

ТОМ ХLІ. КНИГА 1. СЪДЪРЖАНИЕ

<i>Любомир Влаев, Веляна Георгиева, Мариана Тавлиева,</i> Описание на математичния апарат, използван при изучаване на адсорбцията из водни разтвори: I. Термодинамика	7
<i>Любомир Влаев, Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева,</i> Описание на математичния апарат, използван при изучаване на адсорбцията из водни разтвори: II. Кинетика	13
<i>Светлана Гениева,</i> Изследване термодинамиката и кинетиката на адсорбция на BRILLIANT GREEN из водни разтвори върху бяла оризова пепел	19
<i>Жечка Димитрова, Максим Вълкачовски,</i> Интегриране чрез използване на рекурентни формули (част 1)	25
<i>Жечка Димитрова, Максим Вълкачовски,</i> Интегриране чрез използване на рекурентни формули (част 2)	30
<i>Диляна Звездова,</i> Неизотермични кинетични изследвания върху термичното разпадане на хитин, получен от черноморски скариди	35
<i>Диляна Звездова,</i> Изследване адсорбционните свойства на някои стирен-дивинилбензен и акрилатни синтетични полимерни смоли при обезцветяване на водни разтвори	42
<i>Х. Узов, Б. Богданов, С. Узова, А. Попов, В. Велев, Т. Ангелов,</i> Структура и структурни превръщания на полиетилен- оксид -NaSCN комплекси	48
<i>Х. Узов, Б. Богданов, С. Узова, А. Попов, В. Велев, Т. Ангелов,</i> Рентгеноструктурни изследвания и електропроводимост на бинерни смеси от високомолекулен полиетиленоксид и NaSCN	53
<i>Яна Колева,</i> Оценяване на естроген рецепторното агонистично действие на парабените	59
<i>Яна Колева,</i> Теоретичен модел за професионална компетентност на учителя като аниматор	64
<i>Галина Григорова, Красимир Василев,</i> Антимикробна активност на комплекси на 3-формилрифа-мицин-SV с тежки метали	69
<i>Димитрина Кирякова, Атанас Атанасов, Георги Костов,</i> Рециклиране на хетерогенни полимерни смеси на основа на полипропилен,полиетилен висока плътност и полиетилен-терефталат	74
<i>Емилия Иванова, Ивайло Димитров, Севдалина Турманова,</i> Получаване на хибридни съполимери, съдържащи полипептидни блокове	80
<i>Никола Тодоров, Мартин Раденков, Донка Тодорова,</i> Получаване на ненаситена полиестерна смола чрез утилизация на отпадъчен полиетилентерефалат и отпадъчен глицерол	86

<i>Данчо Бенев, Зиля Мустафа, Румяна Милина,</i> Охарактеризиране на биодизелови горива и растителни масла от различен произход с инфрачервена спектроскопия	92
<i>Добромир Йорданов,</i> Вариант на процедура за междинни проверки – определяне и оценяване на калибрационни интервали на технически средства в лаборатория за петролни продукти	97
<i>Антон Паличев, Йорданка Ташева, Петко Петков,</i> Изчисляване на коефициенти на избирателност на полярни разтворители при екстракция на бензин	102
<i>Милен Димов, Йорданка Ташева,</i> Влияние на параметрите на процеса на термичен крекинг върху добива на пиролизно масло	107
<i>Светлана Ковачева,</i> Термична деструкция на пшенична слама, обработена с антипирен – сравнителен анализ	111
<i>Магдалена Дюлгерова, Васил Василев, Емил Богословов, Румяна Матеева,</i> Задачи за изследване на автомобилния поток в гр. Бургас, централна градска част	115
<i>Зоя Матеева, Антон Филипов,</i> Оценка на ветро-енергийния потенциал в избрани райони от Североизточна България: Добрич	119
<i>Иван Добревски,</i> Тандемът “Вселена – Водороден атом” – ключов източник за взаимовръзката “Микро-мега мир”	124

ОПИСАНИЕ НА МАТЕМАТИЧНИЯ АПАРАТ, ИЗПОЛЗВАН ПРИ ИЗУЧАВАНЕ НА АДСОРБЦИЯТА ИЗ ВОДНИ РАЗТВОРИ: I. ТЕРМОДИНАМИКА

Любомир Влаев, Веляна Георгиева, Мариана Тавлиева

DESCRIPTION OF THE MATHEMATICAL APPARATUS USED FOR STUDYING OF ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS: I. THERMODYNAMIC

Lyubomir Vlaev, Velyana Georgieva, Mariana Tavlieva
E-mail: vlaev@btu.bg

ABSTRACT

In the presented work are described more often used adsorption isotherms and possibility to be calculated some physicochemical constants, characterizing the adsorption process of heavy metal ions, dyes or pigments from waste water onto different solid adsorbents. This information is very useful for the researchers studied water purification via adsorption.

Key words: adsorption isotherms, thermodynamic of adsorption, water purification.

INTRODUCTION

Water pollution by heavy metals through the discharge of industrial effluents, is a worldwide environmental problem. The presence of heavy metal ions in municipal or industrial wastewater and their potential impact have been a subject of scientific environmental research for a long time because of their extreme toxicity even at low concentrations, and their tendency to accumulate in the food chain. Industrial effluents are the major sources for contamination of water resources by heavy metals. These heavy metals pollutions arises mining, metallurgy, stainless steel, aircraft industry and smelting, brass manufacture, electroplating industries and excessive use of heavy metal based agri-chemicals [1]. Ingestion of high quantities of these metals may cause gastrointestinal bleeding, hypotension, convulsions and significant DNA damage. Due to the scarcity of the water supply in the world, it is necessary to apply methods and technologies to treat mining and industrial effluents before their discharge to receiving waters. Therefore, it is urgent to remove these toxic heavy metal ions from wastewater. Although heavy metal removal from aqueous solutions can be achieved by conventional methods, including chemical precipitation, oxidation/reduction, electrochemical, evaporative recovery, filtration, ion exchange, reverse osmosis, solvent extraction and membrane technologies, they may be ineffective or cost-

expensive, especially when the metal ion concentration in solution are in the range of 1-100 mg/L [1]. These techniques are economically expensive, and have disadvantages like incomplete metal removal, generation of toxic sludge and other disposable waste products. Recently, adsorption technology has become one of the alternative treatments in either laboratory or industrial scale. There are many adsorbents in use such as activated carbon, silica gel, aluminum hydroxides and oxides, crystal and amorphous alum silicates, as well as different agricultural by-products.

Therefore, the purpose of this work is to describe the most widely used adsorption isotherms and physicochemical equations and parameters which characterize the adsorption process.

MATHEMATICAL BACKGROUND

1. Types of adsorption based on energy values

Physisorption: It is also called non specific adsorption which occurs as a result of long range weak Van der Waals forces between adsorbates and adsorbents. The energy released when particle is physisorbed is of the same magnitude as the enthalpy of condensation. The enthalpy of physisorption is measured by monitoring the rise in temperature of a sample of known heat capacity. Typical values of in the region of 10-20 kJ/mol.

Chemisorption: It is also called specific adsorption and limited to monolayer coverage of the substrate. Here, a covalent bond is formed between the adsorbate and adsorbent. The enthalpy of chemisorptions is between the ranges of 80-200 kJ/mol. Chemisorption occurs of high temperatures with a significant activation energy, which involves strong bonds and is non reversible. The heat of adsorption is typically high in chemisorptions and is similar to heat generated during a chemical reaction.

2. Equilibrium modeling

The analysis of equilibrium data to construct adsorption isotherms is usually important for design of adsorption systems. Adsorption isotherms express the mathematical relationship between the quantity of adsorbate and equilibrium concentration of adsorbate remaining in the solution at a constant temperature. The most widely used isotherm models for solid-liquid adsorption are described below.

2.1. Freundlich isotherm

The empirical Freundlich adsorption isotherm is based on adsorption on a heterogeneous surface and express by the following equation [2-8]:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n}, \quad (1)$$

where K_F is roughly an indicator of the adsorption capacity and $1/n$ is the adsorption intensity, respectively. The value of K_F and n are obtained by plotting of $\ln Q_{eq}$ versus C_{eq} according to the linear form of the Freundlich equation [9]:

$$\ln Q_{eq} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (2)$$

In general, as the K_F values increase the adsorption capacity of adsorbent for a given sorbate increases. The magnitude of the exponent $1/n$, gives an indication of the favourability of adsorption. Values of $n > 1$ represent favourable adsorption condition. The validity of models was determined by calculating the standard deviation (S.D., %) using [6]:

$$\text{S.D.} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{(Q_{exp} - Q_{cal})}{Q_{exp}} \right]^2}{n-1}}, \quad (3)$$

where the subscript exp and cal refer to the experimental and the calculated data, and n is the number of data points.

2.2. Langmuir isotherm

The Langmuir isotherm model is based on the assumption that adsorption energy is constant and independent of surface coverage, the uptake occurs on homogeneous surface by monolayer sorption without interaction between adsorbed molecules and the adsorbed layer was unimolecular. The maximum adsorption occurs when the surface is covered by a monolayer of sorbate. For solid-liquid systems, Langmuir adsorption isotherm can be expressed as [5,6,8,10]:

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}}, \quad (4)$$

where Q_{eq} is the amount of the sorbate at equilibrium in unit mass of adsorbent (mg/g), C_{eq} is the concentration of the sorbate in solution at equilibrium (mg/L), Q_{max} and K_L are the Langmuir coefficient related to monolayer adsorption capacity (mg/g) and adsorption energy (L/mg), respectively. Making some rearrangements, we obtain the next linear form of the Langmuir adsorption isotherm [4,6-10]:

$$\frac{1}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{max} K_L C_{eq}} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (5)$$

It is one of the ideal limiting-condition type models. The equation is valid for monolayer sorption onto a homogeneous surface with a finite number of energetically identical sites. The Langmuir adsorption parameters Q_{max} and K_L can be determined from intercept and slope of the plot of $1/Q_{eq}$ versus $1/C_{eq}$, respectively. The degrees of suitability of the adsorbents were estimated from the separation factors (R_L), using Eq. (6) [1,7,10,11]:

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_i)}, \quad (6)$$

where K_L is Langmuir constant and C_i is the initial concentration of the ions, dyes or pigments in the solution. The separation factor R_L indicates the shape of the isotherm. According to McKay et al., [12] K_L values between 0 and 1 indicate favorable adsorption. Also K_L values equal to 0

indicate irreversible adsorption, $K_L = 1$ is linear and $K_L > 1$ is unfavorable.

2.3. Dubinin-Radushkevich isotherm

In the case of liquid-phase adsorption, several studies have shown that the adsorption energy can be estimated according to the Dubinin-Radushkevich equation [1,11,13,14]. The equation of Dubinin-Radushkevich isotherm may be written as follow [15]:

$$Q_{eq} = Q_{DR} \exp - K \left[\left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right) \right]^2, \quad (7)$$

where Q_{eq} is the adsorption capacity of the ions or dyes, Q_{DR} (mol/g) is the maximum adsorption capacity, or the limiting amount filling the micropores, K (mol²/J²) is Dubinin-Radushkevich constant, R is the gas constant, equal to 8.314 J/mol K and T is the absolute temperature. After taking logarithm from the both side of Eq. (7) we obtained:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_{DR} - K \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right]^2 \quad (8)$$

Taking into account that

$$RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) = \varepsilon, \quad (9)$$

where ε is the Polanyi potential [13-16] we obtain the next linear equation:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_{DR} - K \varepsilon^2 \quad (10)$$

Drawing plot of $\ln Q_{eq}$ versus ε^2 , from the slope and the intercept may be calculated the values of K and Q_{DR} , respectively. The Dubinin-Radushkevich constant K can give the valuable information regarding the mean energy of adsorption by the equation [1,11,13,15,16]:

$$E = (2K)^{-1/2}, \quad (11)$$

where E (J/mol) gives the mean free adsorption energy per molecule of sorbate when it is transferred to the surface of the solid from the bulk solution, and K is the Dubinin-Radushkevich constant.

2.3. Temkin isotherm

Temkin and Pyzhev considered the effects of some indirect adsorbate-adsorbate interactions on adsorption isotherms and suggested that the because of these interactions the heat of adsorption of all the molecules in the layer would decrease linearly with coverage. This isotherm contains a factor that explicitly takes into the account adsorbing species-adsorbent interactions. This isotherm assumes that: (i) the heat of adsorption of all the molecules in the layer describes linearly with coverage due to adsorbent-adsorbate interaction, and that (ii) the adsorption is characterized by a uniform distribution of binding energies, up to some maximum binding energy [15,17]. The Temkin isotherm, describes the behavior of adsorption of heterogeneous surfaces [5,10,15-18] may be written as follow:

$$Q_{eq} = B \ln A + B \ln C_{eq}, \quad (12)$$

where $B = RT/b$ is a constant related to heat of adsorption and b is the Temkin constant (J/mol) which shows the variation of the adsorption energy, R is the gas constant (8.314 J/mol K), T (K) is the absolute temperature, and A is the Temkin isotherm constant (L/g), which takes into account the interactions between the adsorbate and the adsorbent. B and A can be calculated from the slope and intercept of the plot of Q_{eq} against $\ln C_{eq}$.

2.4. Scatchard isotherm model

The Scatchard isotherm model is a widely used model in evaluating the affinities of binding sites taking role in a particular adsorption process. Scatchard isotherm equation can be written as follows [10]:

$$\frac{Q_{eq}}{C_{eq}} = K_s (\mathcal{G}_s^0 - Q_{eq}), \quad (13)$$

where \mathcal{G}_s^0 and K_s are Scatchard constants related to adsorption capacity (mg/g) and equilibrium adsorption constant (L/mg), respectively. The values of \mathcal{G}_s^0 and K may be calculated from intercept ($K_s \mathcal{G}_s^0$)_s and slope (K_s) of the plot Q_{eq}/C_{eq} versus Q_{eq} . The shape of the Scatchard plot is related to the type of the interactions of adsorbate with adsorbent. Slight deviation from linearity is observed in values of correlation coefficient R^2

indicated presence of more than one type of binding sites [18].

2.5. Redlich-Peterson isotherm

Redlich-Peterson isotherm equation is given as the next linear form [5,15,17,20]:

$$\ln \left(K_{RP} \frac{C_{eq}}{Q_{eq}} - 1 \right) = \ln \alpha_{RP} + \beta \ln C_{eq}, \quad (14)$$

where K_{RP} (L/g) and α_{RP} (L/mg) are Redlich-Peterson isotherms constant and β is an exponent, the value of which lie between 0 and 1. For $\beta = 1$, Eq. (14) reduces to Langmuir equation, with $\alpha_{RP} = K_L$. At high adsorbate concentration Eq. (14) is transformed into Freundlich isotherm equation with $K_F = K_{RP}/\alpha_{RP}$ and $1/n = 1 - \beta$. Plotting the left-hand side of Eq. (14) versus $\ln C_{eq}$ yields a straight line of slope equal to β and intercept, equal to $\ln \alpha_{RP}$. However, plotting this equation is not applicable because if the three unknown parameters: K_{RP} , α_{RP} and β . contained within the equation. Therefore a minimization procedure is adopted to maximize the correlation coefficient R^2 between the theoretical data for Q_{eq} predicted Eq. (14) and the experimental data.

Often, the method used to determine isotherm parameters is to use linear regression with transformed variables. The quality of the fit of the experimental data to the isotherm equation is assessed by the magnitude of the correlation coefficient for the regression. In other words, the isotherm giving an R^2 value closes to unity provides the best fit.

2.7. Toth equation

Toth isotherm is derived from potential theory and is applicable to heterogeneous adsorption. It assumes a quasi-Gaussian energy distribution –most sites have an adsorption energy lower than the peak or maximum adsorption energy. The linear form of Toth adsorption isotherm is given with the next equation [5,17]:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{(Q_{Th})^{Th} K_{Th}} + \frac{C_{eq}}{(Q_{Th})^{Th}}, \quad (15)$$

where Q_{Th} is the monolayer adsorptive uptake (mg/g), K_{Th} is the Toth isotherm constant (mg/L)Th, and Th is the dimensionless Toth isotherm exponent which characterizes the hetero-

geneity of the system and is usually less than unity. The more Th deviates from unity, the larger is the heterogeneity of the adsorbent. When $Th = 1$, the Toth isotherm reduces to Langmuir equation [5].

2.8. Radke-Prausnitz isotherm equation

Radke-Prausnitz isotherm equation is given with the next linear form [5]:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_{RP} k_{rp}} + \frac{C_{eq}^P}{k_{rp}}, \quad (16)$$

where K_{RP} (L/g) and k_{rp} [(mg/g)/(mg/L)]^{1/P} are Radke-Prausnitz constants and P is a dimensionless exponent. For $P = 1$, Eq. (16) reduces to the Langmuir Eq. (5).

2.9. Brunauer-Emmett and Teller adsorption isotherm

The BET (Brunauer-Emmett and Teller) derived an adsorption isotherm based on the assumption that the adsorbate molecules could be adsorbed in more than one layer thick on the surface of the adsorbent. Their equation, like the Langmuir equation, assumes that the adsorbent surface is composed of uniform, localized sites and that the adsorption is one site does not affect adsorption at neighboring sites. Moreover, it was assumed that the energy of adsorption holds the first monolayer but that the condensation energy of the adsorbate is responsible for adsorption of successive layers. The equation, known as the BET equation, is commonly written as follows [21,22]:

$$\frac{C_s / C_o}{(x/m)(1 - C_s / C_o)} = \frac{A-1}{x_m A} \left(\frac{C_s}{C_o} \right) + \frac{1}{x_m A}, \quad (17)$$

where: x_m is the amount of sorbate required to form monolayer over the surface of adsorbent and A is the constant. Plotting graph

$\frac{C_s / C_o}{(x/m)(1 - C_s / C_o)}$ versus C_s / C_o will give rise

to straight line with slope $\frac{A-1}{x_m A}$ and intercept

$\frac{1}{x_m A}$ for adsorption process that confirms BET equation.

The best fit of equilibrium model can be determined based on the coefficient of linear regression R^2 . The solver add-in function of the MS excel has been employed to test the applicability of the isotherm equations to represent the experimental data. The Marquardt's percent standard deviation (MPSD) error function [17,23] has been used for the error analyses of the fit of the equations of the experimental data. The error function is given as:

$$MPSD = 100 \sqrt{\left[\frac{1}{(n-p)} \right] \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_{eq,exp} - Q_{eq,cal.}}{Q_{eq,exp}} \right)^2}, \quad (18)$$

where n is the number of data points and p is the numbers of parameters in the isotherm equation.

3. Estimation of thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°)

In order to fully understand the nature of adsorption, the thermodynamic studies play an important role. The adsorption isotherm data obtained from different temperatures were used to calculate the thermodynamic parameters associated with the adsorption process. Based on the Van't Hoff equation, Langmuir constant K_L were used to determine the change of the standard Gibbs free energy ΔG° , standard enthalpy change ΔH° and standard entropy change ΔS° using the following equations [4-6,10,13,15,17,23]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (19)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (20)$$

The values of ΔH° (kJ/mol) and ΔS° (J/mol K) can be calculated from the slope and intercept using the plotted graph of $\ln K_L$ versus $1/T$. The value of the change of standard Gibbs energy ΔG° (kJ/mol) may be calculated using the next relationship [13,15,17,23]:

$$\text{and } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (21)$$

The negative values of ΔG° and ΔH° showed that the adsorption process is spontaneous and exothermic [11]. This ΔH° corresponds to the isosteric heat of adsorption with zero surface coverage (i.e. $Q_{eq} = 0$) [5,23]. The positive values of ΔS° indicate the affinity between adsorbent-

adsorbate and suggests an increased randomness at the solid-solution interface during adsorption process. This may arise for example, from liberation of water molecules from the hydrated shells of the adsorbed species [5,11]. As the sorbed molecules have, at the most, two degrees of transitional freedom on the surface and in view of this fact, the rotational freedom of sorbed species must always be less than that of gas phase molecules, the entropy change on sorption $\Delta S = S_{ads} - S_{gas}$ is inevitably negative. The negative values of ΔS° suggest the probability of favorable sorption with no structural change at solid-liquid interface. For significant sorption to occur, the change of Gibbs free energy ΔG° must also be negative (see Eq. (21)), that requires ΔH° negative or exothermic sorption. This is generally true for sorption from liquid phase also, although exceptions are possible.

CONCLUSION

In the presented work are described more often used adsorption isotherms and possibility to be calculated some physicochemical constants, characterizing the adsorption process of heavy metal ions, dyes or pigments from waste water onto different solid adsorbents. This information is very useful for the researchers studied water purification via adsorption.

REFERENCES

1. Bouhamed F., Z. Elouear, J. Bouzid. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, (2012) doi: 10.1016/j.jtice.2012.02.01.
2. Naveen N., P. Saravanan, G. Baskar, S. Renganathan. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42** (2011), p. 463.
3. Freundlich HMF. *Z. Phys. Chem.*, **57** (1906), p. 385.
4. Atar N., A. Olgun. *Desalination*, **249** (2009), p. 109.
5. Lataye D.H., I. M. Mishra, I. D. Mall. *Chemical Engineering Journal*, **147** (2009), p. 139.
6. Wu C-H. *Journal of Hazardous Materials*, **144** (2007), p. 93.
7. Ahmad A. A., B. H. Hameed, N. Aziz. *Journal of Hazardous Materials*, **141** (2007), p. 70.
8. Aloma I., M.A. Martin-Lara, I. L. Rodriguez, G. Blazquez, M. Calero. *Journal of*

- Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43** (2012), p. 275.
9. Fan H., J. S. Yang, T. G. Gao, H. L. Yuan. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43** (2012), p. 386.
 10. Gupta N., A. K. Kushwaha, M. C. Chattopadhyaya. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43** (2012), p. 604.
 11. Chen C.-Y., J.-C. Chang, A.-H. Chen *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2011), p. 430.
 12. McKay G., H. S. Blair, J. R. Gardener. *J. Appl. Polym. Sci.* **27**, No 8 (1982), p. 3043.
 13. Kennedy L. J., J. J. Vijaya, G. Sekaran, K. Kayalvizhi. *Journal of Hazardous Materials*, **149** (2007) p. 134.
 14. Naiya T .K., A. K. Bhattacharya, S. Mandal, S. K. Das. *Journal of Hazardous Materials*, **163** (2009), p. 1254.
 15. Mane V. S., I. D. Mall, V. C. Srivastava. *Journal of Environmental Management*, **84** (2007), p. 390.
 16. Kavitha D., C. Namasivayam. *Bioresource Technology*, **98** (2007), p.14.
 17. Lataye D. H., I. M. Mishra, I. D. Mall. *Journal of Hazardous Materials*, **154** (2008), p. 858.
 18. Vučović V. M., R. N. Razmovski, M. N. Tekić. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* **43** (2012), p. 108.
 19. Pehlivan E., B. H. Yanik, G. Ahmetli, M. Pehlivan. *Bioresource Technology*, **99** (2008), p. 3520.
 20. Benavente M., L. Moreno, J. Martinez. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42** (2011), p. 976.
 21. El-Halwany M. M. *Desalination*, **250** (2010), p. 208.
 22. Iqbal M., M. Ashiq. *Journal of Hazardous Materials*, **B139** (2007), p. 57.
 23. Lakshmi U. R., V. C. Srivastava, I. D. Mall, D. H. Lataye. *Journal of Environmental Management*, **90** (2009), p. 710.

