

Синтез и термогравиметрични свойства на омрежен хитозан с черни оризови люспи

Диляна Звездова, Неделчо Неделчев

Synthesis and thermogravimetric properties of crosslinked chitosan with black rice husks: The particles of templated crosslinked chitosan (CS)-black rice husks ash (BRHA), was prepared through using epichlorohydrin (ECH) as a crosslinker. FTIR spectroscopy studies showed that the possible pathways for crosslinked CS-BRHA particles may include ion-ion interactions and hydrogen bond formation. A decomposition thermal analysis of the crosslinked chitosan (CS-BRHA-ECH) was carried out. The destruction processes of a complex solid-phase were researched. The method of non-isothermic thermogravimetry was applied for this purpose. The data show that most relevant results are obtained by separating the complex process into four elementary processes. The data obtained allowed several general conclusions for high thermal stability.

Key words: crosslinked CS-BRHA-ECH, FTIR spectroscopy, non-isothermal TG kinetic study, thermal stability.

ВЪВЕДЕНИЕ

В отпадните водни потоци от текстилната, кожарската, хартиената и хранителната промишлености присъстват главно багрилни процесни субстанции, като около 50 % от тях са азобагрила [13]. Азобагрилата притежават твърде сложни химически структури с предимно заместени ароматни и N=N групи, което ги прави трудно разградими при най-често прилаганите конвенционални водопречиствателни аеробни технологии. Те са устойчиви също така и на топлинни и реагентно-окислителни обработки [5]. Хитозанът (CS) е изследван поради висок капацитет да адсорбира йони на тежки метали, багрила и протеини. Други полезни функции на CS включват изобилие, нетоксичност, хидрофилност, биосъвместимост, биоразградимост и антибактериални и антимикробни свойства [4].

Епихлорхидринът (ECH) е омрежващо моно-функционален агент, използван за образуване на ковалентна връзка с въглеродните атоми на който се свързват с хидроксилните групи на хитозан, в резултат на разкъсване на епоксиден пръстен и отстраняване на хлорен атом [6].

Очаква се прибавянето на черни оризови люспи (BRHA) и омрежването им да подобри адсорбционните свойства на системата

Изследване на термогравиметричните свойства на хитозан, оризови люспи е проведено от редица автори. Кинетична декомпозиция на термичната деструкция на хитозан е разгледана в [1]. В [12] и [15] е изследвана кинетиката на деструкция на BRHA. В [2] е изследвана термичната стабилност на CS-ECH.

Целта на настоящата работа е изследване на възможностите за получаване на икономически целесъобразен сорбционен материал от евтини и лесно достъпни природни и отпадъчни източници като скариди, оризови люспи и др. Да се проведе неизотермичен кинетичен анализ и се изследва термичната му стабилност.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В настоящата разработка е направен опит за обособяване на адсорбционна композиция от биополимера хитозан и пиролизирани оризови люспи съшити чрез омрежващ агент епихлорхидрин (ECH). Hebeish et. al., [8,9] посочват, че омрежването на адсорбционните частици променя кристалната природа на хитозана и намаляването в размера на кристалите им води до повишаване на неговия адсорбционен капацитет. В процеса на омрежващата реакция се разрушава кристалната структура на ниски нива на омрежването. Авторите предполагат, че са създадени по-достъпни сорбционни центрове в резултат на промени във физическата и химическата структури на хитозана. Crini G, et al.,[3] установяват, че

увеличението на степента на деацетилиране води до пропорционалното увеличаване на аминокрупите.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Материали

Хитозанът (CS) със степен деацетилиране (DD=79.1%) и пентанатриев триполифосфат (TP) са продукт на Sigma-Aldrich Co. USA. Епихлорхидринът (ECH) с чистота 98% е на фирма Fluka. Черните оризови люспи (BRHA) получени чрез пиролиза в азотна среда са предоставени от авторски колектив [14,16].

