/60 sek.	-13 g

WYNIKI BADAŃ

Wyniki zawartości wody w granulatach tworzyw sztucznych, jakie uzyskano metodą Karla-Fischera przedstawiono w tabeli 3. Największe wartości uzyskano dla próbek PA 6, PA 66, co potwierdziło ich właściwości higroskopijne, a najniższą dla polietylenu o dużej gęstości HDPE, który ma właściwości hydrofobowe. Wyniki zawartości wody z metody KF wykorzystano jako wartości referencyjne dla metody wagosuszarkowej, która wymagała optymalizacji w zakresie parametrów suszenia.

Badanie zawartości wody metodą wagosuszarkową MA 50.X2.A przeprowadzono wykorzystując parametry podane w tabeli 2. Przed pomiarami każda z próbek była przechowywana w szczelnie zamkniętych pojemnikach, które otwierano tylko w momencie poboru próbki analitycznej do badań. Wyniki zawar-

tości wody granulatów tworzyw sztucznych, precyzję pomiaru, dokładność analizy oraz czas badania, jakie uzyskano z wykorzystaniem wagosuszarki MA 50.X2.A, pokazano w tabeli 4.

Największy ubytek wody stwierdzono dla higroskopijnych granulatów PA 6, PA 66, co było zgodne z wynikami zawartości wody, jakie uzyskano metodą Karla-Fischera. Całkowity czas analizy tych próbek wyniósł około 15–16 minut, gdy do badań użyto próbkę o masie ok. 12 g. Precyzja pomiaru zawartości wody wyniosła 0,03%, co jest wystarczające z metrologicznego punktu widzenia, uwzględniając graniczną zawartość wilgoci, jaka wymagana jest w czasie przetwórstwa tego typu tworzywa (tab. 1). Zawartość wody w poliwęglanach, Makrolon 1260/ Apec 2095 była nieco zróżnicowana, otrzymano wartości 0,10%, 0,07% przy wysokiej precyzji pomiaru wynoszącej 0,01%. Granulat Apec 2095 był de facto kondensatem standardowego biosfenolu A (poliwęglanu Makrolon) oraz BPTMC tym samym jego właściwości higroskopijne mogły być nieco inne niż w przypadku Makrolonu 1260.

Wykazane podczas badania różnice w zawartości wody poliwęglanów mogły wynikać z warunków przechowywania oraz transportowania próbek do badań – wartość absorpcji wody według ISO 62 wynosi dla obydwu poliwęglanów 0,30%. Zawartość wody w granulacie ABS wyznaczono jako 0,33% (metodą wagosuszarkową MA 50.X2.A) z błędem – 0,04%, co sugeruje, że granulat był lekko niedosuszony względem badania przeprowadzonego metodą KF. Otrzymano precyzję pomiaru 0,01%, co pozwala różnicę w wynikach zawartości wody uwzględnić jako tzw. błąd systematyczny. W czasie badań określono stały czas analizy ABS jako 28 ze względu na bardzo małą dynamikę zmian masy próbki w drugim okresie jej suszenia (rys. 3). Zastosowanie kryterium zakończenia analizy bazujące na obserwacji zmian masy próbki w czasie nie było wystarczające w tym procesie.

Tabela 3. Zawartość wody w metodzie Karla-Fischera

Nazwa	Masa próbki (g)	Temperatura analizy (°C)	Zawartość wody (%)
PA 6 Ultramid	0,5	180	1,62±0,04
PA 66 GF50 EMS	0,5	180	1,41±0,01
PW Makrolon 1260	0,5	180	0,11±0,01
PC BAYER APEC 2095	0,5	180	0,04±0,001
ABS Nowodur HH-12	0,5	180	0,37±0,04
PMMA Plexiglas	0,5	160	0,18±0,001
POM Delrin 90 P BK602	0,3	145	0,21±0,01
HDPE CRP 1000	1,0	145	0,001±0,001
Tarnamid T-27 GF30 NAT	0,3	180	0,09±0,01
Alphalon 27 C	0,3	180	0,02±0,001

Tabela 4. Zawartość wody w granulatach tworzyw sztucznych - metoda wagosuszarkowa MA 50.X2