ОПИСАНИЕ НА МАТЕМАТИЧНИЯ АПАРАТ, ИЗПОЛЗВАН ПРИ ИЗУЧАВАНЕ НА АДСОРБЦИЯТА ИЗ ВОДНИ РАЗТВОРИ: II. КИНЕТИКА

Любомир Влаев, Мариана Тавлиева, Веляна Георгиева

DESCRIPTION OF THE MATHEMATICAL APPARATUS USED FOR STUDYING ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS: II. KINETICS

Lyubomir Vlaev, Mariana Tavlieva, Velyana Georgieva
E-mail: vlaev@btu.bg

ABSTRACT

In the present work frequently used kinetic equations are described, namely their application for characterizing the rate constant, activation energy and the changes of Gibbs free energy, enthalpy and entropy of adsorption of heavy metal ions, dyes or pigments from waste water onto solid adsorbents. This information is very useful for the researchers studying the kinetics of water purification via adsorption.

Key words: kinetic equations, kinetic parameters, adsorption, waste water, water purification

INTRODUCTION

Dyes and pigments are important raw materials for some industries such as textile, leather, carpet, fibre, paper, printing, automotive, plastic, ceramic, glass, pharmaceutical, cosmetics and food [1–3]. Chemical contamination of water by dye and pigment coloured effluents is a serious environmental problem. The highly coloured effluents of these industries increase the biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) of aquatic ecosystems. Exposure to these dyes and pigments usually causes skin and eye irritation, carcinogenicity, reproductive and development toxicity, neurotoxicity and chronic toxicity. Dyes, which are released in aquatic environment without any treatment, inhibit the development of aquatic animals and plants by blocking out sunlight penetration. Hence, it is necessary to remove them from effluent discharge [1–4].

Several physical, chemical and biological treatments are employed for the removal of dyes and pigments from aqueous solutions such as precipitation, coagulation, ion exchange, ultrafiltration, electrocoagulation, photooxidation, reverse osmosis, microwave oxidation and etc. All these procedures have significant disadvantages, which are, for instance, incomplete removal, high-energy requirements, and production of

toxic sludge or waste products that also require disposal.

Adsorption technique has been found to be an economical and effective treatment method for removal of dyes and pigments due to its sludge free clean operation. For this reason the adsorption process with effective and low-costs adsorbents is favourable. Decolourisation by adsorption is influenced by dye- or pigment-adsorption interaction, adsorbent surface area, particle size and pH [1]. In this connection the knowledge of some kinetic and thermodynamic parameters is very useful.

Therefore, the purpose of this work is to describe the most widely used kinetic equations for the characterization of the adsorption process from aqueous solutions.

MATHEMATICAL BACKGROUND

1. Kinetic modeling

Kinetics of adsorption is an important characteristic regarding the determination of the adsorption process efficiency. In order to investigate the sorption process of ions, dyes or pigments from aqueous solutions onto different adsorbents a number of kinetic models have been used by various workers [1–4], where the adsorption process has been considered as pseudo-first order, pseudo-second order, intra-particle diffu-

sion model, chemisorption control, etc. Based on such models rate constant, activation energy and changes of Gibbs free energy may be determined, as well as enthalpy and entropy of formation of the activated complexes from the reagents.

1.1. Pseudo-first-order kinetics (Physisorption control)

The differential form of the pseudo-first-order kinetic equation can be expressed as [1,5–8]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{1,ad} (Q_{eq} - Q_t), \quad (1)$$

where Q_{eq} and Q_t are the amount (mg/g) of ions, dyes or pigments adsorbed at equilibrium and at time t , respectively; and $k_{1,ad}$ is the pseudo-first rate constant (min^{-1}); t is the contact time between the adsorbent and adsorbate, respectively (min). Integrating Eq. (1) and using boundary condition, $t = 0$ to $t = t$ and $Q_t = 0$ to $Q_t = Q_t$, we obtain the next linear form, known as a first order Lagergren's rate equation [9]:

$$\ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - k_{1,ad}t \quad (2)$$

A linear fit of $\ln(Q_{eq} - Q_t)$ versus t shows the applicability of this kinetic model. From the slope and intercept, the pseudo-first order rate constant ($k_{1,ad}$) and Q_{eq} values can be determined. Since $Q_t = 0$ at $t = 0$, the initial rate adsorption ($h_{0,1}$) can be calculated according to the formula [5]:

$$h_{0,1} = k_{1,ad} Q_{eq} \quad (3)$$

Half-adsorption time ($t_{1/2}$) is the time required for the adsorption to take up half as much sorbate as its equilibrium value. It is an indicator for the adsorption rate. For the pseudo-first-order process it can be calculated from the following equation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{1,ad}} \quad (4)$$

1.2. Pseudo-second-order kinetics (Physisorption control)

The pseudo-second-order model is expressed as [2,5–9]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{2,ad} (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (5)$$

where $k_{2,ad}$ (g/mg min) is the rate constant of the pseudo-second-order sorption. The integrated

linear form of Eq.(5) may be presented as follows [7]:

$$\frac{1}{Q_{eq} - Q_t} = k_{2,ad}t + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (6)$$

According to Eq. (6), the plot of $1/(Q_{eq} - Q_t)$ versus given time t give a straight line with a slope of $k_{2,ad}$ and an intercept of $1/Q_{eq}$. In the pseudo-second-order model, the rate constant $k_{2,ad}$ is used to calculate the initial sorption rate $h_{0,2}$ (g/mg min) [2,8,10]. The calculation equation is as follows [5,11]:

$$h_{0,2} = k_{2,ad} Q_{eq}^2 \quad (7)$$

The half-adsorption time for a pseudo-second-order process can be calculated according to the next formula [2,12]:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{2,ad} Q_{eq}} \quad (8)$$

1.3. Weber-Morris intraparticle diffusion model

For the interpretation of experimental kinetic data, from a mechanistic viewpoint, prediction of the rate limiting step is an important consideration. Adsorption is a multistep process involving the transfer of solute from bulk of solution to surface of adsorbent. The adsorbate transport from the solution phase to the surface of adsorbent particles occurs in several steps. For this reason, the intra-particle diffusion plays an important role in the extent of adsorption. The overall adsorption process may be controlled by either a single step mechanism, e.g. film of external diffusion, pore diffusion, surface diffusion and adsorption on the pore surface, or a combination of multiple steps. The mechanism involved in the sorption process is confirmed by fitting the experimental data in an intra-particle diffusion plot. The intra-particle diffusion model is used to determine the rate limiting step of the adsorption kinetics. According to Weber and Morris [5,13], an intra-particle diffusion coefficient K_i is defined by the equation [2,3,15–17]:

$$Q_t = K_i t^{0.5} + C_i \quad (9)$$

where K_i ($\text{mg/g min}^{0.5}$) is the intra-particle diffusion rate constant, Q_t is the adsorption capacity of the adsorbate at a given time and C_i (mg/g) is a constant. If the plot obtained by Q_t versus $t^{0.5}$ satisfies the linear relationship with the experimental data, then the sorption process is found to be controlled by intra-particle diffusion only.

However, if the data exhibit multi-linear plots, then two or more steps influence the sorption process [13,16,17]. The first, sharper portion is very short and corresponds to a limitation of adsorption by external diffusion. The second linear portion is a gradual equilibrium stage with intra-particle diffusion dominating. The third portion is attributed to a final equilibrium stage for which the intra-particle diffusion starts to slow down due to the extremely low adsorbate concentration left in the solution [18]. The value of the intercept C_i indicates whether experimental diffusion limits the adsorption process: if the straight line crosses the origin, then intra-particle diffusion is the rate limiting factor; otherwise, external diffusion operates simultaneously to control the rate of adsorption [19].

The kinetic data can be further analyzed using the Boyd kinetic expression, presented by the next equations [18,19]:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \exp(-Bt) \quad (10)$$

where Bt is the mathematical function of F ; F is the fraction of solute adsorbed at any time t :

$$F = \frac{Q_t}{Q_{eq}} \quad (11)$$

Substituting Eq. (11) in Eq. (10) we obtain [17,19]:

$$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad (12)$$

The Bt values at different contact times can be calculated using Eq. (12). The calculated Bt values should be plotted against time t . The linearity of this plot will provide useful information for distinguishing between film diffusion and intra-particle diffusion rates of adsorption. If a plot Bt versus t is a straight line passing through the origin, then adsorption will be governed by a particle-diffusion mechanism, otherwise governed by film diffusion [17,18]. The calculated B values can be used to calculate the effective diffusion coefficient, D_i (cm^2/min) using the relation [19].

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad (13)$$

where r represents the radius of the particle.

1.4. Chemisorption control (Elovich equation)

The Elovich kinetic model is another rate equation based on the adsorption capacity. It has

been used for describing reactions involving chemisorption of gases on a solid surface [9,10,14,20], but also for simulating the sorption kinetic in a liquid phase. The process with chemisorption control may be written as follows:

$$\frac{dQ_t}{dt} = a \exp(-bQ_t) \quad (14)$$

where a is the initial adsorption rate constant (mg/g min) and b is another constant (g/mg) related to the extent of surface coverage and chemisorption activation energy. To simplify the Elovich equation, Chien and Clayton [21] assumed that $a \cdot b \cdot t \gg 1$, and parlaying the boundary conditions $Q_t = 0$ at $t = 0$, and $Q_t = Q_t$ at an arbitrary time $t = t$, the final form of the equation is [14,22]:

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (15)$$

Plotting Q_t against $\ln t$, the constants a and b can be determined from the slope and the intercept of the straight line, respectively.

1.5. Bangham's equation

Whether pore diffusion is the only rate-controlling step or not in the adsorption process is to be checked up from the kinetic data using Bangham's equation [13,17,23]:

$$\log \log \left(\frac{C_o}{C_o - Q_t m} \right) = \log \left(\frac{k_o m}{2.303V} \right) + \alpha \log t, \quad (16)$$

where C_o is the initial concentration of adsorbate in solution (mg/L), V is the volume of the solution (mL), m is the weight of adsorbent per liter of solution (mL), Q_t (mg/g) is the amount of adsorbate retained at time t , and α (less than 1) and k_o are constants. If the experimental data are represent by Eq. (16), then it is an indication that the adsorption kinetics is limited by pore diffusion. However, the above equation does not give a good fit of experimental data, indicating thereby that the diffusion of adsorbate into the pores of the adsorbent is not the only rate-limiting step [17,23]. With increasing the contact time, the effect of diffusion process on overall adsorption could be ignored. It may be that both the film and pore diffusion are important different aspects in the removal process [13].

1.6. Diffusion-chemisorption model

An empirical diffusion-chemisorption kinetic model is developed by Sutherland [24] to simu-

late sorption of heavy metal ions unto heterogeneous media. To obtain the derivatives, a correlation is made, where the rate of change of concentration of the solid phase, (Q_t , mg/g) is equated as a function of rate of mass transfer of heavy metal ions from the fluid phase to the adsorption site (K_{DC} , mg/g t^{0.5}); the equilibrium sorption capacity (Q_{eq} , mg/g); and time to the power of $n - 1$, t^{n-1} .

$$\frac{dQ_t}{dt} = \frac{nK_{DC}t^{n-1}}{Q_{eq}^2} (Q_{eq} - Q_t)^2. \quad (17)$$

For the boundary condition $t = 0$ to $t = t$ and $Q_t = 0$ to $Q_t = Q_t$ the integrated form of Eq. (17) becomes:

$$\frac{Q_{eq}^2}{Q_{eq} - Q_t} = K_{DC}t^n + Q_{eq}. \quad (18)$$

To solve Eq. (18) using simple linear regression, Sutherland resolved the exponential factor, n , empirically by non-linear regression analysis of twenty kinetic datasets using the Levenberg-Marquardt algorithm. The analysis show the value of n centred around 0.5. Therefore, rearranging Eq. (18) and substituting this value of n is obtained the following equation [24]:

$$\frac{t^{0.5}}{Q_t} = \frac{1}{Q_{eq}}t^{0.5} + \frac{1}{K_{DC}}. \quad (19)$$

The initial slope of the experimental kinetic curve is found empirically by Sutherland to be a function of the diffusion-chemisorption constant K_{DC} and equilibrium sorption capacity, Q_{eq} . The following relationship is obtained by assuming a linear region, as $t \rightarrow 0$. The initial rate is presented by the empirical relationship:

$$k_i = \frac{K_{DC}^2}{Q_{eq}}, \quad (20)$$

where k_i is the initial sorption rate (mg/g t).

2. Arrhenius and Eyring equations

In order to determine the activation energy of adsorption E_a (J/mol), the data should be fitted with Arrhenius's equation [6,14,25]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (21)$$

where A is a pre-exponential factor (g/g min), R is the gas constant and T is the absolute tempera-

ture. Taking logarithm from both sides of Eq. (21) we obtain the next linear equation [12]:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (22)$$

Having the values of the rate constant k , determined at different temperatures T , and plotting $\ln k$ against $1/T$, the activation energy E_a and pre-exponential factor A can be determined from the slope and the intercept of the straight line, respectively. The positive value of E_a means the existence of an energy barrier. According Cagnon et al. [14] an activation energy lower than 25–30 kJ/mol could mean that the adsorption process is controlled by intra-particle diffusion.

Using the equation of Eyring from the theory of activated complex [25,26]:

$$k = \frac{\chi e k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (23)$$

where k_B and h are the Boltzmann's and Plank's constant, respectively, χ is the transmission coefficient equal to unity for monomolecular reaction, e is the Nepper number, T is the absolute temperature and ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger are the changes of enthalpy and entropy for the formation of the activated complex from the reagent respectively. Taking logarithm from both sides of the equation and rearranging we obtain the next linear equation [26]:

$$\ln \frac{kh}{\chi e k_B T} = \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}, \quad (24)$$

Plotting $\ln(kh/\chi e k_B T)$ versus $1/T$ and using a linear regressive of least square method, the values of the changes of enthalpy ΔH^\ddagger and entropy ΔS^\ddagger for the formation of the activated complex from the reagents may be calculated from the slope and intercept, respectively. The negative value of ΔS^\ddagger shows that the activated complex is a more organized structure than the initial reagents. The negative values of ΔH^\ddagger denote that the formation of the activated complex is an exothermal process. The change of Gibbs free energy of activation ΔG^\ddagger can be calculated in the terms of enthalpy and entropy using the well known thermodynamic relationship [25,26]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (25)$$

If the calculated value of ΔG^\ddagger is negative, it is a result of interaction between the sorbate and

adsorbent and that the formation of the activated complex is a spontaneous process.

CONCLUSION

The present work describes some of the frequently used kinetic equations for characterizing the rate constant, activation energy and the changes of Gibbs free energy, enthalpy and entropy of adsorption of heavy metal ions, dyes or pigments from waste water onto solid adsorbents. This information is very useful for the researchers studying the kinetics of water purification via adsorption.

REFERENCES

1. Atar, N. and A. Olgun. Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity. – *Desalination*, 2009, v. 249, pp. 109–115.
2. Gupta, N., A. K. Kushwaha and M. C. Chattopadhyaya. Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saraca asoca*) leaf powder. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, v. 43, pp. 604–613.
3. Chen, C.-Y., J.-C. Chang and A.-H. Chen. Competitive biosorption of azo dyes from aqueous solution on the templated crosslinked-chitosan nanoparticles. – *Journal of Hazardous Materials*, 2011, v. 185, pp. 430–441.
4. Lataye, D. H., I. M. Mishra and I. D. Mall. Adsorption of α -picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and thermodynamic study. – *Chemical Engineering Journal*, 2009, v. 147, pp. 139–149.
5. Lakshmi, U. R., V. C. Srivastava, I. D. Mall and D. H. Lataye. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. – *Journal of Environmental Management*, 2009, v. 90, pp. 710–720.
6. Wu, C.-H. Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. – *Journal of Hazardous Materials*, 2007, v. 144, pp. 93–100.
7. Ahmad, A. A., B. H. Hameed and N. Aziz. Adsorption of direct dyes on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. – *Journal of Hazardous Materials*, 2007, v. 141, pp. 70–76.
8. Bouhamed, F., Z. Elouear and J. Bouzid. Adsorptive removal of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, doi: 10.1016/j.jtice.2012.02.011.
9. Liao, S.-W., C.-I. Lin and L.-H. Wang. Kinetic study on lead (II) ion removal by adsorption onto peanut hull ash. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, v. 42, pp. 166–172.
10. Aloma, I., M. A. Martin-Lara, I. L. Rodriguez, G. Blazquez and M. Calero. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, v. 43, pp. 275–281.
11. Fan, H., J. S. Yang, T. G. Gao and H. L. Yuan. Removal of a low-molecular basic dye (Azure Blue) from aqueous solutions by a native biomass of a newly isolated *Cladosporium* sp.: Kinetics, equilibrium and biosorption simulation. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, v. 43, pp. 386–392.
12. Doğan, M., M. Alkan, A. Türkyilmaz, Y. Özdemir. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. – *Journal of Hazardous Materials*, 2004, v. B109, pp. 141–148.
13. Mane, V. S., I. D. Mall and V. C. Srivastava. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliantin Green dye from aqueous solution by rice husk ash. – *Journal of Environmental Management*, 2007, v. 84, pp. 390–400.
14. Cagnon, B., O. Chedeville, J.-F. Cherrier, V. Caqueret and C. Porte. Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: Comparison of the raw material. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, v. 42, pp. 996–1003.
15. Vučović, V. M., R. N. Razmovski and M. N. Tekić. Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2012, v. 43, pp. 108–111.
16. Kennedy, L. J., J. J. Vijaya, G. Sekaran and K. Kayalvizhi. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresol onto micro- and mesoporous carbon. – *Journal of Hazardous Materials*, 2007, v. 149, pp. 134–143.

17. Naiya, T. K., A. K. Bhattacharya, S. Mandal and S. K. Das. The sorption of lead (II) on rice husk ash. – *Journal of Hazardous Materials*, 2009, v. 163, pp. 1254–1264.
18. Noroozi, B., G. A. Sorial, H. Bahrami and M. Arami. Equilibrium and kinetic adsorption study of cationic dye by a natural adsorbent - Silkworm pupa. – *Journal of Hazardous Materials*, 2007, v. B139, pp. 167–174.
19. Naveen, N., P. Saravanan, G. Baskar and S. Renganathan. Equilibrium and kinetic modelling on the removal of Reactive Red 120 using positively charged *Hydrilla verticillata*. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, v. 42, pp. 463–469.
20. Benavente, M., L. Moreno and J. Martinez. Sorption of heavy metals from gold mining wastewater using chitosan. – *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, v. 42, pp. 976–988.
21. Chien, S. H. and W. R. Clayton. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in solid. – *Soil Science Society of America Journal*, 1980, v. 44, pp. 265–268.
22. El-Halwany, M. M. Study of adsorption isotherm and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). – *Desalination*, 2010, v. 250, pp. 208–211.
23. Kavitha, D. and C. Namasivayam. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. – *Bioresource Technology*, 2007, v. 98, pp. 14–21.
24. Sutherland C. and C. Venkobachar. A diffusion-chemisorption kinetic model for simulating biosorption using forest macro-fungus, *fomes fasciatus*. – *International Research Journal of Plant Science*, 2010, v. 1(4), pp. 107–117.
25. Doğan, M. and M. Alkan. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. – *Chemosphere*, 2003, v. 50, pp. 517–528.
26. Genieva, S. D., L. T. Vlaev and A. N. Atanassov. Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly(tetrafluoroethylene) using iso-conversional calculation procedure. – *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, v. 99, pp. 551–561.

ИЗСЛЕДВАНЕ ТЕРМОДИНАМИКАТА И КИНЕТИКАТА НА АДСОРБЦИЯ НА BRILLIANT GREEN ИЗ ВОДНИ РАЗТВОРИ ВЪРХУ БЯЛА ОРИЗОВА ПЕПЕЛ

Светлана Гениева

THERMODYNAMIC AND KINETIC STUDIES OF BRILLIANT GREEN ADSORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO WHITE RICE HUSK ASH

Svetlana Genieva

E-mail: sgenieva@btu.bg

ABSTRACT

In the present work we have studied the adsorption efficiency of white rice husk ash (WRHA) towards removal of hazardous Brilliant Green (BG) dye from aqueous solution. WRHA was prepared by pyrolysis in air of rice husk in fluidized-bed reactor and contains almost pure ($\geq 95\%$) silica in a hydrated amorphous form, similar to silica gel, with high porosity a relative surface OH-groups. The adsorption studies of BG onto WRHA were performed using kinetic and thermodynamic parameters. The experimental data were analyzed by the Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin adsorption isotherms. Equilibrium data was fitted well to the Langmuir model with maximum monolayer adsorption capacity of 60.98 mg/g. The thermodynamic parameters were also deduced for the adsorption of BG onto WRHA and the adsorption was found to be spontaneous and endothermic. The adsorption kinetic shows that pseudo-second-order was fitted better than pseudo-first-order and other rate equations.