Омрежени частици представяващи композиция от CS-BRHA-ECH

С оглед получаване на посочената по-горе композиция, в подходящ за целта реактор 50 mg хитозан (CS) се разтваря в 50 ml воден разтвор на оцетна киселина (0.5 %v/v). Към него се добавят фино стрити на прах BRHA [16], като разбъркването продължава около 30 минути. В тази смес се добавя 5 ml разтвор на епихлорхидрин (ECH) под формата на капки и се разбърква в продължение на 2 часа при температура 50°C. След това чрез микроспринцовка под формата на фини капки бавно и постепенно се добавя 30 ml воден разтвор на TP с концентрация 1,45 % (v/v). Увеличават се оборотите на разбъркване в реактора до получаване на млечна емулсия. Впоследствие тя се охлажда във фризер до обособяване на колоидна утайка, която на следващ етап се промива с дейонизирана вода с оглед отстраняване на nereагиралия ECH.

Методи за анализ

- Инфрачервена спектроскопия (FTIR)

Инфрачервените спектри на композицията CS-BRHA-ECH са снети на апарат *Tensor 27 Fourier transform infrared spectrometer* (Germany). Спектрите са сканирани в интервал 4000-400 cm^{-1} . Пробите са подготвени под формата на таблетки с KBr. Изсушените пудрообразни CS-BRHA-ECH частици (2 mg) се смесват добре с KBr (300 mg), след което се пресоват под вакуум таблетки с точно определена дебелина (~0.9 mm).

- Термогравиметричен анализ

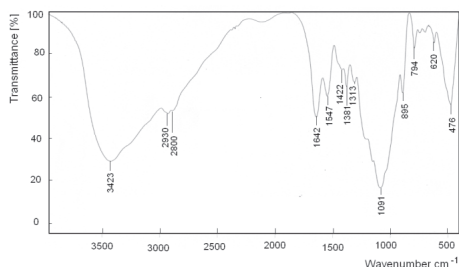
В настоящото изследване е използван разработения от авторите метод и формули за решаването му [11].

Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 293-1050 K при скорости на нагряване $\beta = 3.0, 5.0, 9.0$ и $12.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са $4.5 \pm 6.6 \text{ mg}$. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 25 ml min^{-1} .

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Проби от CS и BRHA са обработени последователно с ECH и TP. В резултат на взаимодействието на ECH с хидроксиметилните групи от съседни глюкопиранозни пръстени, протича реакция на съшиване на хитозановите макромолекули чрез формиране на ковалентни етерни връзки. При добавяне на TP се осъществяват съответни йонни взаимодействия между фосфатни аниони и амониени катиони от подходящо ориентирани деацетилирани пиранозни пръстени. За изясняване химическата структура на компонентите в обособената от нас адсорбционна композиция са използвани методите FTIR и DSC. FTIR спектрите дават качествена информация за химичната им структура, както и за наличността на функционалните групи по повърхността като евентуални активни адсорбционни центрове. В предходни наши експерименти е изследвана и описана структурата на съшит с ECH хитозан [2]. Vlaev и съавтори [7, 8] обсъждат FTIR спектри на проби от оризови люспи, включително и на BRHA получена чрез пиролизата им в азотна среда. На

фиг.1 е показан FTIR спектър на получените от нас чрез съшиване макромолекули от CS-BRHA-ECH.

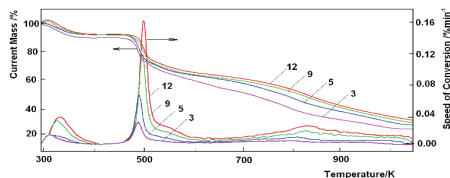


Фиг.1. FTIR спектър на получени чрез съшиване макромолекули от CS-BRHA-ECH

В областта $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ е регистриран широк и интензивен пик, който е свързан с валентните трептения на асоциирани хидроксилни и аминогрупи [$\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$]. Ивиците при 2930 и 2854 cm^{-1} символизират асиметричните и симетричните трептения на CH_2 и CH групи [8]. Изместването на втората ивица към по-ниските вълнови числа (от 2854 cm^{-1} при изходния хитозан до 2800 cm^{-1} и за съшитите проби) вероятно е повлияно от ковалентните и йонни взаимодействия между пиранозните функционални трупи и нискомолекулните компоненти. В областта $1654\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ е регистрирана Amide I ивица на трептене, характерна за $\nu(\text{C}=\text{O})$ в NHCOCH_3 групи както за несъшити, така и за съшити проби от композицията. В допълнение се наблюдава изразен пик при 1547 cm^{-1} за съшитите проби от CS-BRHA-ECH.