	Zawartość wody ± precyzja pomiaru *	Czas analizy	Ubytek masy	Błąd oznaczenia zawartości wody **
	$\bar{x} \pm \text{st. dev.} (\%)$	(min:s)	(mg)	(%)
PA 6 Ultramid	1,62 ± 0,02	14:18	-205,8	- 0,01
PA 66 GF50 EMS	1,41 ± 0,03	15:48	-202,2	0,00
PW Makrolon 1260	0,10 ± 0,01	07:09	-20,4	- 0,01
PC BAYER APEC 2095	0,07 ± 0,01	04:04	-6,2	0,03
ABS Nowodur HH-12	0,33 ± 0,01	28:00	-47,3	- 0,04
PMMA Plexiglas	0,17 ± 0,01	15:48	-30,3	- 0,01
POM Delrin 90 P BK602	0,23 ± 0,01	09:09	-31,4	0,01
HDPE CRP 1000	0,02 ± 0,003	04:36	-2,4	x
Tarnamid T-27 GF30 NAT	0,09 ± 0,01	05:40	-12	-0,003
Alphalon 27 C	0,02 ± 0,001	01:31	-2,7	0,001

* - precyzję pomiaru wyznaczono jako odchylenie standardowe z serii 5 pomiarów; ** - błąd oznaczenia zawartości wody wyznaczono jako różnicę między średnią zawartością wody uzyskaną metodą wagosuszarkową MA 50.X2 i wynikiem zawartości wody uzyskanym metodą Karla-Fischera



POMIAR WILGOTNOŚCI GRANULATÓW

Wagosuszarki MA X2.IC.A

Dokładność pomiaru:

0,001% ÷ 0,0001%

Masa próbki:

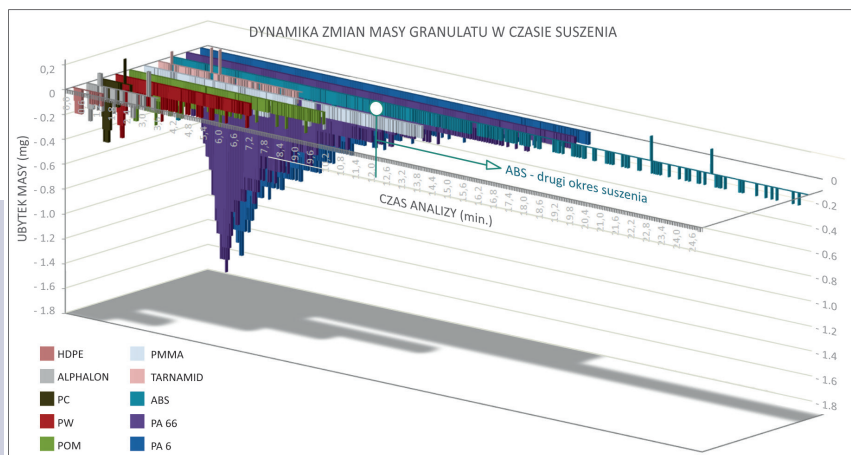
0,5 g ÷ 200 g

Czas analizy:

3 min. ÷ 15 min.



Metoda suszenia każdego produktu jest optymalizowana w procesie walidacji przez Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji firmy Radwag



Rys. 3. Dynamika zmian masy granulatu w czasie suszenia

Zawartość wody dla granulatu PMMA oraz POM wyznaczono z dokładnością 0,01% przy takiej samej precyzji pomiaru wynoszącej 0,01%. Uzyskano wyniki zawartości wody 0,17% dla PMMA oraz 0,23% dla POM, przy ubytku masy wynoszącym ok. 30 mg. Istotną różnicą dotyczyła czasu analizy, który dla polioksymetyleny był o ok. 30% krótszy niż czas badania polimetakrylanu metylu, który wyniósł około 16 minut. To wskazuje na pewne trudności w desorpcji wody ze struktury PMMA, gdy temperatura analizy była taka sama dla obydwu próbek, tj. 100°C. Najniższą zawartość wody uzyskano dla polietylenu o dużej gęstości (HDPE), oraz Alphalonu 27°C (0,02%) przy precyzji pomiaru zawierającej się w zakresie 0,001%–0,003%. Wyznaczone wartości były bliskie dolnej granicy oznaczalności zawartości wody metodą wagosuszkową (LOQ – *Limit of Quantification*). W przypadku analizy takich próbek konieczne było studzenie komory suszenia między pomiarami. Miało to na celu dokładne określenie masy początkowej próbki, ponieważ całkowity ubytek masy granulatu w efekcie suszenia wynosił poniżej 3 mg. Bardzo dobra wartość precyzji pomiaru, jaką uzyskano dla granulatu HDPE oraz Alphalonu wskazuje na to, że badania zawartości wody metodą wagosuszkową MA 50.X2 można prowadzić nawet dla próbek o śladowej wilgotności. Należy jednak zauważyć, że w takich badaniach kluczowa jest wiedza o zjawiskach, jakie zachodzą w czasie analizy, w kontekście suszonej próbki, jak i działania urządzenia. Proces suszenia Tarnamidu T-27 wymagał czasu około 6 minut, uzyskano dokładność suszenia jako 0,003% przy precyzji wyznaczenia zawartości wody 0,01% (tab. 4). Masa analizowanej próbki wyniosła około 12 g, a jej ilość była tak dobrana, żeby pokrywała całą powierzchnię szalki niezbyt grubą warstwą. Z praktyki wiadomo, że możliwe jest zastosowanie w badaniu znacznie większych mas granulatu, ale zwiększenie masy próbki prowadzi zazwyczaj do otrzymania zaniżonego wyniku zawartości wody. Gradient temperatury, jaki powstaje w strukturze suszonej próbki, ogranicza desorpcję wody z dolnych jej warstw.