Key words: adsorption, white rice husk ash, thermodynamics, kinetic parameters

ВЪВЕДЕНИЕ

Текстилните и кожарските производства използват големи количества вода, органични химикали и пигменти в процесите на багрене. Изхвърлянето във водните басейни на оцветените им отпадни води, дори и в малки количества, замърсява околната среда и силно вреди на водния живот. От предлаганите методи за преработка [1–7], адсорбцията се оказва атрактивен и доказано ефективен метод за отстраняване на багрила на отпадните води [8]. Най-използвани са адсорбентите активен въглен, силикагел и Al_2O_3 , но тъй като не са икономически изгодни, в последните години се предлагат адсорбенти, получени при преработката на отпадъчни суровини от селскостопански култури, напр. оризови, кокосови, ябълкови люспи, сухи остатъци от цвекло и др. [9–12].

При пиролиз на оризови люспи във въздушна или инертна среда се получават съответно “бяла” и “черна” оризова пепел [13], които могат да бъдат използвани като адсорбенти за йони на тежки метали, бои и пигменти

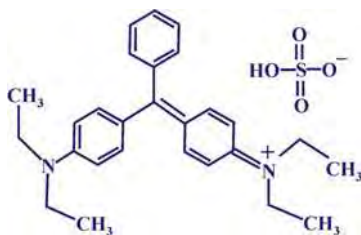
[9,14–18] из водни разтвори, като пълнители на каучуци [19] и пластмаси [20], пуцоланови добавки към цимент [21] или носители на хетерогенни катализатори [22]. Бялата оризова пепел съдържа почти чист ($\geq 95\%$) силициев диоксид в хидратирана аморфна форма, подобна на силикагела, с високопорозна структура и повърхност с хидроксилни групи [13], които правят адсорбционния процес възможен.

Целта на настоящата работа е да се изследва термодинамиката и кинетиката на адсорбция на багрило Brilliant Green (BG) из водни разтвори върху бяла оризова пепел, да се определи най-вероятният механизъм на процеса и изчислят съответните термодинамични и кинетични параметри.

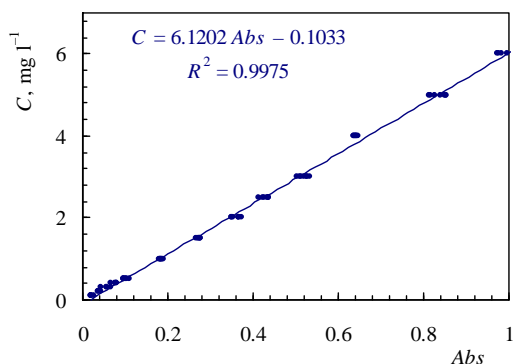
ЕКСПЕРИМЕНТ

Багрилото Brilliant Green [сулфат на ди-(*p*-диетиламино)трифенил карбонил алдехид; $C_{27}H_{34}N_2O_4S$, C.I. = 42040, Basic green 1] е закупено от фирма “Spichem”, Италия. Изходният багрилен разтвор е получен чрез раз-

тваряне на 100 mg в 1 L бидестилирана вода, като молекулите на BG се намират под формата на катиони:



Адсорбентът бяла оризова пепел е получен на пилотна инсталация за пиролиз на сурови оризови люспи, с технология “кипящ слой”, при производителност 100 kg/h. Абсорбционните измервания са проведени на спектрофотометър JENWAY 6300, Великобритания, и е определена дължината на вълната, съответстваща на максимален интензитет на светопоглъщателната способност $\lambda_{\max} = 623 \text{ nm}$. Чрез разреждане на изходния разтвор са получени серия разтвори в концентрационния интервал 0,1 – 100 mg/L. Построена е калибровъчна крива и е установено, че зависимостта е линейна - до концентрация 6 mg/L (Фиг. 1).



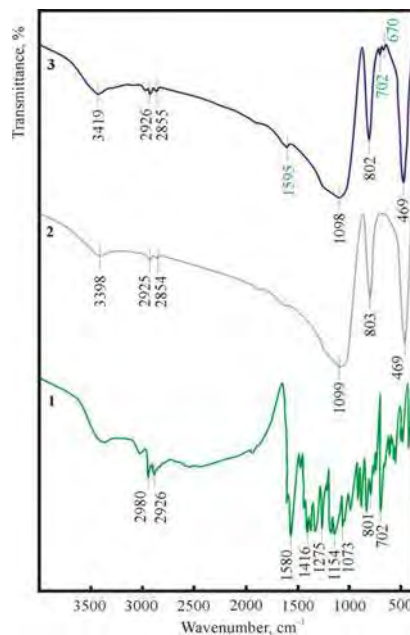
Фиг. 1. Калибровъчна права на зависимостта на абсорбцията от концентрацията на багрило BG.

За изследване адсорбцията на BG върху бяла пепел са проведени серия от експерименти в съд с вместимост 150 cm³, снабден с водна риза за поддържане на постоянна температура. Адсорбентът с маса 0.5 g е залят с 100 ml разтвор на BG с различни концентрации (3, 6, 8, 20, 40, 100, 200 и 400 mg/L). Експериментът е проведен при температури 17, 27 и 37°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), при непрекъснато разбъркване (800 rpm), в продължение съответно на 7, 5 и 3 часа време - достатъчно за достигане на адсорбционно равновесие.

През определени времеви интервали: 5, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 и 420 min - са взети проби с обем 8 – 10 cm³, които са

центрифугирани при 3000 rpm в продължение на 20 min. Изследвана е абсорбцията на супернатанта и по калибровъчната права е изчислена остатъчната концентрация на BG в разтвора.

Твърдите фази от BG и адсорбента преди и след адсорбцията са изсушени при 105°C за 24 часа и са подложени на ИЧ анализ на Brücker Tensor-27 спектрофотометър. Характерните за спектъра на BG ивици се регистрират и в спектъра на адсорбента след адсорбцията (фиг. 2).



Фиг. 2. ИЧ спектър на 1 – BG, 2 – бяла оризова пепел и 3 – бяла оризова пепел след адсорбция.

Ивиците, наблюдавани при бялата оризова пепел преди и след адсорбция, съответно при 3398 и 3419 cm⁻¹, се дължат на валентни трептения на O–H връзките в силанолните (Si–O–H) групи, присъстващи в структурата на целулозата, хемицелулозата и лигнина [23]. Това показва, че тези групи вземат участие в адсорбцията на BG върху бяла оризова пепел. Двете ивици при 2925 и 2855 cm⁻¹ се дължат на асиметрични и симетрични трептения на алифатните C–H връзки в –CH₃ и CH₂ групите в структурата на целулозата, хемицелулозата и лигнина [23,24]. От фиг. 2 се вижда, че те не се изменят преди и след адсорбцията, което показва че не участват в адсорбционния процес. Ивицата, която се наблюдава при 1580 cm⁻¹, се дължи на трептения на връзката C=C, спрегната с връзката C=N в хиноидната структура на BG. Изместването на адсорбционната ивица доказва участието на хиноидната структура в адсорбционния процес [24]. Иви-

ците, наблюдавани в диапазона 1100 – 400 cm^{-1} , се дължат на: при 1100 cm^{-1} - на валентни трептения на Si–O връзките, при 802 cm^{-1} - на трептения на връзките Si–O, и при 469 cm^{-1} - на деформационни трептения на силоксановата група. При тях липсва отместване, което потвърждава, че силициево-кислородният скелет на бялата оризова пепел не участва в адсорбцията на BG.

Процентът на премахване на багрило се изчислява по формулата:

$$(\%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

а адсорбционният капацитет:

$$q_i = \frac{C_0 - C_i}{M} \times V, \quad (2)$$

където C_0 (mg/l) – начална концентрация на BG, C_i (mg/l) – моментна концентрация на BG, M – молната маса на BG (482,62 g/mol), и V (l) – обемна разтвора.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

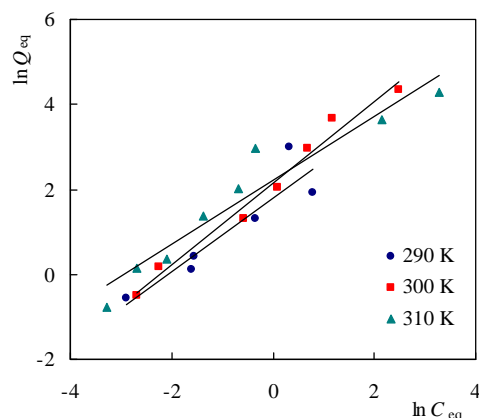
Термодинамика на адсорбция

От особена важност за характеризирането на системата адсорбент-адсорбат е подбирането на най-подходящата, корелираща с експерименталните данни, равновесна крива на адсорбционния процес. Използвани са различни изотермни уравнения, описващи равновесните характеристики на адсорбция на BG върху бяла оризова пепел. Адсорбционната изотерма на *Freundlich* характеризира адсорбцията върху хетерогенна повърхност и се изразява с уравнението [25–28]:

$$Q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n}, \quad (3)$$

където K_F е показател за адсорбционния капацитет, а $1/n$ – интензитет на адсорбция. При нарастване стойностите K_F адсорбционният капацитет на адсорбента се увеличава, а при $n > 1$ адсорбционният процес се благоприятства. На фиг. 3 е представена зависимостта на $\ln Q_{\text{eq}}$ от $\ln C_{\text{eq}}$ за изследваните температури на адсорбция на BG върху бяла оризова пепел.

Моделът на *Langmuir* се основава на предположението, че енергията на адсорбция е постоянна и не зависи от повърхността на адсорбента. Тя се извършва върху хомогенна повърхност като монослойна адсорбция без взаимодействие между адсорбираните молекули.

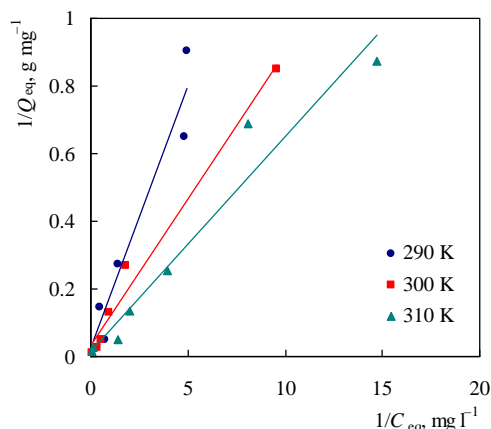


Фиг. 3. Адсорбционна изотерма *Freundlich* за адсорбция на багрило BG върху бяла оризова пепел ($m = 0.5$ g).

За системи твърдо-течност, адсорбционната изотерма на *Langmuir* се записва с уравнението [27–29]:

$$Q_{\text{eq}} = \frac{Q_{\text{max}} K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}}, \quad (4)$$

където Q_{eq} е равновесното адсорбирано количество адсорбат за единица маса адсорбент (mg/g), C_{eq} е концентрацията на адсорбата в разтвора при равновесие (mg/L), Q_{max} и K_L са съответно коефициент на *Langmuir*, отнасящ се до монослоен адсорбционен капацитет (mg/g) и енергия на адсорбция (L/mg). На фиг. 4 е представена зависимостта на $1/Q_{\text{eq}}$ от $1/C_{\text{eq}}$ при различните температури на изследването.



Фиг. 4. Адсорбционна изотерма *Langmuir* за адсорбция на багрило BG върху бяла оризова пепел ($m = 0.5$ g).

В табл. 1 са представени получените коефициенти по уравненията на *Freundlich* и *Langmuir*.

Таблица 1. Константи на *Freundlich* и *Langmuir* за премахване на багрило BG, изчислени по уравнения (3) и (4)

T, К	Freundlich			Langmuir		
	K_F	$1/n$	R^2	K_L	Q_m	R^2
290	5.98	0.8657	0.8475	0.132	48.54	0.9280
300	8.56	0.9591	0.9809	0.375	30.68	0.9810
310	9.24	0.7507	0.9239	0.258	60.98	0.9528

Енергията на адсорбция в случай на течнофазова адсорбция може да се изчисли по уравнението на изотермата на *Dubinin-Radushkevich* [9]:

$$Q_{eq} = Q_{DR} \exp \left[-K \left(RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \right) \right]^2, \quad (5)$$

където Q_{eq} е адсорбционният капацитет на багрилото, Q_{DR} (mol/g) е максималният адсорбционен капацитет, K (mol²/J²) е константа на *Dubinin-Radushkevich*, R – универсалната газова константа (8.314 J/mol K), и T (K) – абсолютната температура.

Изотермата на *Temkin* описва свойствата на адсорбция върху хетерогенни повърхности с уравнението [9,11,27]:

$$Q_{eq} = B \ln A + B \ln C_{eq}, \quad (6)$$

където $B = RT/b$ е константа, отнасяща се до топлината на адсорбция; b е константа на *Temkin* (J/mol), която показва изменението на енергията на адсорбция; A е изотермна константа на *Temkin* (L/g), отразяваща взаимодействието между адсорбента и адсорбата. В табл. 2 са приведени изчислените константи въз основа на уравнения 5 и 6.

Таблица 2. Константи на *Dubinin-Radushkevich* и *Temkin* за премахване на багрило BG

T, К	Dubinin-Radushkevich			Temkin		
	Q_{DR}	K	R^2	A	B	R^2
290	2.40 $\times 10^{-3}$	5.27 $\times 10^{-9}$	0.8448	7.12 $\times 10^6$	3.60 $\times 10^{-6}$	0.9091
300	9.07 $\times 10^{-3}$	5.75 $\times 10^{-9}$	0.9783	2.92 $\times 10^6$	2.68 $\times 10^{-5}$	0.7385
310	3.28 $\times 10^{-3}$	4.38 $\times 10^{-9}$	0.9504	5.13 $\times 10^6$	2.17 $\times 10^{-5}$	0.8791

При сравнение коефициентите на корелация R^2 за всички приложени адсорбционни изотерми се вижда (табл. 1 и 2), че адсорбционната изотерма на *Langmuir*, валидна за мономолекулна адсорбция, описва най-добре експерименталните данни за адсорбцията на BG върху бяла оризова пепел. Максималният адсорбционен капацитет на бялата оризова пепел при 310 K е 60.98 mg/g.

В съответствие с класическото уравнение на *Van't Hoff*:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (7)$$

и връзката между изменението на свободна енергия на *Gibbs* ΔG^0 , енталпията ΔH^0 и ентропията ΔS^0 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8),$$

са изчислени съответните стандартни термодинамични параметри (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамични параметри на адсорбция на BG върху бяла оризова пепел

Adsorption isotherms	ΔH^0 , kJ mol ⁻¹	ΔS^0 , J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔG^0 , kJ mol ⁻¹		
			290 K	300 K	310 K
Freundlich	16.40	71.78	-4.41	-5.13	-12.31
Langmuir	25.77	73.86	4.35	3.61	-3.78
D-R	-7.32	181.24	-9.88	-61.70	-79.82
Temkin	-12.86	84.91	-37.48	-38.33	-46.82

Положителните стойности на ΔH^0 потвърждават ендотермната природа на адсорбция. Адсорбционният процес в системата твърдо-течно е комбинация от два процеса: 1) десорбция на молекулите на разтворителя (вода), които предварително са адсорбирани; и 2) адсорбция на адсорбата в повърхностните центрове на адсорбента [9]. За да се адсорбират на повърхността на адсорбента, багрилните йони трябва да отстранят повече от една водна молекула, което влияе ендотермно на адсорбционния процес. Положителните стойности на ΔS^0 показват увеличаване на безпорядъка в твърдо/течното покритие с някои структурни промени в адсорбата и адсорбента и афинитет на бялата оризова пепел към багрилото. Отрицателните стойности на ΔG^0 говорят за възможен и спонтанен процес на адсорбция.

Кинетика на адсорбция

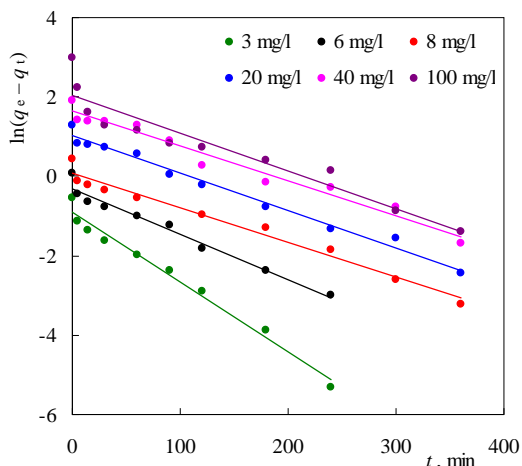
Кинетиката на адсорбция характеризира ефикасността на адсорбционния процес. Съществуват различни кинетични модели, които отнасят процеса към псевдо-първи или псевдо-втори порядък, с дифузионен или химичен контрол и др.

Кинетиката на адсорбционен процес от псевдо-първи порядък се описва с уравнението [26,27,29]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{1,ad} (Q_{eq} - Q_t), \quad (9)$$

където Q_{eq} и Q_t са съответно количествата (mg/g) адсорбирано багрило при равновесие и за време t , $k_{1,ad}$ – скоростна константа (min⁻¹), и t – контактното време между адсорбента и

адсорбата (min). В съответствие с уравнение (9) на фиг. 5 е представена зависимостта на $\ln(q_e - q_t)$ от t , за различните концентрации на ВГ при 290К.

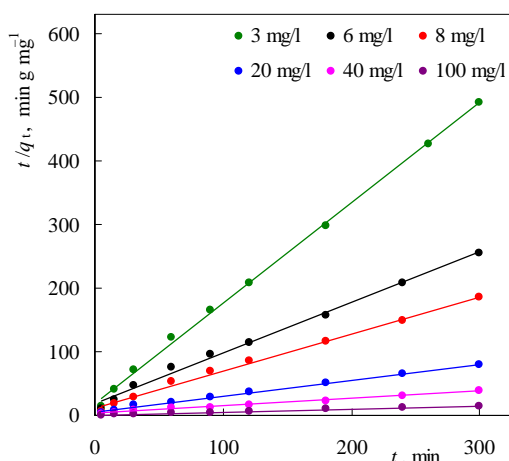


Фиг. 5. Зависимост на $\ln(q_e - q_t)$ от времето на адсорбция на ВГ при 290 К.

Кинетиката на адсорбция от псевдо-втори порядък се описва с уравнението [26,27,29]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{2,ad} (Q_{eq} - Q_t)^2 \quad (10),$$

където $k_{2,ad}$ (g/mg min) е скоростна константа. На фиг. 6 е представена зависимостта на t/q_t от t за различните концентрации на ВГ при 300К.



Фиг. 6. Зависимост на t/q_t от времето на адсорбция на ВГ при 300 К.

От намерените стойности на коефициента на корелация при извеждане на зависимостите във фиг. 5 и фиг. 6 може да се каже, че по-добре описващият адсорбцията на ВГ кинетичен модел е уравнението на псевдо-втори порядък.

Активиращата енергия E_a (J/mol) на адсорбция може да се изчисли въз основа на уравнението на Arrhenius: [29–31]:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (11)$$

където A е предекспоненциален фактор (g/g min). Останалите параметри, характеризирани кинетиката на адсорбция на багрило ВГ върху бяла оризова пепел, могат да се изчислят по уравнението на Eyring от теорията за активния комплекс [31,32]:

$$k = \frac{\chi e k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right), \quad (12)$$

където k_B и h са съответно константи на Boltzmann и Plank; χ е трансмисионен коефициент, равен на единица за мономолекулни реакции; e е число Nepper, а ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger са съответно изменението на енталпията и ентропията при формиране на активния комплекс от реагента.

Всички кинетични параметри на адсорбцията на багрило ВГ върху бяла оризова пепел, изчислени по кинетичното уравнение на псевдо-втори порядък, са представени в табл. 4.

Таблица 4. Кинетични параметри на адсорбция на ВГ върху бяла оризова пепел

T, K	k_s , min ⁻¹	E_a , kJ mol ⁻¹	A, min ⁻¹	ΔS^\ddagger , Jmol ⁻¹ K ⁻¹	ΔH^\ddagger , kJ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger , kJ mol ⁻¹
290	0.0290		8.33			44.56
300	0.0365	52.90	$\times 10^7$	-327.5	-50.41	47.83
310	0.1209					51.11

От таблицата се вижда, че с увеличаване на температурата стойностите на ΔG^\ddagger нарастват. Това се дължи на засилената мобилност на йоните на ВГ в порите на адсорбента, което възпрепятства дифузията им и по този начин адсорбционният капацитет на адсорбента нараства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изследването на термодинамиката и кинетика на адсорбция на ВГ из водни разтвори показва, че бялата оризова пепел може да бъде използвана като ефективен адсорбент. Намереният максимален адсорбционен капацитет е 60.98 mg/g. Равновесието между адсорбата в разтвора и на повърхността на адсорбента се достига за 7 часа. Термодинамиката на адсор-

бция се описва най-добре с изотермата на *Langmuir*, а кинетиката – с кинетичното уравнение на псевдо-втори порядък. Установи се, че с увеличаване на температурата адсорбцията нараства, което е говори за ендотермна природа на процеса. Намерените отрицателни стойности на стандартното изменение на свободната енергия на *Gibbs* ΔG^0 характеризират адсорбцията като възможен и спонтанен процес. Като евтин адсорбент, бялата оризова пепел показва отлични адсорбционни характеристики и успешно може да бъде използвана за премахване на багрило BG от водни разтвори.

Настоящата работа е извършена с финансовата подкрепа по проект “Млади учени – 2011” на Фонд “Научни изследвания” при Министерство на образованието, младежта и науката.