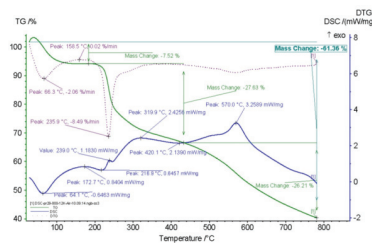
При 1422 cm^{-1} се наблюдава рамо, характерно за деформационните трептения на CH_2 - групи в CH_2OH групи. При пробите от CS-BRHA-ECH се регистрира единствено широко рамо около 1400 cm^{-1} . Тази промяна вероятно се обуславя както от участието на първичните OH групи в съшиване с ECH, така и с изграждане на връзки с BRHA. В областта $1072\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$ се наблюдава рамо свързано с валентните трептения $\nu(\text{C}-\text{O})$ на първичните и вторични хидроксилни групи. В диапазона $898\text{-}825\text{ cm}^{-1}$ се регистрират трептения характерни за Si-C връзки, проявяващи се заедно с валентните трептения на C-O. При 476 cm^{-1} се наблюдава интензивен пик за деформационни трептения на O-Si-O.

Данни от неизотермичен анализ на проба от CS-BRH-ECHA са показани на Фиг. 2. Термогравиметричният (TG) анализ показва, че процесът се състои от два основни етапа на загуба на маса. Първият протича в температурния интервал $64\text{-}115^\circ\text{C}$, със загуба на маса от 7.52% , състояща се основно от вода, физически адсорбирана на повърхността на материала. Вторият – основен - етап започва при около 150°C . В него протичат процесите на деструкция на CS-BRH-ECHA със загуба на 61.36% . Етапът приключва при около 780°C . Ходът на кривите показва, в температурен интервал $150\text{-}780^\circ\text{C}$ скоростта на конверсия ν_α винаги е значимо различна от нула, поради което процесът не може да се раздели на отделни степени. Ходографите на ν_α на линиите имат по два силно изразени и два частично препокрити пика.



Фиг. 2. Изменение на масата на пробите и скоростите на конверсия от температурите

3, 5, 9 12 означават съответно скорости на нагряване $\beta = 3.0, 5.0, 9.0$ и $12.0 \text{ deg min}^{-1}$



Фиг.3. Неизотермичен анализ на проба от CS-BRH-ECH при скорост на нагряване $12/\text{deg min}^{-1}$

Диференциално-сканиращата калориметрична термограма (DSC, Фиг.3) показва, че първият етап включва един ендотермичен пик в температурния обхват 85-115°C. До достигане на стабилен режим в апарата за комплексен термичен анализ преобладават адсорбционните процеси на влага в сухата проба, поради което масата нараства до 103%, след което е приоритетен десорбционния процес и масата се понижава до 92.03%.

Във втория етап протичат екзотермични процеси. В него се открояват четири пика при температури 172.7, 249.0, 319.9 и 570°C Първите два пика са съставени с термичната деструкция на хитозан. Това ни дава основание да предположим, че в тази зона протича деструкцията на несвързания с епихлорхидрин или освободения хитозан по схема [17] и продукти на разпадане, описани в [1].

Резултатите от декомпозицията на CS-ECH са дадени в табл.2. Те са получени с коефициенти на корелация $=0.9995$ и $=0.9974$ и остатъчни дисперсии $\sigma_{\alpha} = 7.605 \times 10^{-3}$ и $=2.977 \times 10^{-3}$.