WNIOSKI

Badanie zawartości wody w granulatach tworzyw sztucznych można wykonać za pomocą wagosuszarki MA 50.X2.A, jednakże każdy proces pomiarowy wymaga optymalizacji oraz uwzględnienia możliwości pomiarowej urządzenia. W przypadku prowadzenia badań laboratoryjnych w krótkim okresie czasu dokładność analizy powinna być determinowana tylko przez precyzję pomiaru, gdy założymy że inne parametry prowadzonego procesu takie jak temperatura suszenia, masa próbki, tryb zakończenia suszenia są dobrane optymalnie. Poza sferą techniki należy uwzględnić także

czynnik ludzki, czyli wymagany pewien poziom wiedzy oraz umiejętność jej aplikacji w rzeczywistości. Współcześnie wiele urządzeń działa intuicyjnie, tak więc podobne oczekiwania dotyczą także urządzenia i metody wyznaczania zawartości wody wykorzystującej wagosuszkę. Niestety nie wszystkie procesy można zautomatyzować, a wiedza dotycząca tego, jakie procesy zachodzą w urządzeniu i próbie podczas badania, jest kluczowa dla oceny otrzymanego wyniku. Z drugiej strony istnieje wsparcie merytoryczne ze strony producenta sprzętu pomiarowego, co daje nadzieję na opracowanie takich metod badawczych dla przemysłu przetwórstwa tworzyw sztucznych, które będą dokładne oraz efektywne.

LITERATURA

- [1] ASTM D6304-20. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration.
- [2] ISO 15512:2019. Plastics - Determination of water content.
- [3] ASTM D 6869 -17. Standard Test Method for Coulometric and Volumetric Determination of Moisture in Plastics Using the Karl Fischer Reaction.
- [4] D 6980 – 04. Test Method for Determination of Moisture in Plastics by Loss in Weight.
- [5] D.V. Terjek, E. Kokai: Measurement possibilities of water content in polyamide. IOP Conference. Series: Material Science and Engineering 903 012014. Doi: 10.1088/1757-899X/903/1/012014.
- [6] G. Musielak, A. Kloziński: Wpływ technik suszenia na właściwości poliamidu. Tworzywa Sztuczne w Przemysle, 1/2021, str. 3-5.
- [7] J. Jaymin: Manufacturing Methods and The Impact of Moisture on Plastic Resins. Plastic Resins And Moisture Whitepaper. https://cdn2.hubspot.net/hubfs/203881/_CONTENT-RESOURCES/PDFs/Moisture-and-Plastic-Resins-White-Paper.pdf.
- [8] M.D. Kengar, J.A. Tamboli, C.S. Magdum: Quality by Design - A Review; PharmaTutor; 2019; 7(4); 48-51; <http://dx.doi.org/10.29161/PT.v7.i4.2019.48>.
- [9] <https://www.tworzywa.pl/wiedzopedia/baza-tworzyw>.
- [10] PN-EN ISO 62:2008. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie absorpcji wody.
- [11] ZALECENIE KOMISJI (UE) 2019/794 z dnia 15 maja 2019 r. w sprawie skoordynowanego planu kontroli w celu ustalenia rozpowszechnienia niektórych substancji migrujących z materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

Autorzy składają serdeczne podziękowania dla Centrum Projektowania i Rozwoju Aplikacji Tworzyw, Grupy Azoty S.A. za pomoc w realizacji badań oraz cenne uwagi merytoryczne.

dr Sławomir Janas

Centrum Metrologii Badań i Certyfikacji – Laboratorium Badawcze Radwag Wagi Elektroniczne, ul. Toruńska 5, 26-600 Radom

mgr Iwona Kwiecień

Centrum Projektowania i Rozwoju Aplikacji Tworzyw Grupa Azoty S.A, ul. Kwiatkowskiego 8, 33-101 Tarnob

prof. dr hab. inż. Małgorzata Kowalska

Wydział Inżynierii Chemicznej i Towaroznawstwa Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny im. K. Pułaskiego w Radomiu ul. Bolesława Chrobrego 27, 26-639 Radom