ЛИТЕРАТУРА

- Calabro, V., E. Drioli and F. Matera, *Desalination* **83**, (1991), p. 209.
- Lin, S.H. and F.C. Peng, *Water Res.* **28**, №2, (1994), p. 277.
- Stephenson, R.J. and J.B. Sheldon, *Water Res.* **30**, №4, (1996), p. 781.
- Churchley, J.H., *Water Sci. Technol.* **30**, №3, (1994), p. 275.
- Laszlo, J.A., *Am. Dyestuff Rep.* **83**, (1994), p. 17.
- Vandevivere, P., R. Biachi and W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72**, (1998), p. 289.
- Hu, T.L., *Bioresour. Technol.* **49**, (1994), p. 47.
- Sanghi, R. and B. Bhattacharya, *Coloration Technology* **118**, (2002), p. 256.
- Mane, V.S., I.D. Mall and V. Ch. Srivastava, *J. Environ. Manag.* **84**, (2007), p. 390.
- Mittal, A., D.Kaur, J. Mittal, *J. Colloid. Inter. Sci.* **326**, (2008), p. 8.
- Vučurović, V., R. Razmovski, M. Tekić, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **43**, (2012), p. 108.
- Sharma P., R. Kaur, Ch. Baskar, W.J. Chung, *Desalination*, **259**, (2009), p. 249.
- Vlaev, L.T., S.Ch. Turmanova, S.D. Genieva, *In Pyrolysis: Types, Processes, and Industrial Sources and Products, Chapter 11.*, Eds.: W.S. Donahue and J.C. Brandt, Nova Science Publishers, New York, 2009, p. 267.
- Choy, K.K.H., G. McKay and J.F. Porter, *Resour. Conserv. Recycle* **27**, (1999), p. 57.
- Weng, C.H., *Adsorp. Sci. Technol.* **20**, №7, (2002), p. 669.
- Othman, I., R.M. Mohamed, A.I. Ibrahim and M.M. Mohamed, *Appl. Cat. A: Gen.* **299**, (2006), p. 95.
- Lakshmi, U. R., V.Ch. Srivastava, I.D. Mall and D.H. Lataye, *J. Environ. Manag.* **90**, (2009), p. 710.
- Han, R., Y. Wang, W. Yu, W. Zou, J. Shi and H. Liu, *J. Hazard. Materials* **141**, (2007), p. 713.
- Zurina, M., H. Ismail and A. Bakar, *J. Appl. Polymer Sci.* **92**, (2004), p. 3320
- Toro, P., R. Quijada, O. Murillo and M. Yazdani-Pedram, *Polym. Int.* **54**, (2005), p. 730.
- Jauberthie, R., F. Rendell, S.E. Tamba and I.K. Cisse, *Constr. Build. Mater.* **17**, (2003), p. 239.
- Renu, P., T. Radhika and S. Sugunan, *Catal. Comm.* **9**, (2008), p. 584.
- Genieva, S., S. Turmanova, A. Dimitrova, L. Vlaev, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **93**, №2 (2008), p. 387.
- T. Calvete, E. C. Lima, N. F. Cardoso, S. L. P. Dias, E. S. Ribeiro, *CLEAN – Soil, Air, Water*, **38**, №5/6, (2010), p. 521.
- Freundlich H.M.F. *Z Phys Chem*, **57**, (1906), p.385.
- N. Atar, A. Olgun. *Desalination*, **249**, (2009), p.109.
- Lataye D.H., I.M. Mishra, I.D. Mall, *Chemical Engineering Journal*, **147**, (2009), p. 139.
- Aloma I., M.A. Martin-Lara, I.L. Rodriguez, G. Blazuez, M. Calero, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **43**, (2012), p.275.
- Wu C-H., *Journal of Hazardous Materials*, **144**, (2007), p. 93.
- Cagnon B., O. Chedeville, J-F. Cherrier, V. Caqueret, *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**, (2011), p. 996.
- Doğan M., M. Alkan, *Chemosphere*, **50**, (2003), p. 517.
- Genieva S.D., L.T. Vlaev, A.N. Atanassov, *J. Therm. Anal. Calorim*, **99**, (2010), p. 551.

Представена за печат на 08.10.2012 г.

ИНТЕГРИРАНЕ ЧРЕЗ ИЗПОЛЗВАНЕ НА РЕКУРЕНТНИ ФОРМУЛИ (ЧАСТ 1)

Жечка Димитрова, Максим Вълкачовски

INTEGRATION BY USING RECURRENCE FORMULAS (PART 1)

Jechka Dimitrova, Maxim Valkachovski

E-mail: jmich_bg@yahoo.com

ABSTRACT

This work deals with one classical method in integral calculus – integration by reduction. It consists of two parts. In this first part we examine some integrals which can be solved in elementary functions. For any of these integrals the integrand contains a natural parameter n . Recurrence relations are applied for obtaining formulas for direct calculation of these integrals for any natural number n .

Key words: *integration by reduction, recurrence formulas, integration by parts*

Important place in integral calculus is given to the methods and different techniques of integration for indefinite integrals and definite integrals respectively. Usually three common methods of integration are distinguished:

- direct integration (this method consists in solving integrals using the table of standart integrals and some properties of integrals);

- integration by a change of the variable of integration;

- integration by parts.

To achieve greater understanding of the statement, in some courses in integral calculus the second method – change of the variable, has been considered as two separate methods: integration by insertion under the sign of the differential and integration by substitution.

For each method of integration groups of integrals which can be solved using this method are examined.

In some integrals the integrand is not only a function of the independent variable, but it also contains a natural parameter n (in some cases n can be a non-negative integer) which is usually in the form of power of some elementary functions. Most of these integrals can't be integrated directly. To solve such integrals we can apply any of the common methods of integration but most frequently we use integration by parts. Thus a similar integral with a smaller value of the parameter – mostly $n-1$ or $n-2$ is obtained. In such a way we get a formula by which the given integral is reduced to a similar integral con-

taining a lower value of the considered parameter. This formula sets a recurrence relation. Integration by using recurrence formulas is called integration by reduction. Repeated application of the formula allows the solving of the given integral I_n to be reduced to solving the integral I_1 in which the natural parameter accepts value 1, i.e. the corresponding expression takes part in the itegrand of the first degree. In some cases the integral I_n can be expressed by the integral I_0 in which the parameter n is equal to 0. In such situations we will call the integral I_1 (respectively the integral I_0) basic integral for the examined integral I_n . Thus if the basic integral in the derived recurrence formula can be expressed by elementary functions the same can be done for the given integral I_n , i.e. the integral I_n has a solution and it can be found. If the basic integral doesn't admit solution in elementary functions then the same is true for the integral I_n and we will briefly call such integrals unsolvable integrals.

In some recurrence formulas the initially given integral I_n is expressed in terms of I_{n+1} or I_{n+2} and then, conversely I_n is represented by integral with less value of the natural parameter. In cases like this however, we often get a basic integral which is unsolvable which means that the given integral is also unsolvable.

The present work deals with the integration by using recurrence formulas. It consists of two parts. In this first part we consider integrals $I_n = \int f(x, n) dx$ for which the basic integral is solvable in elementary functions. The purpose is, by repeated application of the corresponding recurrence relation, to derive a formula for direct calculation of the integral I_n for any natural

number n . Since recurrence formulas for most of the integrals that will be examined are well known (these formulas can be found, for example, in [1-9]), we will not discuss how to obtain these formulas in this paper.

We will first examine the integral $A_n = \int \sin^n x dx$. By integrating by parts we obtain the following recurrence relation

$$A_n = \int \sin^n x dx = -\frac{1}{n} \cos x \sin^{n-1} x + \frac{n-1}{n} A_{n-2}. \quad (1.1)$$

To derive formula for direct calculation of the integral A_n it is necessary to consider two cases: when n is even, and when n is odd.

Let $n = 2m$, where m is arbitrary natural number. Repeated application of formula (1.1)

$$\begin{aligned} A_{2m} = \int \sin^{2m} x dx = & -\frac{1}{2m} \cos x \sin^{2m-1} x - \frac{2m-1}{2m(2m-2)} \cos x \sin^{2m-3} x - \\ & - \frac{(2m-1)(2m-3)}{2m(2m-2)(2m-4)} \cos x \sin^{2m-5} x - \dots - \frac{(2m-1)(2m-3)\dots 3}{2m(2m-2)\dots 2} \cos x \sin x + \\ & + \frac{(2m-1)(2m-3)\dots 3}{2m(2m-2)\dots 2} x + c. \end{aligned}$$

This result can be written in the form

$$A_{2m} = \int \sin^{2m} x dx = -\frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} \cos x \sum_{k=1}^m \frac{(2m-2k)!!}{(2m-2k+1)!!} \sin^{2m-2k+1} x + \frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} x + c. \quad (1.2)$$

In a similar way when $n = 2m+1$ the integral A_{2m+1} is reduced to the integral A_1 and taking into account that $A_1 = \int \sin x dx = -\cos x + c$, we obtain

$$A_{2m+1} = \int \sin^{2m+1} x dx = -\frac{(2m)!!}{(2m+1)!!} \cos x \sum_{k=0}^{m-1} \frac{(2m-2k-1)!!}{(2m-2k)!!} \sin^{2m-2k} x - \frac{(2m)!!}{(2m+1)!!} \cos x + c. \quad (1.3)$$

Similarly, using the recurrence formula

$$B_n = \int \cos^n x dx = \frac{1}{n} \sin x \cos^{n-1} x + \frac{n-1}{n} B_{n-2} \quad (1.4)$$

we arrive at formulas

$$B_{2m} = \int \cos^{2m} x dx = \frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} \sin x \sum_{k=1}^m \frac{(2m-2k)!!}{(2m-2k+1)!!} \cos^{2m-2k+1} x + \frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} x + c \quad (1.5)$$

and

$$B_{2m+1} = \int \cos^{2m+1} x dx = \frac{(2m)!!}{(2m+1)!!} \sin x \sum_{k=0}^{m-1} \frac{(2m-2k-1)!!}{(2m-2k)!!} \cos^{2m-2k} x + \frac{(2m)!!}{(2m+1)!!} \sin x + c. \quad (1.6)$$

Now from formulas (1.2) and (1.5) as an immediate consequence we obtain the well known result

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2m} x dx = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2m} x dx = \frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} \cdot \frac{\pi}{2}.$$

And from formulas (1.3) and (1.6) it follows another known result

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2m+1} x dx = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^{2m+1} x dx = \frac{(2m)!!}{(2m+1)!!}.$$

To find the solution of the integral $C_n = \int \frac{dx}{\sin^n x}$ for $n = 2, 3, \dots$, we apply the recurrence formula

$$C_n = \int \frac{dx}{\sin^n x} = -\frac{1}{n-1} \frac{\cos x}{\sin^{n-1} x} + \frac{n-2}{n-1} C_{n-2}. \quad (1.7)$$

Here again we consider two cases: when n is even, and when n is odd.

Let $n = 2m$, where m is arbitrary natural number. By repeatedly applying formula (1.7) we reduce the integral C_{2m} to the integral

$$C_{2m} = \int \frac{dx}{\sin^{2m} x} = -\frac{(2m-2)!!}{(2m-1)!!} \cos x \sum_{k=1}^{m-1} \frac{(2m-2k-1)!!}{(2m-2k)!!} \frac{1}{\sin^{2m-2k+1} x} - \frac{(2m-2)!!}{(2m-1)!!} \frac{\cos x}{\sin x} + c. \quad (1.8)$$

In a similar way when $n = 2m+1$ the integral C_{2m+1} is reduced to the integral C_1 and taking into account that

$$C_1 = \int \frac{dx}{\sin x} = \frac{1}{2} \ln \left| \frac{\cos x - 1}{\cos x + 1} \right| + c,$$

we obtain the solution of the integral C_{2m+1} in the form

$$C_{2m+1} = \int \frac{dx}{\sin^{2m+1} x} = -\frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} \cos x \sum_{k=1}^m \frac{(2m-2k)!!}{(2m-2k+1)!!} \frac{1}{\sin^{2m-2k+2} x} + \frac{(2m-1)!!}{2(2m)!!} \ln \left| \frac{\cos x - 1}{\cos x + 1} \right| + c. \quad (1.9)$$

Similarly, using the recurrence formula

$$D_n = \int \frac{dx}{\cos^n x} = \frac{1}{n-1} \frac{\sin x}{\cos^{n-1} x} + \frac{n-2}{n-1} D_{n-2} \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (1.10)$$

respectively for even and odd n we have the next formulas

$$D_{2m} = \int \frac{dx}{\cos^{2m} x} = \frac{(2m-2)!!}{(2m-1)!!} \sin x \sum_{k=1}^{m-1} \frac{(2m-2k-1)!!}{(2m-2k)!!} \frac{1}{\cos^{2m-2k+1} x} + \frac{(2m-2)!!}{(2m-1)!!} \frac{\sin x}{\cos x} + c, \quad (1.11)$$

$$D_{2m+1} = \int \frac{dx}{\cos^{2m+1} x} = \frac{(2m-1)!!}{(2m)!!} \sin x \sum_{k=1}^m \frac{(2m-2k)!!}{(2m-2k+1)!!} \frac{1}{\cos^{2m-2k+2} x} - \frac{(2m-1)!!}{2(2m)!!} \ln \left| \frac{\sin x - 1}{\sin x + 1} \right| + c. \quad (1.12)$$

By using integration by parts for the integral $E_n = \int \ln^n x dx$ has been derived the recurrence relation

$$E_n = \int \ln^n x dx = x \ln^n x - n E_{n-1}. \quad (1.13)$$

Repeated application of this formula gives the following result

$$E_n = x(\ln^n x - n \ln^{n-1} x + n(n-1) \ln^{n-2} x + \dots + (-1)^{n-1} n(n-1)(n-2) \dots 2 \ln x + (-1)^n n!) + c.$$

This formula is valid for any natural number n and we write it briefly in the form

$$E_n = n! x \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k \ln^{n-k} x}{(n-k)!} + c. \quad (1.14)$$

From the above result we can immediately calculate the value of the definite integral $E_n^* = \int_1^e \ln^n x dx$, for which we have

$$E_n^* = \int_1^e \ln^n x dx = n! e \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k}{(n-k)!} + (-1)^{n+1} n!$$

As a generalization of the recurrence formula (1.13) can be considered the next formula

$$F_{m,n} = \int x^m \ln^n x dx = \frac{x^{m+1}}{m+1} \ln^n x - \frac{n}{m+1} F_{m,n-1}. \quad (1.15)$$

By repeatedly applying the above formula we arrive at the following result

$$F_{m,n} = \int x^m \ln^n x dx = \frac{x^{m+1}}{(m+1)^{n+1}} ((m+1)^n \ln^n x - n(m+1)^{n-1} \ln^{n-1} x + n(n-1)(m+1)^{n-2} \ln^{n-2} x + \dots + (-1)^{n-1} (m+1)n! \ln x + (-1)^n n!) + c,$$

i.e.

$$F_{m,n} = \int x^m \ln^n x dx = \frac{n!x^{m+1}}{(m+1)^n} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (m+1)^{n-k} \ln^{n-k} x}{(n-k)!} + c. \quad (1.16)$$

In a similar way from the recurrence relation

$$G_n = \int x^n e^x dx = x^n e^x - nG_{n-1} \quad (1.17)$$

we can derive the formula

$$G_n = \int x^n e^x dx = n!e^x \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k x^{n-k}}{(n-k)!} + c. \quad (1.18)$$

Formula (1.17) can be obtained as a particular case from the next formula

$$H_n = \int (ax+b)^n e^{sx} dx = \frac{1}{s} ((ax+b)^n e^{sx} - naH_{n-1}), \quad (1.19)$$

respectively when $a=1, b=0$ and $s=1$, where $a \neq 0, b$ and $s \neq 0$ are arbitrary real number. Then the formula (1.18) is a particular case of the following formula [2]

$$H_n = \int (ax+b)^n e^{sx} dx = \frac{n!e^{sx}}{s^n} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (ax+b)^{n-k}}{(n-k)!} + c, \quad (1.20)$$

again under conditions $a=1, b=0$ and $s=1$.

Furthermore we can get a summary of the last formula, if we replace the expression $(ax+b)^n$ with any polynomial $P(x)$ of degree n . Thus we obtain the next result [2]

$$J_n = \int P(x)e^{sx} dx = \frac{e^{sx}}{s} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k P^{(k)}(x)}{s^k} + c, \quad (1.21)$$

where $P^{(k)}(x)$ is the derivative of order k of the polynomial $P(x)$.

To solve the integral $K_n = \int \frac{dx}{(x^2+a^2)^n}$ for any integer $n > 1$, where a is any non-zero constant, we use the recurrence formula

$$K_n = \int \frac{dx}{(x^2+a^2)^n} = \frac{x}{2a^2(n-1)(x^2+a^2)^{n-1}} + \frac{2n-3}{2a^2(n-1)} K_{n-1}. \quad (1.22)$$

After repeated application of this formula the given integral is reduced to the integral $K_1 = \int \frac{dx}{x^2+a^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} + c$ and thus we have

$$K_n = \int \frac{dx}{(x^2+a^2)^n} = \frac{(2n-3)!!x}{(n-1)!} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(n-k-1)!}{(2a^2)^k (2n-2k-1)!!(x^2+a^2)^{n-k}} + \frac{(2n-3)!!}{a(2a^2)^{n-1}(n-1)!} \operatorname{arctg} \frac{x}{a} + c. \quad (1.23)$$

In the same manner from the formula

$$L_n = \int \frac{dx}{(a^2-x^2)^n} = \frac{x}{2a^2(n-1)(a^2-x^2)^{n-1}} + \frac{2n-3}{2a^2(n-1)} L_{n-1}, \quad (1.24)$$

taking into account that the basic integral in this case is $L_1 = \int \frac{dx}{a^2-x^2} = \frac{1}{2a} \ln \left| \frac{a+x}{a-x} \right| + c$, we obtain

the next result

$$L_n = \int \frac{dx}{(a^2-x^2)^n} = \frac{(2n-3)!!x}{(n-1)!} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(n-k-1)!}{(2a^2)^k (2n-2k-1)!!(a^2-x^2)^{n-k}} + \frac{a(2n-3)!!}{(2a^2)^n(n-1)!} \ln \left| \frac{a+x}{a-x} \right| + c. \quad (1.25)$$

The last integral that we will examine, is the integral $M_n = \int \frac{dx}{x^n(x-1)^n}$. Using the recurrence formula

$$M_n = \int \frac{dx}{x^n(x-1)^n} = \frac{-(2x-1)}{(n-1)x^{n-1}(x-1)^{n-1}} - \frac{2(2n-3)}{n-1} M_{n-1} \quad (1.26)$$

and taking into account that in this case the basic integral is $M_1 = \int \frac{dx}{x(x-1)} = \ln \left| \frac{x-1}{x} \right| + c$, we have the following result

$$M_n = \int \frac{dx}{x^n(x-1)^n} = \frac{(2n-3)!!(2n-1)}{(n-1)!} \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(-1)^k 2^{k-1} (n-k-1)!}{(2n-2k-1)!! x^{n-k} (x-1)^{n-k}} + \frac{(-1)^{n-1} 2^{n-1} (2n-3)!!}{(n-1)!} \ln \left| \frac{x-1}{x} \right| + c. \quad (1.27)$$

REFERENCES

1. Двайт, Г.Б. *Таблицы интегралов и другие математические формулы*. Наука, Москва, 1977.
2. Проданов, И., Н. Хаджииванов, И. Чобанов. *Сборник от задачи по дифференциално и интегрално смятане*, Първа част. Наука и изкуство, София, 1976.
3. Минорский, В.П. *Сборник задач по высшей математике*. Наука, Москва, 1987.
4. Тагамлицки, Я. *Интегрално смятане*. Наука и изкуство, София, 1978.
5. Илин, В.А., В.А. Садовничи, Бл.Х. Сендов. *Математически анализ 1*. Наука и изкуство, София, 1979.
6. Дочев, Д., Р. Николаев. *Математически анализ I*. Наука и икономика, Варна, 2007.
7. *The fundamental ideas of the integral and differential calculus*. Chapter IV. Further development of the integral calculus. <http://kr.cs.ait.ac.th/~radok/math/mat6/calc4.htm>
8. emathzone. *Reduction formulas of integration* <http://www.emathzone.com/tutorials/math-results-and-formulas/reduction-formulas-of-integration.html>
9. Math 10.com. *Основни методи за интегриране* <http://www.math10.com/bg/integrali/osnovni-metodi-integrirane.html>

Представена за печат на 04.10.2012 г.

ИНТЕГРИРАНЕ ЧРЕЗ ИЗПОЛЗВАНЕ НА РЕКУРЕНТНИ ФОРМУЛИ (ЧАСТ 2)

Жечка Димитрова, Максим Вълкачовски

INTEGRATION BY USING RECURRENCE FORMULAS (PART 2)

Jechka Dimitrova, Maxim Valkachovski

E-mail: jmich_bg@yahoo.com

ABSTRACT

This work deals with one classical method in integral calculus – integration by reduction. It consists of two parts. In this second part we consider recurrence relations concerning integrals which can not be solved in elementary functions. It is shown that even in this case recurrence formulas can be applied for solving some separate integrals.

Key words: integration by reduction, recurrence formulas, integration by parts

Recurrence formulas are applied in solving some integrals in which the integrand is not only a function of the independent variable, but it also contains a natural parameter n which is usually in the form of power of some elementary functions. In such cases we usually apply integration by parts to obtain recurrence relation which reduces the given integral $I_n = \int f(x, n) dx$ to a similar integral with a smaller value of the parameter – mostly $n-1$ or $n-2$. [1-8] Repeated application of the derived formula reduces the given integral I_n to a basic integral I_1 (or I_0) which is normally known.

The present work is structured into two parts. The first part deals with integrals $I_n = \int f(x, n) dx$ for which the basic integral is solvable in elementary functions and by using the corresponding recurrence formulas we derive formulas for direct calculation of the examined integrals. In the second part we consider integrals I_n which are unsolvable since their basic integrals are unsolvable. We will show that even in this case recurrence formulas can be applied in solving some separate integrals which are usually linear combination of integrals of the type I_n for different (normally consecutive) values of the parameter n .

For some integrals that can not be solved in elementary functions special symbols are introduced and these functions are included in the class of so-called special functions. This class includes, for example, the integrals

- $\int \frac{dx}{\ln x} = \text{li}(x)$, which is called integral logarithm (or logarithm integral function);

- $\int \frac{e^x}{x} dx = \text{Ei}(x)$, called exponential integral;

- $\int \frac{\sin x}{x} dx = \text{si}(x)$, which is known as sine integral;

- $\int \frac{\cos x}{x} dx = \text{ci}(x)$, called cosine integral.