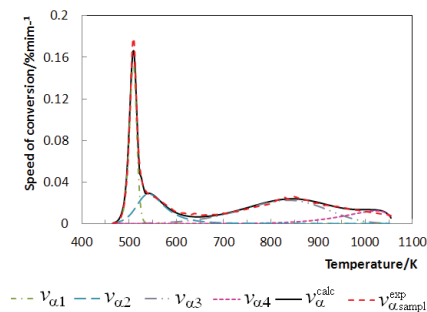
При използване на метода KAS [10] резултатите са съответно $=0.9994$ и $=0.9958$, $\sigma_{\alpha} = 8.326 \times 10^{-3}$ и $=3.809 \times 10^{-3}$, като вида на моделите и параметрите на единичните процеси се различават съществено.

Таблица 2. Оптимални параметри при декомпозиционна идентификация на CS-BRH-ECH чрез комплексния подход за $0.001 \leq \alpha \leq 0.999$.

Results	Number of Subprocess			
	1	2	3	4
Type of Model	$F_{3/2}$	F_3	A_1	$F_{1/3}$
Activate Energy	355535.1	145264.3	59253.5	104860.6
Arrhenius Coef.	3.025×10^{36}	1.331×10^{14}	609.2	23890.9
Weight Coefficient	0.2674	0.1250	0.2192	0.1795

На Фиг. 4 са показани скоростта на конверсия (v) за експерименталната (exp), изчислената (calc) и на отделните подпроцеси за $\beta = 12/\text{deg min}^{-1}$. Близостта между експерименталните данни, v , както и между α^{exp} и α^{calc} (непоказани на фигурата) са критерий за коректността на моделите.

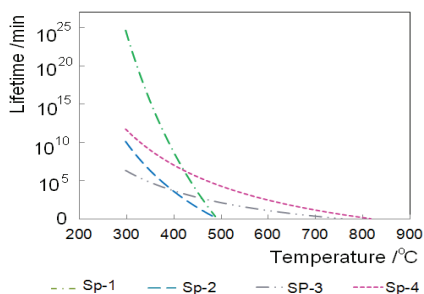
Термичната стабилност е изразена чрез времето на стареене τ_f (Lifetime) – времето, през което се губи 5% от масата. То може да се изчисли по формулите [7]



Фиг.4. Температурни зависимости на скоростта на конверсия (v) за експерименталната (exp), изчислената (calc) и на отделните подпроцеси за $\beta = 12 / \text{deg min}^{-1}$

. $n \neq 1$

. $n = 1$



Фиг.5. Зависимост на времето на стареене от температурата при 5% деструкция

(1)

(2)

На Фиг. 5 са показани изчислените зависимости на времето на стареене τ на CS-ECH-RBHA от температурата. Стойностите за подпроцеси 1 и 2 са съизмерими с проведените по-рано изследвания за хитозан [1] и Подпроцеси 3 и 4 са с много по-голямо време на стареене и за по-голям температурен интервал

Тези резултати ни дават основание да считаме, че CS-ECH-RBHA може да се използва като адсорбент за пречистване на различни в широк температурен обхват.

ИЗВОДИ

1. Разработен е метод за получаване на композиция от CS-BRHA на основата на съшиване с епихлорхидрин ECH.
2. Посредством FTIR спектроскопия е потвърдено наличието на всички функционални групи в макроверигите на частиците от CS-BRHA-ECH.
3. Проведени са кинетични изследвания на процесите на неизотермична деструкция CS-ECH. Процесът е декомпозиран до 4 подпроцеса. Определени са кинетичните параметри на всеки подпроцес и тегловните им коефициенти.
4. Доказано е че, CS-BRHA-ECH. е термично многократно по-стабилен от хитозан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Звездова Д. Т., Н.М.Неделчев. Неизотермичен кинетичен анализ на термичното разпадане на хитозан чрез директен диференциален метод за изследване сложни твърдофазни процеси. Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies", Stara Zagora, 2013, 3, 4, 139-145.
- [2] Звездова Д. Т., Н.М.Неделчев., Синтез, кинетичен анализ и термична стабилност на omрежен хитозан-епихлорохидрин. Научни трудове на Русенския университет, 2014, 53, 10.1, стр 204-210.
- [3] Crini G, Martel B, Torri G. Adsorption of C. I. Basic Blue 9 on chitosan- based materials. Int J Environ Pollut; 2008, 33, p.1-4.
- [4] Fangkangwanwong R, S. Yoksan, S, Chirachanchai, Chitosan gel formation via the chitosan-epichlorohydrin adduct and its subsequent mineralization with hydroxyapatite. Polymer, 2006, 47, 6438-6445.
- [5] George Z.K., K.L. Nikolaos, Reactive and basic dyes removal by sorption onto hitozan derivatives. J. Colloid interface Sci., 2009, 331,1, p.32-39.