If for given integral I_n the basic integral is any of the above integrals, this means that the integral I_n is unsolvable.

We will first examine the integral $N_n = \int \frac{dx}{\ln^n x}$. Applying integrating by parts gives

$$N_n = \int \frac{dx}{\ln^n x} = \frac{x}{\ln^n x} + nN_{n+1}.$$

From here we obtain the following recurrence relation

$$N_n = \frac{-x}{(n-1)\ln^{n-1} x} + \frac{1}{n-1} N_{n-1} \quad (n = 2, 3, \dots) \quad (2.1)$$

with basic integral $N_1 = \int \frac{dx}{\ln x} = \text{li}(x)$. After transformation of formula (2.1) we have

$$(n-1)N_n - N_{n-1} = \frac{-x}{\ln^{n-1} x},$$

i.e.

$$(n-1) \int \frac{dx}{\ln^n x} - \int \frac{dx}{\ln^{n-1} x} = \frac{-x}{\ln^{n-1} x} + c,$$

which implies that for any integer $n > 1$ it is fulfilled

$$\int \frac{\ln x - n + 1}{\ln^n x} dx = \frac{x}{\ln^{n-1} x} + c. \quad (2.2)$$

In particular, applying the above formula when $n = 2$ and $n = 3$, respectively, we can solve the integrals $\int \frac{\ln x - 1}{\ln^2 x} dx$ and $\int \frac{\ln x - 2}{\ln^3 x} dx$:

$$\int \frac{\ln x - 1}{\ln^2 x} dx = \frac{x}{\ln x} + c,$$

$$\int \frac{\ln x - 2}{\ln^3 x} dx = \frac{x}{\ln^2 x} + c.$$

Further we consider the integral $Q_n = \int \frac{e^{ax} dx}{x^n}$, where a is any non-zero constant. For this integral we have the following recurrence formula

$$Q_n = \int \frac{e^{ax} dx}{x^n} = \frac{-e^{ax}}{(n-1)x^{n-1}} + \frac{a}{n-1} Q_{n-1} \quad (2.3)$$

with basic integral

$$Q_1 = \int \frac{e^{ax} dx}{x} = \int \frac{e^{ax} da x}{ax} = \text{Ei}(e^{ax}).$$

Formula (2.3) implies

$$(n-1)I_n - aI_{n-1} = \frac{-e^{ax}}{x^{n-1}}.$$

Hence for any $n = 2, 3, \dots$ it is fulfilled

$$\int \frac{e^{ax}(ax - n + 1) dx}{x^n} = \frac{e^{ax}}{x^{n-1}} + c. \quad (2.4)$$

In particular, if $a = 1$ and $a = -1$ respectively we receive the next formulas

$$\int \frac{e^x(x - n + 1) dx}{x^n} = \frac{e^x}{x^{n-1}} + c \quad (2.5)$$

and

$$\int \frac{e^{-x}(-x - n + 1) dx}{x^n} = \frac{e^{-x}}{x^{n-1}} + c. \quad (2.6)$$

Using formula (2.5) when $n = 2$ we can solve the integral $\int \frac{e^x(x^2 - x + 1) dx}{x^2}$. Indeed,

$$\int \frac{e^x(x^2 - x + 1) dx}{x^2} = \int e^x dx - \int \frac{e^x(x-1) dx}{x^2} = e^x - \frac{e^x}{x} + c = \frac{e^x(x-1)}{x} + c.$$

Applying the same formula with $n = 2$ and $n = 3$, we obtain the solution of the integral $\int \frac{e^x(x^2 - 2x + 2) dx}{x^3}$:

$$\begin{aligned} \int \frac{e^x(x^2 - 2x + 2) dx}{x^3} &= \int \frac{e^x(x-1) dx}{x^2} - \int \frac{e^x(x-2) dx}{x^3} = \\ &= \frac{e^x}{x} - \frac{e^x}{x^2} + c = \frac{e^x(x-1)}{x^2} + c. \end{aligned}$$

In a similar way by using formula (2.6) we can solve the integrals $\int \frac{e^{-x}(x^2+x+1)dx}{x^2}$ and $\int \frac{e^{-x}(x^2+2x+2)dx}{x^3}$. Indeed,

$$\begin{aligned}\int \frac{e^{-x}(x^2+x+1)dx}{x^2} &= \int e^{-x}dx + \int \frac{e^{-x}(x+1)dx}{x^2} = \\ &= -e^{-x} - \frac{e^{-x}}{x} + c = \frac{-e^{-x}(x+1)}{x} + c, \\ \int \frac{e^{-x}(x^2+2x+2)dx}{x^3} &= \int \frac{e^{-x}(x+1)}{x^2}dx + \int \frac{e^{-x}(x+2)dx}{x^3} = \\ &= -\frac{e^{-x}}{x} - \frac{e^{-x}}{x^2} + c = \frac{-e^{-x}(x+1)}{x^2} + c\end{aligned}$$

For the integral $R_n = \int \frac{e^x dx}{(x+1)^n}$ we have the following recurrence formula

$$R_n = \int \frac{e^x dx}{(x+1)^n} = \frac{-e^x}{(n-1)(x+1)^{n-1}} + \frac{1}{n-1}R_{n-1} \quad (2.7)$$

with basic integral

$$R_1 = \int \frac{e^x dx}{x+1} = \frac{1}{e} \text{li}(e^{x+1}).$$

By transforming formula (2.7) we obtain

$$(n-1)R_n - R_{n-1} = \frac{-e^x}{(x+1)^{n-1}}.$$

Particularly, if $n=2$ and $n=3$ we get the relations

$$R_2 - R_1 = \frac{-e^x}{x+1} \quad (2.8)$$

and

$$2R_3 - R_2 = \frac{-e^x}{(x+1)^2}. \quad (2.9)$$

If we subtract equality (2.8) from the last equality we get

$$2R_3 - R_1 = -\frac{e^x(x+2)}{(x+1)^2}. \quad (2.10)$$

Now we will apply the above relations to solve the integrals $Y = \int \frac{e^x(1-x)dx}{(x+1)^3}$ and $\int \frac{e^x(1-2x-x^2)dx}{(x+1)^3}$. Transforming the first of these integrals we obtain formula (2.9) and thus we have

$$Y = \int \frac{e^x(1-x)dx}{(x+1)^3} = \int \frac{-e^x((x+1)-2)dx}{(x+1)^3} = -R_2 + 2R_3 = -\frac{e^x}{(x+1)^2} + c.$$

In a similar way for the second integral we obtain

$$\int \frac{e^x(1-2x-x^2)dx}{(x+1)^3} = \int \frac{-e^x((x+1)^2-2)dx}{(x+1)^3} = -R_1 + 2R_3 = -\frac{e^x(x+2)}{(x+1)^2} + c.$$

The next integral which we will examine is $S_n = \int \frac{xe^x dx}{(x+1)^n}$ ($n=2,3,\dots$). For this integral we get consecutively

$$S_n = \int \frac{xe^x dx}{(x+1)^n} = \int \frac{(x+1)e^x - e^x}{(x+1)^n} dx = \int \frac{e^x dx}{(x+1)^{n-1}} - \int \frac{e^x dx}{(x+1)^n} = R_{n-1} - R_n =$$

$$= R_{n-1} + \frac{e^x}{(n-1)(x+1)^{n-1}} - \frac{1}{n-1} R_{n-1} = \frac{e^x}{(n-1)(x+1)^{n-1}} + \frac{n-2}{n-1} R_{n-1}.$$

Hence the given integral can be presented in the following two ways

$$S_n = R_{n-1} - R_n \quad (2.11)$$

and

$$S_n = \frac{e^x}{(n-1)(x+1)^{n-1}} + \frac{n-2}{n-1} R_{n-1}. \quad (2.12)$$

Since the integral $R_1 = \int \frac{e^x dx}{x+1} = \frac{1}{e} \text{li}(e^{x+1})$ is unsolvable, from formula (2.12) we can conclude that the integral S_n is solvable only if $n = 2$, as in this case the coefficient of R_1 is equal to zero. Thus

$$S_2 = \int \frac{xe^x dx}{(x+1)^2} = R_1 - R_2 = \frac{e^x}{x+1} + c.$$

From formula (2.12) we obtain

$$(n-1)S_n - (n-2)R_{n-1} = \frac{e^x}{(x+1)^{n-1}},$$

i.e.

$$\begin{aligned} (n-1) \int \frac{xe^x dx}{(x+1)^n} - (n-2) \int \frac{e^x}{(x+1)^n} dx &= \int \frac{e^x [x(n-1) - (n-2)(x+1)] dx}{(x+1)^n} = \\ &= \int \frac{e^x (x-n+2) dx}{(x+1)^n} = \frac{e^x}{(x+1)^{n-1}} + c. \end{aligned}$$

Hence for any $n = 2, 3, \dots$ it is true that

$$\int \frac{e^x (x-n+2) dx}{(x+1)^n} = \frac{e^x}{(x+1)^{n-1}} + c.$$

If $n = 3$ as a particular case of this formula we obtain the examined above integral Y . If $n = 4$ we get

$$\int \frac{e^x (x-2) dx}{(x+1)^4} = \frac{e^x}{(x+1)^3} + c.$$

We proceed by considering the integrals $T_n = \int \frac{\sin x dx}{x^n}$ and $U_n = \int \frac{\cos x dx}{x^n}$. Integrating by parts we obtain respectively

$$T_n = -\frac{\cos x}{x^n} - nU_{n+1}, \quad (2.13)$$

$$U_n = \frac{\sin x}{x^n} + nT_{n+1}. \quad (2.14)$$

From formula (2.13) we express

$$U_n = -\frac{\cos x}{(n-1)x^{n-1}} - \frac{1}{n-1} T_{n-1}.$$

The last two formulas yield the recurrence relation

$$nT_{n+1} + \frac{1}{n-1} T_{n-1} = -\frac{(n-1) \sin x + x \cos x}{x^n}. \quad (2.15)$$

From here it follows that for any $n = 2, 3, \dots$ the next formula is true

$$\int \frac{\sin x (x^2 + n(n-1)) dx}{(n-1)x^{n+1}} = -\frac{(n-1) \sin x + x \cos x}{(n-1)x^n} + c.$$

In particular, when $n = 2$ and $n = 3$ we get the solution of the integrals $\int \frac{\sin x (x^2 + 2)}{x^3} dx$ and $\int \frac{\sin x (x^2 + 6)}{2x^4} dx$:

$$\int \frac{\sin x(x^2 + 2)}{x^3} dx = -\frac{\sin x + x \cos x}{x^2} + c,$$

$$\int \frac{\sin x(x^2 + 6)}{2x^4} dx = -\frac{2 \sin x + x \cos x}{2x^3} + c.$$

Similarly, using formulas (2.13) and (2.14) we derive the following recurrence relation for the integral $U_n = \int \frac{\cos x dx}{x^n}$:

$$nU_{n+1} + \frac{1}{n-1}U_{n-1} = \frac{x \sin x - (n-1)\cos x}{(n-1)x^n}. \quad (2.16)$$

This equality implies that for any $n = 2, 3, \dots$ the next formula is valid:

$$\int \frac{\cos x(x^2 + n(n-1))dx}{(n-1)x^{n+1}} = \frac{x \sin x - n(n-1)\cos x}{(n-1)x^n} + c.$$

From here when $n = 2$ and $n = 3$ respectively we obtain the solution of the integrals $\int \frac{\cos x(x^2 + 2)}{x^3} dx$ and $\int \frac{\cos x(x^2 + 6)}{2x^4} dx$:

$$\int \frac{\cos x(x^2 + 2)}{x^3} dx = \frac{x \sin x - \cos x}{x^2} + c,$$

$$\int \frac{\cos x(x^2 + 6)}{2x^4} dx = \frac{x \sin x - 2 \cos x}{2x^3} + c.$$

REFERENCES

1. Двайт, Г.Б. *Таблицы интегралов и другие математические формулы*. Наука, Москва, 1977.

2. Проданов, И., Н. Хаджииванов, И. Чобанов. *Сборник от задачи по диференциално и интегрално смятане*, Първа част. Наука и изкуство, София, 1976.

3. Тагамлицки, Я. *Интегрално смятане*. Наука и изкуство, София, 1978.

4. Илин, В.А., В.А. Садовничи, Бл.Х. Сендов. *Математически анализ 1*. Наука и изкуство, София, 1979.

5. Дочев, Д., Р. Николаев. *Математически анализ I*. Наука и икономика, Варна, 2007.

6. *The fundamental ideas of the integral and differential calculus*. Chapter IV. Further development of the integral calculus.

<http://kr.cs.ait.ac.th/~radok/math/mat6/calc4.htm>

7. emathzone. *Reduction formulas of integration*

<http://www.emathzone.com/tutorials/math-results-and-formulas/reduction-formulas-of-integration.html>

8. Math 10.com. *Основни методи за интегриране*

<http://www.math10.com/bg/integrali/osnovni-metodi-integrirane.html>

Представена за печат на 04.10.2012 г.

НЕИЗОТЕРМИЧНИ КИНЕТИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ТЕРМИЧНОТО
РАЗПАДАНЕ НА ХИТИН, ПОЛУЧЕН ОТ ЧЕРНОМОРСКИ СКАРИДИ

Диляна Звездова

NON-ISOTHERMAL KINETIC STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF CHITIN
FROM SHRIMP SHELL FROM BLACK SEA

Dilyana Zvezdova

E-mail: dzvezdova@yahoo.com

ABSTRACT

Chitin has been extracted from Black Sea shrimp shells, using original technology, and thermogravimetric studies were conducted under air atmosphere. For the purpose of kinetic studies, preliminary “smoothing” the TG-experimental data was performed by employing a two-way filter method. The kinetic mechanism and the corresponding parameters were evaluated from the TG data by using iso-conversional and pseudo-iso-conversional calculation approaches of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). Moreover, 34 known kinetic and 3 generalized functions were used for the whole analysis. The optimal exponent factor of the generalized models was determined by employing the golden section method

Key words: Chitin, thermal degradation, KAS-method, kinetic parameters

INTRODUCTION

About 45% of processed seafood consists of shrimp, the waste of which is composed of exoskeleton and cephalothoraxes, the latter has become a problem for the environment. This waste represents 50–70% of the weight of the raw material, however it contains valuable components such as protein and chitin. Chitin, next to cellulose, is the second most common polysaccharide on earth, with a yearly production of approximately 10^{10} – 10^{12} tons [1].

Chitin consists of a linear chain of β -(1-4) linked 2-acetoamido-2-deoxy-D-glucopyranose units (Fig. 1).

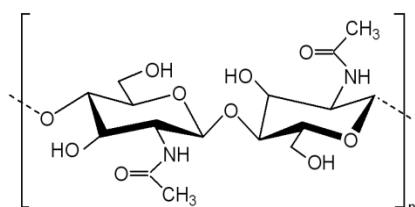


Fig. 1 Structure of chitin

the exoskeletons of crustacean, mollusks, insects and certain fungi. Three different polymorphs of

chitin are found in nature: the α -chitin, being the most common structure and corresponding to tightly compacted orthorhombic cells formed by alternated sheets of antiparallel chains; the β -chitin, adopts a monoclinic unit cell where the polysaccharide chains are disposed in parallel fashion; and γ -chitin, however it has not been completely identified, an arrangement of two parallel and one antiparallel sheet has been proposed. Roberts [2] has suggested that γ -chitin can be a combination of α - and β - structures rather than as a different polymorph. These polymers have antimicrobial activity, besides being biocompatible and biodegradable. They display a wide range of applications in different fields, e.g. in cosmetics, agriculture, food, pharmacy, biomedical, paper industry and also as absorbent materials for wastewater treatment.

TG/DTG technique is very useful for the determination of decomposition temperature, decomposition steps, and kinetic triplet for solid substances. The kinetics of thermal degradation reactions are described with various equations taking into account the special features of their mechanisms. The rate of many condensed phase reactions can be conveniently parameterized as a

function of the temperature T , and the extent of the reaction conversion α .

A number of reviews [2-10] and articles [11-18] have been dedicated to chitin and the products obtained from its chemical treatment at different conditions.

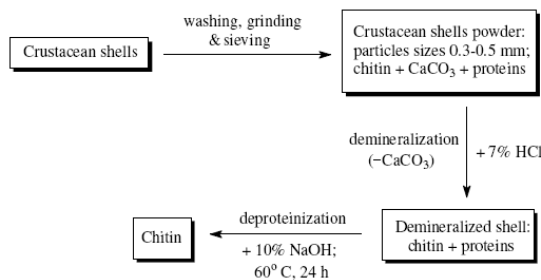
ISOLATION OF CHITIN FROM MARINE SOURCES

1. Raw materials preparation

The different local resources used to extract chitin are described in Table 1. The shells of these species were scraped free of loose tissue, washed, dried, and grounded to pass through a 0.315-0.5 mm sieve. Then they were subjected to demineralization and deproteinization [19] (Scheme 1)

2. Demineralization

Demineralization was carried out in dilute HCl solution. The mineral content in the exoskeleton of crustacean is not the same for each species treatments. All species were treated with 7% HCl solution at ambient temperature with a solution to solid ratio of 10 ml/g. The resulting solid fraction was washed with distilled water until neutral pH was achieved. Then the demineralized samples were dried and weighed. The treatments with hydrochloric acid and their durations (24-72 h) depend on the nature of species. The emission of CO_2 gas was found to depend upon the mineral content of different species and the penetration in shell's mass. The CO_2 emission was higher in the case of rapana, mussel and snail rather than with other species because the mineral content in the former was larger.



Scheme 1. Isolation of chitin from marine sources

3. Deproteinization

Deproteinization of chitin was carried out using 10% NaOH at 60°C. The treatment was repeated several times. The absence of proteins was indicated by the absence of color of the medium at the last treatment, which was left overnight. Then the resulting solution was with water

to neutrality and with hot ethanol (10 ml/g). The purified chitin was dried at 50°C to constant weight. The protein content was determined from the weight differences of dematerialized sample and that of the chitin obtained after alkaline treatments.

EXPERIMENTS OF THERMAL DEGRADATION OF CHITIN

TG, DTG and DSC scans of the samples were taken within the temperature interval of 20 – 600°C. The heating degree was 6–15 K min⁻¹; the sample initial weight was about 3.5 mg, and the rate of air flow was 20 ml min⁻¹. From the DSC curves, the temperatures (T_m) and enthalpies (ΔH , J g⁻¹) as well as the temperatures of the thermal degradation effects were calculated. By using both TG and DTG curves as well as the temperature intervals and the amounts of the volatile and basic substances produced by the thermal degradation, the maximal rates of the principal degradation process were determined.

For the kinetic analyses, samples of chitin were used an apparatus for complex thermal analysis STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). The thermogravimetric (TG) curves were studied at heating rates of $\beta = 6.0, 9.0, 12.0$ and 15.0 deg min⁻¹ under artificial air flow.

THEORETICAL BACKGROUND

The current study includes preliminary “smoothing” of the TG-experimental data by the so-called two-way filter [20]:

$$m_i^{f, fw} = (1 - K_{f,i})m_{i-1}^{f, fw} + K_{f,i}m_i^{exp}; \quad (1.a)$$

$$m_i^{f, bw} = (1 - K_{f,i})m_{i+1}^{f, bw} + K_{f,i}m_i^{exp}; \quad (1.b)$$

$$m_i^{f, avg} = \frac{m_i^{f, fw} + m_i^{f, bw}}{2}, \quad (2)$$

where the indices (^f), (^{fw}), (^{bw}), (^{exp}) and (^{work}) denote the filtered value, the forward, the backward, the experimentally obtained and the working values, respectively.

The filter coefficient K_i^f is defined by the formula:

$$K_i^f = \frac{\Delta t_i}{\tau_f + \Delta t_i}, \quad (3)$$

where Δt_i is the filtering step:

$$\Delta t_i = \begin{cases} t_i - t_{i-1} & \text{at fw - filtration;} \\ t_{i+1} - t_i & \text{at bw - filtration;} \end{cases} \quad (4)$$

τ_f is the time constant of the filter.

In the procedure of filtering, the curves, corresponding to the TG, DTG and the degradation rate were smoothed by high-frequency interference, without significantly changing their initial profile. The studies with both the model and real data showed that $K^f \geq 0.15$, and the error of determining the kinetic parameters did not exceed $\pm 1.8\%$.

The calculation of the conversion velocity $d\alpha/dt$ was done by expressing the polynomial $\alpha = M t^2 + N t + P$ for each experimental point, with inclusion of the neighboring points, and subsequent differentiation. As a result, high-precision $d\alpha/dt$ -curves were obtained.

The kinetic evaluation was conducted by employing regression analysis of the basic kinetic equation [20,21]:

$$v_\alpha = \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha), \quad (5)$$

and its integral forms (*integral kinetic function* $g(\alpha)$), with some restrictions:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

where $\beta = dT/d\tau$ is the heating rate, which should be kept at constant value during the experiment.

In equations (5) and (6), α represents the degree of conversion associated with the process studied, which can be calculated, according to the following formula:

$$\alpha_\tau = \frac{m_i - m_\tau}{m_i - m_f}, \quad (7)$$

where m_i , m_f and m_τ are the initial, the final and the current sample mass at the time τ , respectively;

$f(\alpha)$ represents the so-called *differential kinetic function*, involved in the kinetic model and its general expression can be represented by the function of Šesták and Berggren (SB) [22]:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (8)$$

Depending on the values of coefficients n , m and p (if some coefficients are zero or not) seven variants of the kinetic function are available. The best studied are the kinetic functions with one or two exponents and with restriction of the second one.

Iso-conversional methodology in non-isothermal experiments has been recommended by the *ICTAC Kinetics Committee* [23]. Iso-conversional calculation procedure assumes that,

for a given degree of conversion α , the reaction mechanism does not depend on the heating rate α . In this respect, the *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS) [23] has proposed their own model-free method as expressed by the next linear equation:

$$\ln\left(\frac{\beta_1}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_\alpha}\right) - \frac{E_\alpha}{RT}; \quad (9)$$

The results from the calculations could serve for the direct determination of the kinetic models and the kinetic parameters such as the activation energy, E_a , kJ mol^{-1} ; the exponent A , min^{-1} , the coefficient of linear regression R^2 , etc. Moreover, the most probable partial reaction mechanism of thermal degradation of the samples was determined.

RESULTS AND DISCUSSION

The TG, DTG, and DSC-curves obtained by the thermal degradation of the biopolymer chitin from shrimp shell extracted from Black Sea at a heating rate of 12 K min^{-1} are shown on Fig.2.

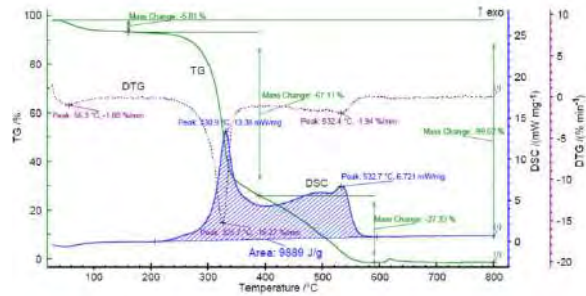


Fig. 2. TG, DTG and DSC – curves, obtained by thermal degradation of chitin from shrimp shells from Black Sea at a heating rate of 12 K min^{-1} .

Three degree of degradation can be observed from the TG, DTG, and DSC - curves within the temperature range of $20 - 800^\circ\text{C}$. The preliminary stage was considered as completed at about 110°C , and was accompanied by mass loss of 5.01% . These results were attributed to the evaporation of water absorbed, and to the presence of some volatile impurities. This step was characterized by a poorly pronounced endothermic effect and had temperature, corresponding to the observed peak of 56.3°C . This stage was not considered as important for the present study.

The onset of the first real stage of thermal degradation of chitin corresponded to a temperature of about 205°C . Its completion could not be strictly distinguished and was observed at 390°C , with the accompanying mass loss of 67.11% .

The stage was characterized by an exothermic effect with peak at 325.7°C. It was probably associated with vaporization and burning of volatile compounds, produced from the thermal degradation of the polymeric chain of chitin. The pyrolysis of the polysaccharide structure is initiated by split of the glycoside bonds, followed by further decomposition, to form acetic and butyric acids, and a series of other lower fatty acids, among which C2, C3, and C6 carboxylic acids predominate [17].

The onset of the second real stage of thermal degradation of chitin was observed at about 390°C and the temperature, corresponding to its completion was 600 - 620°C, with mass lost of 27.33 %. Exothermal effect was also observed, with peak temperature at 532.4°C.

With experiments conducted at lower heating rate, the peak temperatures were hardly observable. The separation of this stage from the first one could not be sufficiently justified

It has been assumed [17] that the first exothermal effect is associated with the thermal depolymerization of chitin, and the formation of volatile low-molecular products, which burned under the oxidative atmosphere. The second exothermal effect was probably due to the oxidative thermal degradation of the char formed.

The separation of the second stage from the first one was not sufficiently justified. Some authors have mentioned that the thermal decomposition of chitin under argon or nitrogen atmosphere occurs as a single step as has been confirmed by the DTG curves [13,15]. Other researchers, however, [17,18] have explored it as a two-stage process.

Our kinetic studies were conducted under the assumption of thermal decomposition, occurring as both the single and two-stage process.

Fig.3. shows the degree of conversion (α) and reaction rate (v_α)-curves obtained at four heating rates β : 6.0, 9.0, 12.0 and 15.0 K min⁻¹. According to Fig. 2, with the increase of heating rates, α and v_α -curves were shifted towards higher temperatures. Furthermore, in the region between the two stages, the rate of thermal decomposition was different from zero. This might be due to both the sequential and parallel processes, occurring between the first and the second stage.

To perform the kinetic computations on the thermal analytical data, the KAS calculation procedure was used as recommended by the IC-TAC Kinetics Committee [23]. Instead of accurate iso-conversion sections at values of α_j , we

used sufficiently narrow field ($\alpha_0 \pm \Delta\alpha$) in order to eliminate the influence of α on E , and wide enough field ($\pm\Delta\alpha$), which would allow for the kinetic model $f(\alpha)$ or $g(\alpha)$, and the pre-exponential factor A to be determined with sufficient accuracy (the so-called pseudo iso-conversion (PIC) approach) [20]. The whole reaction range ($0.000 \leq \alpha \leq 1.000$) was divided into N sub-ranges:

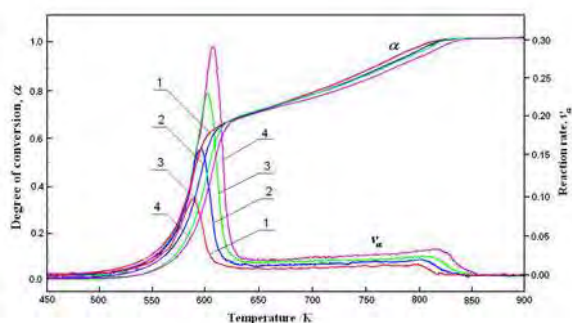


Fig. 3. Degree of conversion and reaction rate scans obtained at four different heating rates
1. $\beta=6.0 / \text{K min}^{-1}$; 2. $\beta=9.0 / \text{K min}^{-1}$;
3. $\beta=12.0 / \text{K min}^{-1}$; 4. $\beta=15.0 / \text{K min}^{-1}$.

$$\alpha_{0,i} = i/(N+1); \quad \Delta\alpha = 0.5/(N+1);$$

$$i - 1, 2, \dots, N. \quad (10)$$

$N=20$ is the recommended number of sub-ranges.

Since when using the iso-conversion methods, the activation energy E is independent on the kinetic models $g(\alpha)$ or $f(a)$, it was conducted under the conditions of both stages pooled (Fig. 4).

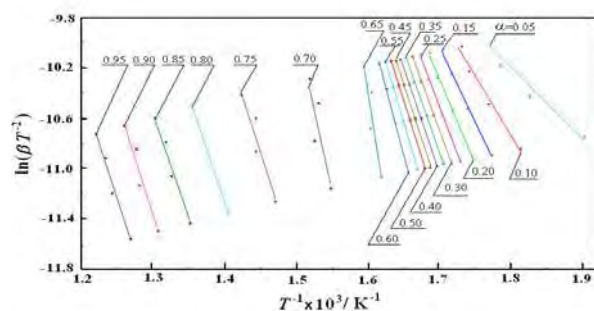


Fig. 4. Iso-conversional plots at various conversion degree of chitin drawn according to the KAS calculation procedure for pooled stages of thermal decomposition.

Taking into account subsets of the α -curves at certain values of a and bearing in mind the corresponding temperatures, the dependence of $\ln(\beta/T^2)$ on $1/T$ was drawn, according to Eq. 9.

The activation energy E was directly evaluated from the slope of these plots.

The procedure for establishing an optimal model of the process was conducted by mechanistical examinations for 34 of the mostly well-known among these models [25]. Full optimization was carried out, using the following three models:

a. Mechanism of chemical reaction:

$$F_n = K(1-\alpha)^n; \quad (11)$$

b. Mechanism of nucleation:

$$P_n = K\alpha^n; \quad (12)$$

c. Mechanism of random nucleation and its subsequent growth:

$$A_n = K(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^n, \quad (13)$$

where

$$K = |1-n|^{-1} \quad (14)$$

Equations (11-13) included 25 out of the 34 known expressions of the reaction functions $f(\alpha)$ [5].

Because the relationship between n and R^2 (or between n and s_r^2) is unimodal, the most appropriate approach for the determination of n is the method of the so-called *Golden Section*.

Our preliminary studies indicated that the most adequate model, validating the process of thermal decomposition of chitin extracted from Black Sea shrimp shells was the model denoted as F_n .

On Fig. 4, the activation energy E , and the pre-exponential factor A , the exponent n for the F_n model and the thermodynamic parameters ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔG^\ddagger , corresponding to the transition state for the pooled stage, and the peak temperature at first stage, are indicated. Except for the parameter n , all of the rest ones had extreme values at $\alpha = 0.6787$ and, therefore, this was

considered to be the best point to be selected, in order to split the pooled stage into two stages. This was also evident from Figs. 2 and 3.

If α_p denotes the degree of conversion for pooled stage, then:

$$\alpha = \begin{cases} 1.47334 \alpha_p & \text{for the first stage;} \\ 3.11265 \alpha_p - 2.11265 & \text{for the second stage.} \end{cases} \quad (15)$$

Kinetic parameters of the thermal degradation of chitin for the first stage are shown in table 1.

The use of the F_n -model derived kinetic parameters of the thermal degradation of chitin for the first stage is shown in Table 1. As can be seen, the values of the exponent n were changed sequentially from 0.188 to 1.339, and the activation energy varied within 97.9 - 182.5 kJ mol⁻¹. All parameters were nonlinearly-dependent on the values of α . The most adequate model F_n for the whole field of the present investigation was in agreement with the following parameter values: $n = 0.3168$; $E = 128.8$ kJ mol⁻¹; $A = 3.218 \times 10^{10}$ min⁻¹ ($\ln(A) = 24.19$);

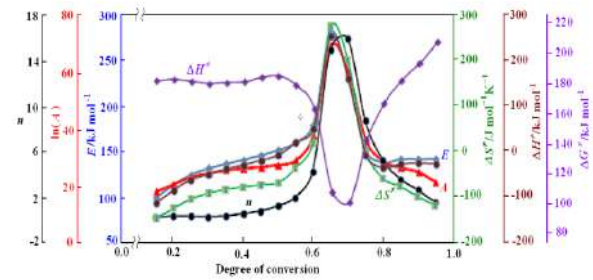


Fig. 4. Plots of the activation energy E , the pre-exponential factor A , the exponent n for the F_n model and the thermodynamic parameters ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔG^\ddagger for the pooled stage.

Table 1. Kinetic parameters of the thermal degradation of chitin for the first stage, using the F_n -model

α	α_p	E kJ mol ⁻¹	$\ln(A)$	n	ΔS^\ddagger J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ mol ⁻¹	R^2
0.22	0.15	97.9	17.86	0.188	-144.6	92.9	180.1	0.9869
0.29	0.20	112.1	20.76	0.206	-120.4	107.1	179.7	0.9955
0.37	0.25	123.3	23.16	0.184	-100.4	118.3	179.0	0.9978
0.44	0.30	130.1	24.62	0.140	-88.4	125.9	178.4	0.9993
0.52	0.35	133.8	25.63	0.110	-80.1	129.9	178.1	0.9993
0.59	0.40	137.2	26.53	0.180	-72.6	134.6	178.4	0.9987
0.66	0.45	144.7	27.48	0.366	-64.7	139.6	178.6	0.9984
0.74	0.50	150.8	28.47	0.554	-56.4	145.8	179.8	0.9978
0.81	0.55	160.1	29.87	0.767	-44.8	155.1	182.1	0.9964
0.88	0.60	182.5	36.10	1.339	7.0	182.0	176.8	0.9821

Table 2. Kinetic parameters of the thermal degradation of chitin for the second stage using A_n models

α	α_p	E kJ mol ⁻¹	ln(A)	n	ΔS^\ddagger J mol ⁻¹ K ⁻¹	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔG^\ddagger kJ mol ⁻¹	R^2
0.07	0.70	235.4	40.0	-0.085	37.51	229.1	200.33	0.9739
0.22	0.75	155.7	23.2	-0.937	-101.8	148.3	226.31	0.9881
0.38	0.80	147.2	21.7	-1.1364	-114.8	140.8	228.75	0.9988
0.53	0.85	149.2	22.0	-1.093	-111.8	142.89	228.47	0.9982
0.69	0.90	151.3	22.4	-0.919	-108.9	144.92	228.27	0.9942
0.84	0.95	143.4	21.0	-0.364	-120.4	137.59	229.73	0.9897

$\Delta S^\ddagger = -91.91 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 123.85 \text{ kJ mol}^{-1}$;
 $\Delta G^\ddagger = 178.85 \text{ kJ mol}^{-1}$; $R^2 = 0.9898$ ($s_r^2 = 3.1584$).

The preliminary studies showed that, in the second stage of the kinetics of thermal degradation of chitin, the most accurate description can be represented by the generalized model A_n (eq. 13).

Kinetic parameters of the thermal degradation of chitin for the second stage using A_n models stage are shown in table 2.

As can be seen from table 2, the exponent n was changed from - 0.085 to - 1.1364, and the activation energy varied within 143.2 - 235.4 kJ mol⁻¹. All parameters indicated non-linear dependence on the values of α .

The most adequate model A_n for $0.20 \leq \alpha \leq 0.80$ has the parameters: $n = -1.0577$ ($K = 0.486$); $E = 147.9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 3.167 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ ($\ln(A) = 21.92$); $\Delta S^\ddagger = -113.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 141.58 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 228.26 \text{ kJ mol}^{-1}$; $R^2 = 0.9964$ ($s_r^2 = 4.4078$).

The most adequate model A_n for the values within the range $0.20 \leq \alpha \leq 0.80$ was found to be in agreement with the following parameter values: $n = -1.0577$ ($K = 0.486$); $E = 147.9 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 3.167 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$ ($\ln(A) = 21.92$); $\Delta S^\ddagger = -113.23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 141.58 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 228.26 \text{ kJ mol}^{-1}$; $R^2 = 0.9964$ ($s_r^2 = 4.4078$).

If necessary to work with the F_n -model for the same field of investigation, the following kinetic parameters can be used: $n = 2.1158$ ($K = 1.8962$); $E = 102.18 \text{ kJ mol}^{-1}$; $A = 3.742 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ ($\ln(A) = 15.13$); $\Delta S^\ddagger = -169.27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 95.82 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta G^\ddagger = 225.40 \text{ kJ mol}^{-1}$; $R^2 = 0.9648$ ($s_r^2 = 21.052$).

CONCLUSIONS

1. Chitin has been prepared by using shrimp shells from Black Sea as starting materials, and applying an appropriate treatment by extraction with diluted HCl and NaOH.

2. Non-isothermal kinetic study of the thermal degradation of chitin in air atmosphere has been conducted. The kinetic analysis is performed, considering the thermal degradation as one- or two stage processes.

3. Optimal kinetic models and the corresponding parameters for each of the iso-conversion sections as well as for the two stages of thermal degradation are developed.

4. For the first stage of the process of thermal degradation, F_n is considered to be the most appropriate kinetic model, whereas, for the second stage, the A_n -model seems to be the best choice.

REFERENCES

- 1 Venugopal, V. and F. Shahidi. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 35 (1995) p. 431.
- 2 Roberts, G. A. F., Chitin Chemistry (1st ed.), Macmillan, London, 1992.
- 3 Pillai, C., W. Paul and S.P.Sharma. *Prog Polym Sci.*, **34** (2009) p. 641.
- 4 Tokura, S. and H. Tamura. *Biology*, **2** (2007) p. 449.
- 5 Prashanth, K. and R. N. Tharanathan. *Trends Food Sci Technol.*, **18** (2007) p.117.
- 6 Rinaudo, M. *Prog Polym Sci.*, **31** (2006) p.603.
- 7 Shahidi, F. and R. Abuzaytoun. *Adv Food Nutr. Res.*, **49** (2005) p.93.
- 8 Benguella, B. and H. Benaissa. *Water Res.*, **36** (2002) p. 2463.
- 9 Ravi Kumar, M. N. V. *React Funct Polym.*, **46** (2000) p. 1.
- 10 Goycoolea, F. M., W. Argiuelles, C. Peniche and I. Higuera-Ciapara. *Dev. Food Sci.*, **41** (2000) p.265.
- 11 Stawski, D., S. Rabiej, L. Herczynski and Z. Draczynski. *J. Thermal Anal. Calorim.*, **93** (2008) p. 489.

- 12 Akkaya, G. I., Uzun and F. Guzel. *Dyes Pigment*, **73** (2007) p.168.
- 13 Stolarek, P and S. Ledakowicz. *Thermochim. Acta*, **433** (2005) p.200.
- 14 Dursun, A. Y. and C.S.Kalayci. *J. Hazard. Mater.*, **B 123** (2005) p.151.
- 15 Wanjun, T., W. Cunx and C. Donghua. *Polymer Degrad Stabil.*, **87** (2005) p.389.
- 16 Sag, Y. and Y. Aktay. *Process Biochem.*, **36** (2000) p.157.
- 17 Georgieva, V., D. Zvezdova and L. Vlaev. *J Therm Anal Calorim.*, (2012) (on Line).
- 18 Georgieva, V., D. Zvezdova and L. Vlaev, Annual of Scientific Conference, Russe'11, **50**, 9.1 (2011) p.13.
- 19 Zvezdova, D., S. Stoeva. *Annual Assen Zlatarov University, Burgas, Bulgaria*, 39 (2010) p.34.
- 20 Popov, A., B. Bogdanov, I. Petrova, K. Gyrova, N. Nedelchev and V. Velev. *J. Thermal Anal. Calorim.*, (2012) p.1 (on Line).
- 21 Vlaev, L., N. Nedelchev, K. Gyurova, M. Zagorcheva. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **81** (2008) p. 253.
- 22 Šesták, J. and G. Berggren. *Thermochim. Acta*, **3** (1971) p.1-6.
- 23 Vyazovkin, S, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Perez-Maqueda, C. Popescu and N. Sbirrazzuoli. *Thermochim. Acta*, **520** (2011) p. 1.
- 24 Kissinger, H. E. *J Anal Chem.*, **29** (1957) p.1702.
- 25 Juan, H., J. Wang, S. Wu, B. Wang and Z. Wang. *Carbon*, **48** (2010) p.352.

Представена за печат на 10.10.2012 г.

ИЗСЛЕДВАНЕ АДСОРБЦИОННИТЕ СВОЙСТВА НА НЯКОИ
СТИРЕНДИВИНИЛБЕНЗЕН И АКРИЛАТНИ СИНТЕТИЧНИ ПОЛИМЕРНИ СМОЛИ
ПРИ ОБЕЗЦВЕТЯВАНЕ НА ВОДНИ РАЗТВОРИ

Диляна Звездова

INVESTIGATION ON ADSORPTION PROPERTIES OF SOME STYRENE-
DIVINYLBENZENE AND ACRYLIC SYNTHETIC POLYMER RESINS FOR WATER
DECOLORISATION

Dilyana Zvezdova

E-mail: dzvezdova@yahoo.com

ABSTRACT

The adsorption of water soluble dye Congo Red onto synthetic polystyrene-matrix and acrylic ester matrix has been investigated. The effect of the total porosity, specific surface area and pore size distribution of resins is ascribed to the different mechanophysical porous and chemical structures. Adsorption characteristics and mechanism of styrene resins and acrylic ester resins are compared. The adsorption properties of polyreticular strong base ion-exchange resins exhibit the most excellent behavior toward dye recovering from water solutions.

Key words: dye removing; Congo Red; adsorption; adsorbent porosity; ion-exchange resins

ВЪВЕДЕНИЕ

Известен факт е, че водоразтворимите кисели и реактивни багрила са навлезли широко при оцветяването на продуктите в текстилната и хартиената промишленост. Така например около 50 % от багрилните компоненти [1] при хартиените производства обикновено се извеждат с отпадните води, което практически се откроява като един твърде сериозен екологичен проблем след изпускането им в природен водоем [2]. Освен негативното визуално влияние, което те създават за хората поради оцветеността на природните води, наличието на багрила понижава достъпа на светлина във водните слоеве, а това подтииска процесите в биосистемите на водните ресурси [3]. В допълнение следва да отбележим, че голяма част от багрилата имат силна токсичност, която се пренася често и в отглежданите културни растения поради просмукване на оцветени води в почвата [4]. Този тип багрила не са лесно отстраняеми чрез конвенционалните биологични пречиствателни методи от отпадните водни потоци поради отсъствието на склонност за лесно биоразграждане. Не особено успешни са и физикохимичните коагулационни методи [5]. Напоследък изследванията показ-

ват, че адсорбционните технико-технологични решения имат сериозен конкурентен позитив. Освен добрите качествени показатели на пречистените водни потоци, има и ресурсен елемент за реизползваемост както на багрилата, така и за многократното използване на адсорбента [6]. Най-широко приложение в практиката са намерили адсорбенти на база: активен въглен; целулоза; бентонити; силикатни материали и др. В последно време сериозна приложимост започват да намират и синтетични полимерни [7], и биополимерни продукти. Значително внимание се отделя и на полимерни смоли, базирани на стирендивинилбензен и акрилатен синтез. Съвременните изследователски виждания показват, че при извличането на различни химически примеси от вода чрез адсорбция, доминира необходимостта от хидрофобни взаимодействия между адсорбента и адсорбтива [10]. Съществено значение има и механофизичната структура на адсорбентите (порьозност, специфична повърхност, разпределение на порите по размер, среден размер на доминиращи пори и др.) Когато примесите във водата са лесно водоразтворими или в нея има други полярни неводни разтворители, адсорбционният капацитет на стирендивинилбензен полимерните

смоли рязко се понижава. Много изследователи търсят методи за отстраняване на органични замърсители от вода [11,12] и изследват факторите, влияещи на адсорбционните отнасяния на сорбента. Например, намерили са приложение съполимери, съдържащи естерни групи и/или други адсорбционни свързвания чрез водородни връзки с макромолекулите на багрилата [13, 14].

Целта на настоящата разработка е да се изследва адсорбционното поведение и механизма за отстраняване на разтворено във вода багрило Congo Red чрез различни структурни разновидности синтетични полимерни смоли както с йоногенни, така и без йоногенни групи. Поради недостатъчната налична информация от литературата в това направление, е необходимо допълнителното изясняване влиянието на механофизичната и химична структурна специфика на използваните при обезцветяване на отпадни води синтетични полимерни адсорбенти. Това ще има своя позитивен научен и технологичен принос. До настоящия момент са обособени два принципно различни по своята механо-физична структура такива материали: гелни (с напълно изчезваща при определени условия псевдопорозност, и полиретикуларни, с измерима запазваща се порьозност [15]. Съществуването на тези различаващи се по своята природа и отнасяния порьозни структури обуславя в последните 50 години повишената активност на учените относно създаване на нови или прилагането на известни методи за изследване и изучаване на тези структури и техните технологични свойства и отнасяния.