[6] Goncalves V. L., M.C.M. Laranjeira, V.T. Favere, R.C. Pedrosa, Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. *Polimeros*, 2005,15, p. 6–12.

[7] He W., F. Deng, G. X. Liao, W. Lin, Y. Y. Jiang and X. G. Jian, Kinetics of Thermal Degradation of Poly(aryl ether) Containing Phthalazinone and Life Estimation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 100, 3, pp. 1055-1062. doi:10.1007/s10973-009-0515-4

[8] Hebeish A, Rafei R, El-Shafei A. The crosslinking of chitosan with glutaraldehyde for the removal of dyes and heavy metals ions from aqueous solutions. *Tinctoria.*, 2004, 101, p. 28–34.

[9] Hebeish A, Rafei R, El-Shafei A, Crosslinking of chitosan with glutaraldehyde for removal of dyes and heavy metals ions from aqueous solutions. *Egypt J. Chem.*, 2004, 47, p. 65–79.

[10] Kissinger, H.E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal Chem*, 1957, 29, p.1702.

[11] Nedelchev N. M., D.T. Zvezdova, New Correlations For Approximate Solution Of Arrhenius Integral And Their Application To The Study Of Kinetics Of Non-Isothermic Destruction. Part 1: New Correlation. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2014, IV, 4, p 128-134.

[12] Sharma A., T. Rajeswara Rao, Kinetics of Pyrolysis of Rice Husk, *Bioresource Technology*, 1999, 67, p.53.

[13] Tarek A.G., K. Shigeru, S. Shigeo, K. Toshinori, Treatment of synthetic dyes waste water utilizing a magnetically separable photocatalyst (TiO₂/ SiO₂/ Fe₃O₄) parametric and kinetic studies. *Desalination* 2009, 244, 1-3, p.1-11.

[14] Turmanova S., S. Genieva, L. Vlaev, Obtaining and Utilisation of Rice Husk Ash as a filler of Polymers or Adsorbent for Oil Spill Clean-up. *Biomass-based Biocomposites*, Smithers Rapra Technology Ltd., 2013, 12, p.239-258.

[15] Vlaev L. T., I.G. Markovska, L. A. Lyubchev, Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk, Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochemica Acta*, 2003, 406, 1-2, p 1–7.

[16] Vlaev L.T, S.Ch.Turmanova, S.D.Genieva, Products and Application of Pyrolyzed Rice Husks: Structure, Morphology, Thermal, Kinetics and Physicomechanical characteristics. *Pyrolysis*, Nova Science Publishers, Inc., NY, 2009, chapter 11, p. 267-323.

[17] Zeng L., C. Qin, L. Wang, W. Li, Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83, p. 1553–1557.

[18] Zvezdova D., S.Stoeva, Z. Mustafa, R. Milina, A. Zvezdov. Comparison of biosorption of Congo red on the templated cross-linked chitosan nanoparticles, *Научни трудове на Русенския университет*, 2012, 51, 9.1, 90-95.

За контакти:

Гл. ас. д-р Дилиана Т. Звездова, Кат. "Органична химия", Университет „Проф. Ас. Златаров“-Бургас, e-mail dzvezdova@yahoo.com.

Гл. ас. Неделчо М.Неделчев, Кат. "Компютърни и информационни технологии", Университет „Проф. Ас.Златаров“-Бургас, телефон 056700193, e-mail: nnelchev@btu.bg

Докладът е рецензиран