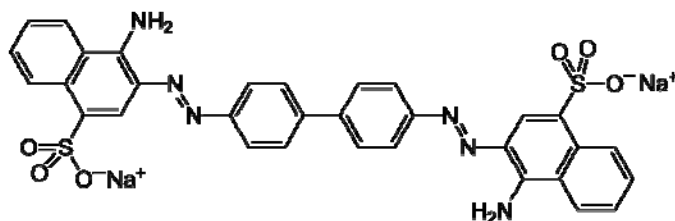
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В настоящата разработка са избрани и изследвани проби от полиретикуларния структурен тип. Изследвана е ролята на спецификата на тяхната физическа порьозност, която има определена значимост при пречистването

на оцветени води, а именно: Amberlite XAD-2; Wofatit Y29; Dowex 11; Dowex MWA-1; Wofatit KS-10; Wofatit CA-20; Wofatit SZ-30; Wofatit AD-41 и Duolite A101-D. Основание за този избор е обстоятелството, че размерът на органичните багрилни молекули и йоните им в дисоциирано състояние е относително голям.

За изясняване на сорбционните свойства на посочените по-горе обекти, с тях са извършени адсорбционни експерименти в статични условия ("batch adsorption") чрез клатчна апаратура модел G 25 при различни параметри като: обем на оцветения воден разтвор $V = 100 \text{ cm}^3$; концентрация $C = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, време за контакт ($\tau = 120 \text{ h}$), доза на адсорбент $(d = 0.5 \text{ g})$, температура ($t = 278 \text{ K}$), $pH = 7.5$; интензивност на разбъркване (800 об/мин.) и др. Изследваните, оцветени моделни водни разтвори, са от багрилото Congo Red (Фиг. 1).

Получените резултати са представени в Таблица 1. От резултатите се вижда, че активният въглен проявява най-добри адсорбционни отнасяния при обезцветяване на водни разтвори от Congo Red, следван от синтетичните полимерни йонообменни смоли Wofatit AD-41, Duolite A101-D, Wofatit CA-20, Wofatit SZ-30. Изясняването на това обстоятелство и създаването на предполагаем механизъм за адсорбционното поведение на тези различни по своята йонообменна същност смоли (слабоосновен; силноосновен; слабокисел; силнокисел), изисква изследователски търсения относно други характеристики на изследваните обекти. Като такива са избрани механо-физичната структура на изследваните адсорбционни среди чрез методите: БЕТ, живачна порьозиметрия, електронна микроскопия и др. Приложението на тези методи за изучаване на полимерните йонообменни смоли и сорбенти обаче се оказва твърде специфичен проблем, а именно:



Фиг. 1. Структура на багрилото Congo Red

Таблица 1. Резултати относно обезцветяване на водни разтвори от Congo Red с концентрация $C = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ чрез синтетични полимерни йонообменни смоли и адсорбенти при статични условия.

Наименование	Вид адсорбент	Полимерен тип	Конц.след 120 часа контакт, mg dm^{-3}	Степен на обезцветяване, %
Wofatit KS-10	Силно кисел катионит	Styrene- DVB	96.74	3.3
Dowex 11	Силноосновен анионит	Styrene- DVB	39.02	61.0
Активен въглен	AP-4-60	-	0.02	99.8
Dowex MWA-1	Слабоосновен анионит	Styrene- DVB	71.43	28.6
Wofatit Y-29	Без йоногенни групи	Styrene- DVB	95.69	4.3
Amberlite XAD-2	Без йоногенни групи	Styrene- DVB	92.3	7.7
Wofatit CA-20	Слабокисел катионит	Acrylic ester	20.77	79.2
Wofatit AD-41	Слабоосновен анионит	Styrene- DVB	9.81	90.2
Duolite A101-D	Силноосновен анионит	Styrene- DVB	14.94	85.1
Wofatit SZ-30	Силноосновен анионит	Styrene- DVB	22.17	77.8

- посочените методи за оценка на порьозна структура изискват сухи обекти;
 - полимерните йонообменни и сорбционни материали в една или друга степен чувствително променят своята порьозна структура при промени на средата и условията, с които са в контакт (вид, полярност, осмотично налягане, йонна сила и др.) [16-18].

Още по-силно се откроява това противоречие от обстоятелството, че нормалното работно състояние на полимерните йонообменни смоли и сорбенти е набъбналото състояние. При това величината на техните структурно-порьозни характеристики е различна за различните условия на набъбване, а още по-различна от тази в сухо състояние. Едно твърде рационално елиминиране на несъвместимостта между изискванията на прилаганите методи и спецификата на порьозната структура на тази категория обекти, се реализира с предложената за първи път от Kup и Kunin [18] препаративна техника, преди изследването по съответния метод. Те изхождат от факта, че при изсушаване полимерният скелет се свива и размерът на порите в него се променя. Авторите предлагат методика за предварителна обработка на полимерните йонити и сорбенти, така че хидратиращата полимер-

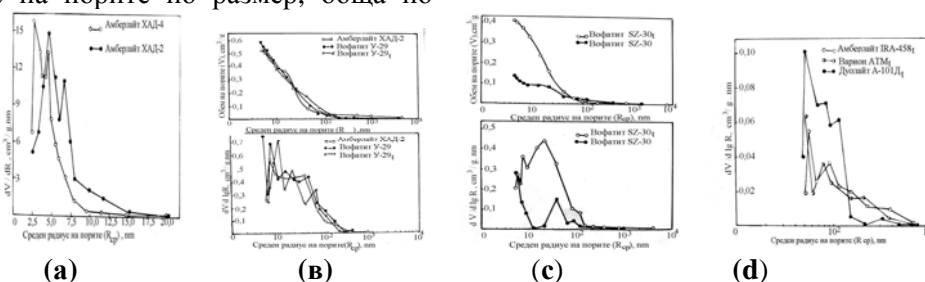
ната матрица влага да се извлича индиректно чрез някакъв органичен разтворител. Прилагането на тази специална методика за подготовка позволява размерът на порите най-вече в т.нар. истинска порьозност да остане сравнително непроменен. След изсушаването на полимерния скелет има открит достъп до реалната им вътрешна повърхност. Това състояние Kup и Kunin [18] постигат, като обработват неколкостранно полимерния йонит или сорбент предварително с метанол при нагряване с обратен хладник, след което го изсушават под вакуум за определено време. Допразвивайки тази методика, Martinola и Siegers [19] достигат до извода, че метанолът не е най-подходящият за целта органичен разтворител и предлагат за тази цел да бъде използван изопропанол.

В настоящата разработка изследваните обекти са предварително подготвени по метода на Martinola и Siegers [19]. След това техните структурни характеристики са изучавани чрез отбелязаните по-горе методи: БЕТ, живачна порьозиметрия, електронна микроскопия. Измерванията са извършени съответно: с живачен порьозиметър "Carlo Erba-1500" с обхват на наляганя от $0 \div 150 \text{ MPa}$; с апарат за нискотемпературна адсорбция на азот (по

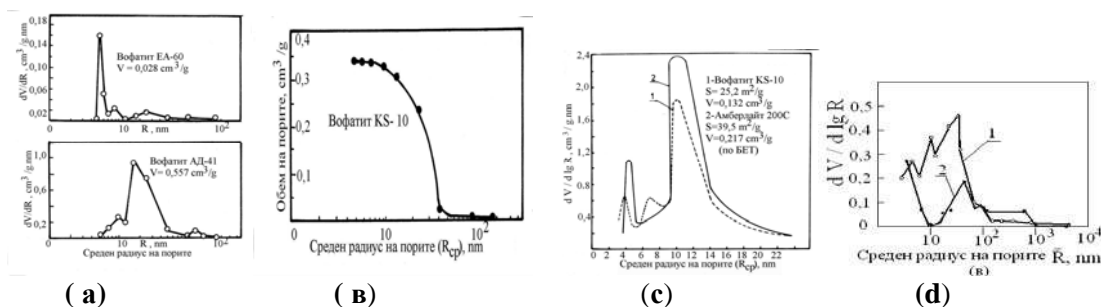
БЕТ) и с електронен микроскоп „Opton“. Резултатите са показани в Таблица 2, както и на фигури 2÷5. Незавършеният ход на интегралните разпределителни криви и големите разлики между специфичните повърхности на образците, изчислени по БЕТ и по живачната порьозиметрия, са косвено доказателство за наличие в образците на пори с размери, по-малки от обхвата на живачния порьозиметър (5÷7500 nm). За изясняване на това, на някои от образците са построени диференциалните разпределителни криви на порите по размер, по десорбционния клон на изотермата на БЕТ. Тук трябва да отбележим, че структурно-порьозиметричните измервания са направени не толкова за да се идентифицират двата принципно различни типа структури: моноретикларната (гелна) и полиретикларната (порьозна) [15], а за да се получи информация относно повърхностните им и порьозни характеристики (специфична повърхност, разпределение на порите по размер, обща по-

ръзност, среден размер на преобладаващите пори и др.). Целта е прогнозиране на техните технологични свойства и отнасяния в един или друг технологичен процес и конкретно за обезцветяване на водата в зависимост от тези характеристики. Изчисленията на разпределителните криви са направени по модифицирания метод на Piers, Orr и Dalla Valle [20, 21].

Представените на фигури 2÷5 резултати дават възможност за проследяване на структурно-порьозните характеристики на изследваните при обезцветяването адсорбционни среди. Предложена е оценка за разпределение на порите по размер в достатъчно широк спектър (2÷7500 nm). Електронно-микроскопските фотографии подсилват сравнителната структурно порьозиметрична информация за описанието на предполагаемия адсорбционен механизъм при отстраняването на багрилото.



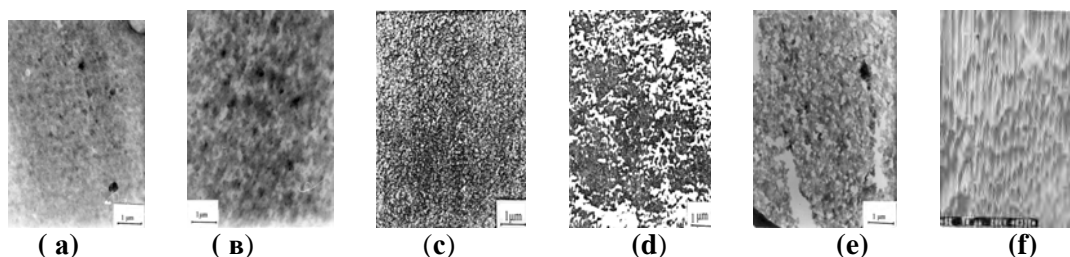
Фиг. 2. Интегрални и диференциални криви на порите по размер за: (а) Amberlite XAD-4 и XAD-2; (в) Amberlite XAD-2 и Wofatit Y-29 ;(с) Wofatit SZ-30; (д) Duolite A101-D.



Фиг. 3. Интегрални и диференциални криви на порите по размер за: (а) Wofatit AD-41; (в) Wofatit KS-10 (интегрална); (с) Wofatit KS-10 (диференцеална); (д) активен въглен.

От Таблица 1 се вижда, че най-добро поведение, както отбелязахме по-горе, проявява активният въглен. Той има най-добри адсорбционни свойства, следван от синтетичните полимерни йонообменни смоли Wofatit AD-41, Duolite A101-D, Wofatit CA-20, Wofatit SZ-30. От Таблица 2 и фигури 2÷5 се вижда, че

средният радиус на преобладаващите по размер пори за образци Amberlite XAD-4 и XAD-2 е около 3-6 nm, а за активния въглен е 4-10 nm. Въпреки относително близките стойности за размера на преобладаващи пори, синтетичните полимерни сорбенти показват много по-малка сорбционна способност. На



Фиг. 4. Електронно-микроскопски фотографии на: (а) Amberlite XAD-2; (в) Wofatit CA-20; (с) Duolite A101-D; (д) Wofatit SZ-30; (е) Wofatit AD-41; (ф) активен въглен.



Фиг. 5. Сканиращи електронно-микроскопски фотографии на Wofatit SZ-30: (а) цяла гранула; (в) лом от гранулата.

Таблица 2. Структурно-порьозни характеристики на изследваните синтетични полимерни йонити и сорбенти след предварителна обработка по метода на Martinola и Siegers.

Наименование	*Обща порьозност, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	*Спец.повърх. $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	**Спец. повърх. $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Среден радиус на преobl. пори, nm
Wofatit KS-10	0.338	24.7	25.2	10-20
Активен въглен	270.7	209.3	892.9	4-10
Wofatit Y- 29	0.577	58.5	390.4	9-10
Amberlite XAD-2	0.547	63.9	302.4	5-6
Amberlite XAD-4	0.813	40.1	657.0	3-5
Wofatit CA -20	0.495	51.3	179.3	9-10
Wofatit AD-41	0.384	64.7	25.2	10-20
Duolite A101-D	0.080	9.3	2.9	6
Wofatit SZ-30	0.408	51.5	67.4	13-15

*Стойностите се отнасят за изучавани обекти с живачния порьозиметър в порьозен спектър (5÷7500 nm);
 ** по БЕТв порьозен спектър (2÷24 nm)

Фигура 4(f) е показана регулярна подреденост на порьозната структура за активния въглен, с отворени канални пори, докато за останалите полимерни образци дори с близка по стойност обща порьозност, тя е с много хаотично разположение на порите. Голяма част от тях

са затворени (без достъп за адсорбтива). Аналогична хаотична порьозна структура притежават и синтетичните полимерни йонити, които показаха относително добро адсорбционно поведение (Wofatit AD-41, Duolite A101-D, Wofatit CA-20, Wofatit SZ-30). Това тяхно

свойство може да се обясни с факта, че те имат вградени в полимерната матрица йоногенни групи. Вероятно при тях доминираща роля имат процесите на хемосорбция.

ИЗВОДИ

При адсорбционните експерименти за извличане на багрилото Congo Red от водни разтвори е установено, че наложеният в конвенционалната технологична практика адсорбент активен въглен притежава най-висок капацитет, базиран предимно на физическа адсорбция. Някои от синтетичните полимерни сорбенти (Wofatit AD-41, Duolite A101-D), също проявяват относително позитивно адсорбционно поведение, което вероятно се дължи на частична физическа адсорбция. Паралелно се осъществява и хемосорбционно задържане в йоногенните групи на тези анионити, стимулирано от доброто дифузионно преминаване на багрилото през полиретикуларната истинска поръзност на полимерния им скелет. Следващите изследователски търсения трябва да се насочат към изучаване и осъществяване на регенеративните им способности с оглед тяхната многократна реизползваемост.

ЛИТЕРАТУРА

1. Morais, L.C., O. M. Freitas and E. P. Goncalves. *Water Res.*, **34**, (1999), p. 988.
2. Panswad, T. and W. Luangdilok. *Water Res.*, **34**, (2000), p. 4177.
3. AL-Degs, Y., M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen and M.N. Ahmad. *Water Res.*, **34**, (2000), p. 927.
4. Khattri, S. D. and M. K. Singh. *Adsorpt. Sci. Technol.*, **17**, (1999), p. 269.
5. Juang, R. S., R. L. Technol and F.C. Wu. *J. Environ. Sci. Health*, **31**, (1996), p. 325.
6. Suzuki, M. *Water Sci. Technol.*, **35**, (1997), p.29.
7. Li, A.M., Q. X. Zhang, G. C. Zhang and J. L. Chen. *Chemosphere*, **47**, (2002), p. 981.
8. Yu, Y., Y. Y. Zhang and Z. H. Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, **242**, (2001), p.288.
9. Yu, Y., Y. Y. Zhuang, Z. H. Wang and M. Q. Qiu. *Chemosphere*, **54**, (2004), p.425.
10. Veverka, P. and K. Jerabek. *React. Funct. Polym.*, **41**, (1999), p.21.
11. Pan, B. C., Q. X. Zhang and F. W. Meng. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, (2005), p. 3308.
12. Li, A. M., Q. X. Zhang and H. S. Wu. *Adsorp. Sci. Technol.*, **22**, (2004), p. 807.
13. Mardis, K. L. and R. J. Brune. *J. Phys. Chem.* **B 104**, (2000), p. 4735.
14. Mardis, K. L. and A. J. Glemza. *J. Phys. Chem.*, **B 103**, (1999), p. 9879.
15. Dobrevski, Iv. and A. Zvezdov. Terminology and Classification of ion-exchange resins and polymeric sorbents, *Proced. of 23th Int. Microsymp. "Selective Polymeric Sorbents, Prague, (1982), p. M 18-1.*
16. Линсен, Б. Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, (1973), изд. Мир, Москва, Русия.
17. Kun K.A. *J. Pol. Sci.*, **A3**, (1965), p. 1833.
18. Kun A. and Kunin R. *J. Polym. Sci.* , **A-1**, (1968), p. 2689.
19. Martinola F. und Siegers G. VGB Kraftverktechnik Jahrgang, Germany, **1**, (1975), p. 40, p.55.
20. Piers C. *J. Phys. Chem.*, **57**, (1953), p.149.
21. Orr C. and J. M. Dalla Valle. *Fine Particles Measurement*, (1959), p. 173.

Постъпила за печат на: 16.10.2012 г.

СТРУКТУРА И СТРУКТУРНИ ПРЕВРЪЩАНИЯ НА ПОЛИЕТИЛЕНОКСИД-NaSCN КОМПЛЕКСИ

Х. Узов, Б. Богданов, С. Узова, А. Попов, В. Велев, Т. Ангелов

STRUCTURE AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POLYETHYLENE OXIDE- NaSCN COMPLEXES

C. Uzov, B. Bogdanov, S. Uzova*, A. Popov, V. Velev**, T. Angelov***

*PGT “Prof. As. Zlatarov”, 8000 Burgas, Bulgaria

**K.Preslavski University, 9712 Shumen, Bulgaria

***Lukoil Neftohim Burgas, Burgas, Bulgaria

E-mail: hristo_uzov@abv.bg

ABSTRACT

The results obtained by X-ray and light microscopy it was confirmed that high molecular weight PEO ($M_v=3.5 \times 10^6$) and NaSCN form two types of crystalline complexes. Monoclinic form I is obtained by casting a PEO-NaSCN methanol solution with different composition (PEO : NaSCN between 0.1 : 1 and 150 : 1 mol.fr.) at a room or lower temperature. By melt recrystallization from a molten state (210°C) by cooling crystalline form II of the complex was obtained.

In the present study it is established that the crystalline form II of the PEO-NaSCN complex may be obtained also by casting a PEO-NaSCN methanol solution at a little higher temperature (25-45°C) than room temperature or under vacuum at 20°C.

It is proved that under certain conditions' crystallization from the molten state results in PEO-NaSCN systems containing both crystalline forms I and II. The higher melting temperature form I of the PEO-NaSCN complex is stable in a narrow temperature interval just above melting and can recrystallize in the same crystalline modification on cooling from the molten state ($T_m=190^\circ\text{C}$).

The lower melting temperature form II of the PEO-NaSCN complex is obtained on cooling after complete melting of the complex. This crystalline modification is also stable at a room temperature and melts reversibly at about 182°C i.e. at a slightly low temperature than the T_m of form I.

It is suggested that the lower T_m of the crystalline form II may be due to a weaker interaction between the Na^+ cation of the NaSCN and ether OE units of PEO. This supposition is confirmed by the results from IR spectroscopic study of these systems.

The phase diagrams of the PEO-NaSCN systems containing form I and II were studied by DSC.

The phase separation over T_m of the PEO-NaSCN complex and a heterophase structure of the melt has been established by light microscopy.

Key words: poly(ethylene oxide), NaSCN, complexes, structure, structural transformations .

INTRODUCTION

Polyethylene oxide (PEO) is known to form ionic complexes with salts of alkali metals resulting from the electrostatic interaction between the metal cation and ether oxygen atom in the ethylene oxide (EO) units of PEO [1-14]. These systems have a good electrical conductivity and they are used as solid electrolytes [1, 2].

The PEO-NaSCN system was found to exhibit polymorphism. There exist at least three crystal modifications designated as forms I, II and III. Form I is explained with the Hibma [11] and Chatani [12] cell. Form I was obtained by casting PEO/NaSCN methanol or aqueous solutions, or chloroform dispersion. It is known that

the form II was obtained when the samples with form I were melted once and then cooled under crystallization temperature. Form III exists only under high tension [12].

We started and have been carrying out systematic studies of the structure and structural transformation on heating and cooling, as well as of some properties of ion conducting systems of PEO and salts of alkali metals in a wide range of composition [5-8].

This paper deals with the crystal structures and structural transformations at heating of PEO-NaSCN binary systems.

EXPERIMENTAL

Ultrahigh - molecular weight PEO "Badi-mol"(Bulgaria) with viscosity molecular weight $M_v = 3.2 \times 10^6$ and pure-for-analysis NaSCN products of "Reachim" Russia were used. PEO - NaSCN systems were obtained by casting PEO / NaSCN 1 wt. % methanol solution by solvent evaporation from 5 to 45°C or under vacuum at 20°C. The molar ratio between PEO and NaSCN was changed from 0.1:1 to 150:1.

The x-ray investigations (WAXD) were performed by a X-ray apparatus URD-6, Germany and DRON-3, Russia with Ni filtered $CuK\alpha$ radiation.

The calorimetric investigations were carried out by differential scanning calorimeter DSC 111, Setaram, France, at a heating and cooling rate of 5°C/min. The light microscopic investigations were carried out using "Amplival pol" polarizing microscope Carl Zeiss, Jena, Germany fitted with a hot stage.

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray and DSC analysis data indicate that the most probable stoichiometric composition of PEO-NaSCN complex is 3.5 moles of EO units per 1 mole NaSCN [8].

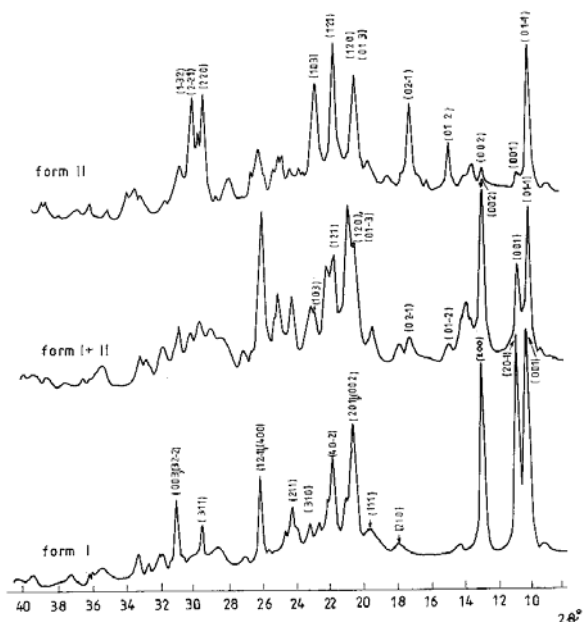


Fig. 1. WAXD of PEO-NaSCN complex (3:1 mol fr.) obtained by casting PEO/NaSCN methanol solution at 18°C (curve 1, $\alpha(-)$ spherulites), and at 40°C (curve 2, $\alpha(+)$ spherulites), or after cooling from melt (curve 3).

The results obtained by X-ray analysis and light microscopy it was confirmed that high mo-

lecular weight PEO and NaSCN form two types of crystalline complexes. Monoclinic form I (Fig. 1, curve 1) is obtained at solid phase formation in a liquid PEO/NaSCN system by casting a PEO-NaSCN methanol solution and from chloroform-acetone dispersion below 20°C.

By melt recrystallization of the PEO/NaSCN system on cooling from 210°C or higher temperature crystalline form II of the complex was obtained (Fig. 1, curve 3).

The crystal data of form I determined by Chatani [12] are: monoclinic P2₁/a, $a = 16.83 \text{ \AA}$, $b = 7.19 \text{ \AA}$ (chain axis), $c = 10.64 \text{ \AA}$, $\beta = 125.5^\circ$, $N = 12$ EO units and 4 NaSCN ions (molar ratio = 3:1), $V = 1048.192 \text{ \AA}^3$; calculated density = 1.35 g/cm³, observed density = 1.30 g/cm³.

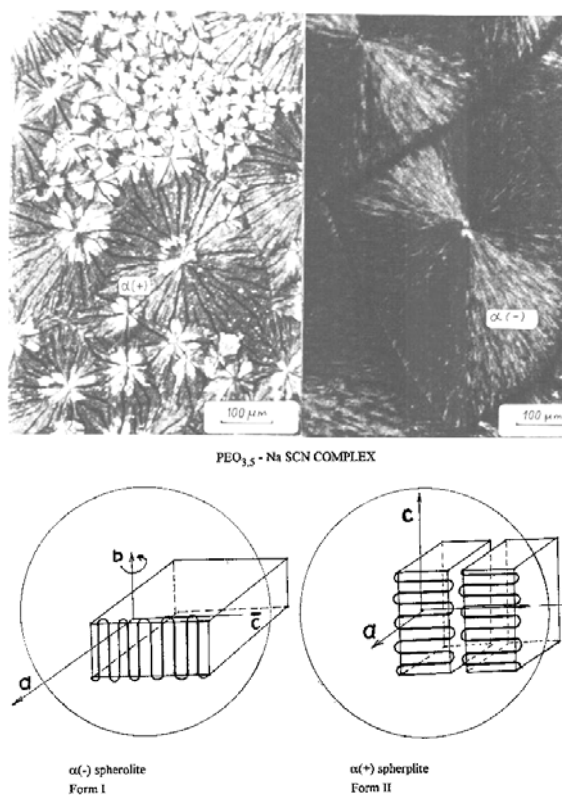


Fig. 2. (a) Light-microscopy photos at 20°C of the PEO-NaSCN complex (3:1 mol fr.) obtained by casting PEO/NaSCN methanol solution at 5°C (photo 1, $\alpha(-)$ spherulites, (form I, and at 34°C in vacuum (photo 2, $\alpha(+)$ spherulites, (form II); (b) Scheme of the structure of a crystalline folded chain lamella in $\alpha(-)$ spherulites, form I, and $\alpha(+)$ spherulites, form II of PEO-NaSCN complexes.

The complex obtained by casting PEO/NaSCN solution at temperature below 20°C have the same structure as form I.

On WAXD of PEO-NaSCN complex obtained by melt recrystallization from the com-

pletely molten state (above 200°C) strong diffraction peaks of form II are observed at 15.0, 17.2, 22.9, 23.8, 29.8 and 30.4 2θ . They are different from the diffraction peaks of form I (Fig. 1, curve 3). The triclinic P-1 crystal structure model of form II was obtained $\alpha = 93.57^\circ$, $\beta = 89.69^\circ$, $\gamma = 89.08^\circ$, $V = 1059.087 \text{ \AA}^3$.

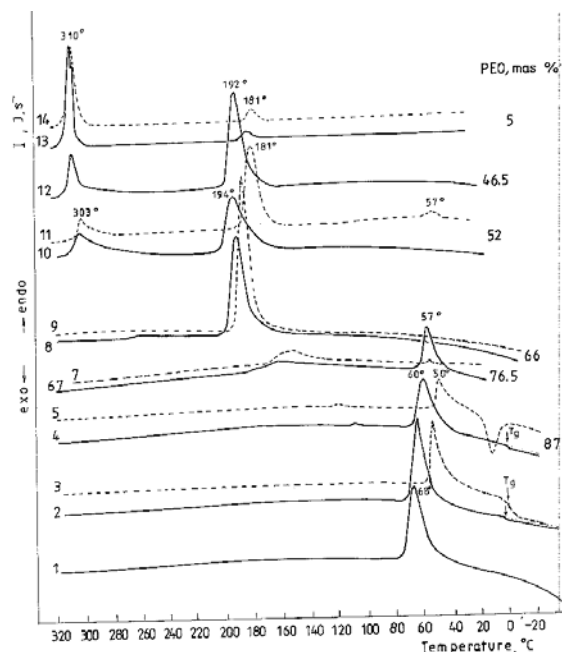


Fig. 3. DSC curves on heating PEO-NaSCN systems obtained by casting PEO/NaSCN methanol solution (curves 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13) or by melt re-crystallization (curves 3, 5, 9, 11, 14).

In the present study for the first time it is established that the triclinic crystalline form II of the PEO-NaSCN complex may be obtained also by casting a PEO/NaSCN methanol solution at a little more higher temperature (25-45°C) or under vacuum at 20°C e.g. at rapid evaporation of the solvent (Fig. 1, curve 2). So far, this crystalline modification of PEO-NaSCN complex has been obtained only when the system crystallizes on cooling from a molten state.

The results of the microscopy studies of the PEO-NaSCN complexes are illustrated with the photos in Fig. 2(a). $\alpha(-)$ spherulites (photo 1) are formed by casting PEO/NaSCN methanol solution at 5°C, and $\alpha(+)$ spherulites are formed by casting the solution at 34°C (photo 2). On the Fig. 2(b) are presented scheme of the structure of a crystalline folded chain lamella in the two types spherulites in form I and II of the PEO-NaSCN complexes. The phase separation over T_m of PEO-NaSCN complex and a heterophase

structure over melting temperature has been established by light microscopy.

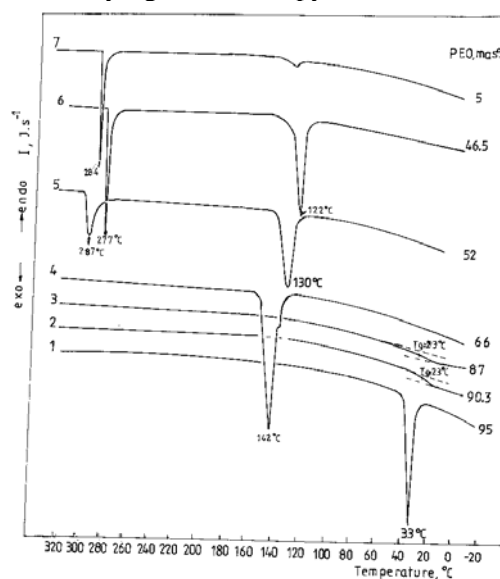


Fig. 4. DSC curves on cooling PEO-NaSCN systems after complete melting.

The characteristic DSC curves on heating PEO/NaSCN systems with different composition are presented in Fig. 3. Three endothermic peaks are observed on the DSC curves at temperature ranges 55-60°C and 300-310°C. The first endothermic peak corresponds to the melting of the eutectic phase of PEO-NaSCN complex and PEO, the second – to PEO-NaSCN complexes melting, and the third – to free NaSCN melting.

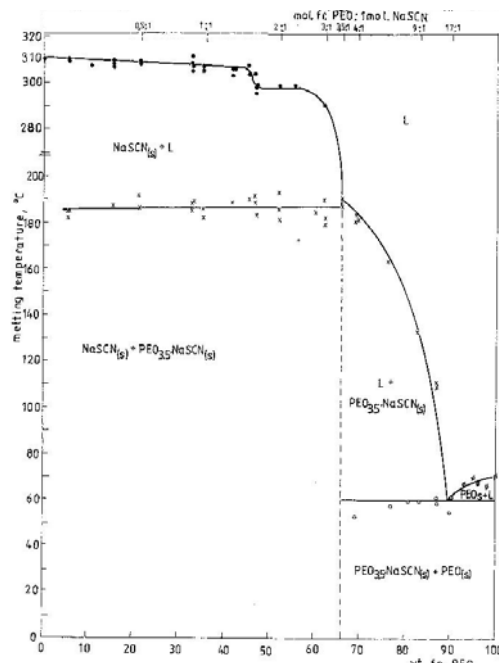


Fig. 5. Temperature-composition diagram of PEO-NaSCN systems depicting the position of the melting and dissolution endothermic peaks at 5°C/min upon first heating of the samples.

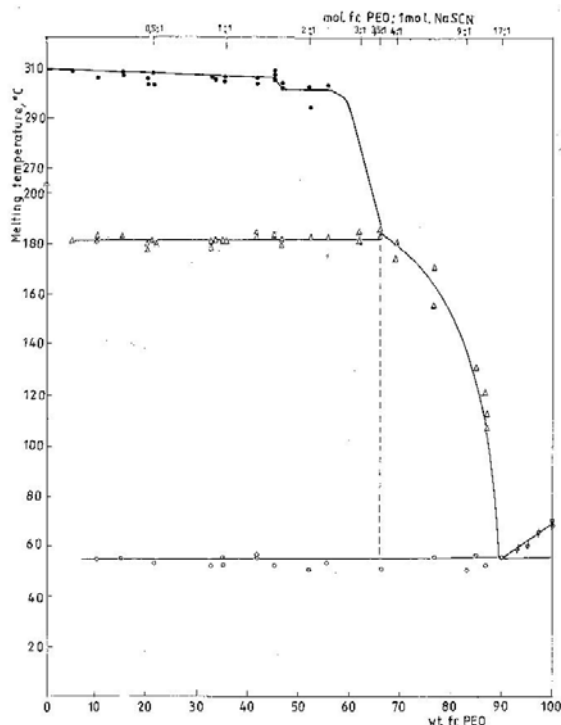


Fig. 6. Temperature-composition diagram of PEO-NaSCN systems depicting the position of the melting and dissolution endothermal peaks upon second heating of the samples after melt recrystallization of the mixtures (5°C/min).

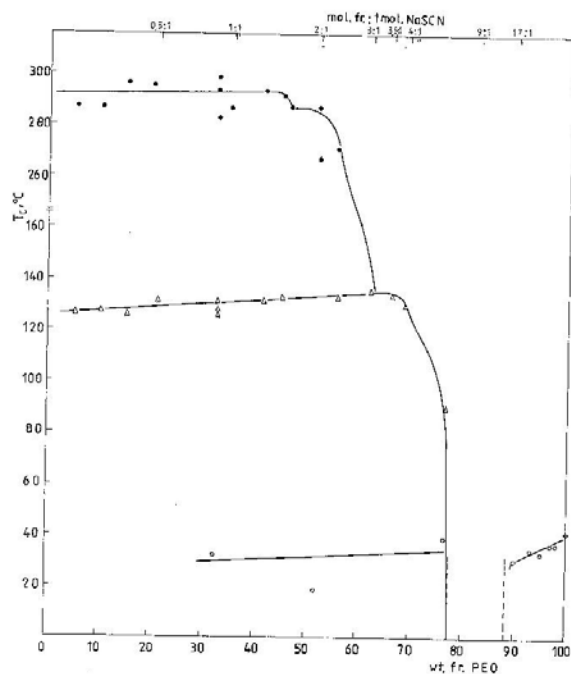


Fig. 7. Temperature-composition diagram of PEO-NaSCN systems depicting the position of the melt recrystallization and phase separation exothermal peaks at 5°C/min upon first cooling from 310 to -30°C of the samples after melting of the mixtures.

The phase diagrams of the PEO-NaSCN systems containing form I and II were studied by DSC. They are presented in Fig. 5-7.

It is established that PEO-NaSCN systems at composition from 77 to 90 mass% PEO (from 605 to 16.50 moles EO units per 1 mole NaSCN) cannot crystallize. They undercool at cooling with the rate 5°C/min below $T_g = 23^\circ\text{C}$ and crystallize on second heating and after that they melt (Fig.4, curves 2,3; Fig.3, curves 3,5).

When the composition of PEO : NaSCN systems is close to the composition of the complex (over 46 mass% PEO), an abrupt decrease in the melting(dissolution) temperature of a free NaSCN phase is observed. It is established that PEO/NaSCN systems with this composition contain PEO-NaSCN complex ($T_m = 185\text{-}190^\circ\text{C}$) and a solution of the NaSCN and the complex, with a lower melting temperature.

The lower melting temperature crystalline form II of the PEO-NaSCN complex is obtained on cooling after complete melting of the crystalline form I. This crystalline modification is also stable at a room temperature and melts reversibly at 182°C i.e. at a slightly low temperature than the T_m of form I (Fig. 6).

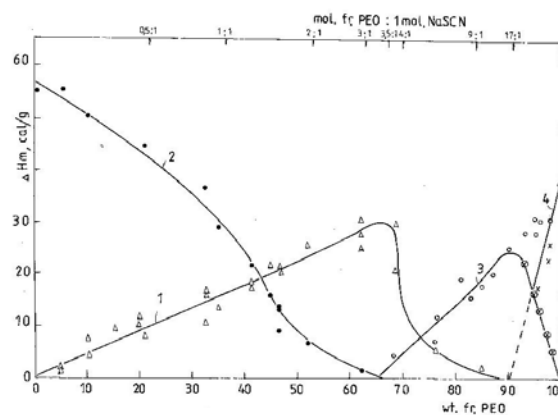


Fig. 8. Dependence of the enthalpy of melting of PEO-NaSCN complex (curve 1), free NaSCN (curve 2), the phase with eutectic composition (curve 3), and PEO (curve 4) on the composition of PEO/NaSCN systems. All data correspond to the first heating of the mixtures.

It is suggested that the lower T_m of the crystalline form II may be due to a weaker interaction between the Na⁺ cation and ether oxygen atom in the ethylene oxide units of PEO. This supposition is confirmed by the results from a IR spectroscopic study of these systems [7].

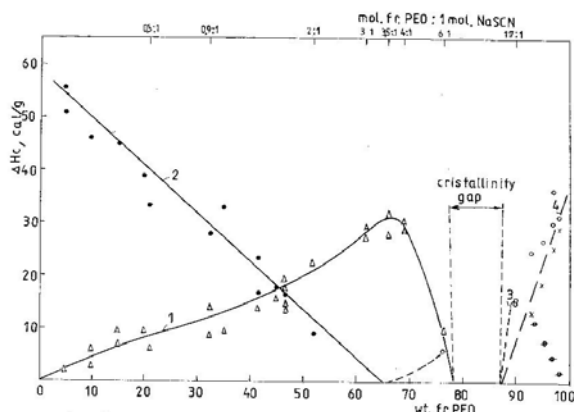


Fig. 9. Dependence of the enthalpy of crystallization of PEO-NaSCN complex (curve 1), free NaSCN (curve 2), the phase with eutectic composition (curve 3), and PEO (curve 4) on the composition of PEO/NaSCN systems. All data correspond to the first melt recrystallization on cooling the mixtures ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

The enthalpies of melting and crystallization of PEO/NaSCN systems were estimated in calorie per gram of sample separately for PEO-NaSCN complex free NaSCN, eutectic, and free PEO. The curves displaying the concentration dependence of enthalpies of melting (ΔH_m), and crystallization (ΔH_c) are plotted in Fig. 8 and 9.

CONCLUSION

The results obtained by investigations of the structure and structural transformation at heating of PEO-NaSCN systems are presented.

X-ray and DSC analysis data indicate that the most probable stoichiometric composition of the PEO-NaSCN complexes is 3.5 moles of EO units per mole NaSCN.

On the basis of the results obtained by X-ray phase analysis and light microscopy it was confirmed that the high molecular weight PEO and NaSCN form two types of crystalline complexes. Monoclinic form I is obtained by casting a PEO-NaSCN methanol solution and from chloroform-aceton dispersion below 20°C . By melt recrystallization of PEO/NaSCN systems on cooling from 210°C crystalline form II of the complex was obtained.

The triclinic P-1 crystal structure model of form II was obtained by trial and error method. It is established that the triclinic crystalline form II of the PEO-NaSCN complex may be obtained also by casting a PEO:NaSCN methanol solution

at a higher temperature ($25\text{-}50^{\circ}\text{C}$) or under vacuum at room temperature.

The phase diagrams of the PEO/NaSCN systems containing form I and II were studied by DSC. It is established that PEO/NaSCN systems at composition from 77 to 90 mass% PEO (from 605 to 16.50 moles EO units per 1 mole NaSCN) cannot crystallize. They undercool and crystallize on second heating.

Acknowledgement

The financial support of the Bulgarian Ministry of Education and Sciences (National Science Fund), contract DO-02-61/2008 and NIH-244, is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Fenton D. E., J. M. Parker and P. V. Wright, *Polymer*, **14** (1973), p. 589.
2. Wright P. V., *Brit. Polymer J.*, **7** (1975), p. 319.
3. Parker J. M., P. V. Wright and C. C. Lee, *Polymer*, **22** (1981) 1305.
4. Bekturov E. A., *Vest. Akad. Nauk. Kaz. SSR*, **7** (1976), p. 17.
5. Bogdanov B., M. Michailov and Chr. Uzov, *J. Polym. Mat.*, **8** (1991) p. 193.
6. Bogdanov B., Chr. Uzov and M. Michailov, *Acta Polymer.*, **43** (1992) p. 202.
7. Bogdanov B., Chr. Uzov, G. Gavrilova, IR-Spectroscopy of POE-alkali metal salts complexes, *Acta Polymer.*, **45** (1994), p. 381.
8. Uzov Chr., B. Bogdanov, A. Popov et al, WAXD and electroconductivity of binary mixtures of high molecular weight POE and NaSCN, *Angew. Makromol. Chem.*, in press.
9. Gjurova K., M. Michailov, B. Bogdanov and Chr. Uzov, *J. Thermal Anal.*, **36** (1990), p. 2441.
10. BG Pat. № 87358 (22.02.89).
11. Hibma T., *Solid State Ionics*, **9&10** (1983), p. 1101.
12. Chatani Y., Y. Fujii, T. Takayanagi and A. Honma, *Polymer*, **31** (1990), p. 2238.
13. Neyertz, Sylvie; Brown, David; Thomas, John O., *Electrochimica Acta*, vol. **40** issue 13-14 October (1995) p. 2063.
14. Triolo, A.; Visalli, G.; Triolo, R. *Solid State Ionics*, vol. **133** issue 1-2 August 1 (2000), p. 99.

Представена за печат на 08.10.2012 г.

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ЕЛЕКТРОПРОВОДИМОСТ НА
БИНЕРНИ СМЕСИ ОТ ВИСОКОМОЛЕКУЛЕН ПОЛИЕТИЛЕНОКСИД И NaSCN**

Х. Узов, Б. Богданов, С. Узова, А. Попов, В. Велев, Т. Ангелов

**WIDE-ANGLE X-RAY DIFFRACTION AND ELECTROCONDUCTIVITY OF BINARY
MIXTURES OF HIGH-MOLECULAR POLY(ETHYLENE OXIDE) AND NaSCN**

C. Uzov, B. Bogdanov, S. Uzova*, A. Popov, V. Velev**, T. Angelov***

*PGT “Prof. As. Zlatarov”, 8000 Burgas, Bulgaria

**K. Preslavski University, 9712 Shumen, Bulgaria

***Lukoil Neftohim Burgas, Burgas, Bulgaria

E-mail: hristo_uzov@abv.bg

ABSTRACT

Structural investigation of the phase states, phase transformation on heating and cooling, and electroconductivity of ion-conducting systems of high molecular PEO and NaSCN was carried out changing their composition in a wide range. It was proved that two different types of crystalline structures of the complex were formed by crystallization of the system from a solution after separating the solvent or from the molten state on cooling. It was proved for the first time that under certain conditions crystallization from the molten state results in systems of PEO and NaSCN containing both crystalline forms of the complex. X-ray data analyses indicate that the most probable stoichiometric composition of the complexes is between 3 and 4 moles of EO units and 1 mole of NaSCN.

A nonlinear and extreme concentration dependence of electroconductivity of the systems of PEO and NaSCN was found to exist, and it is shown that it is highest at a low concentration of NaSCN (ca.10 wt%) when the systems contains an eutectic phase of PEO and a complex between PEO and NaSCN.

Key words: poly(ethylene oxide), NaSCN, binary mixtures, WAXD, electroconductivity.

INTRODUCTION

The mixtures of poly(ethylene oxide) (PEO) and salts of alkaline metals are characterized by high electro conductivity, and they are used as solid electrolytes [1-3; 4-14]. At certain stoichiometric ratios between the components, some of the systems form crystalline complexes resulting from the electrostatic interaction between the metal cation and the ether oxygen atom in the ethylene oxide (EO) units of PEO. The melting temperature and the crystalline structure of these complexes differ from those of the initial components. For example, PEO and NaSCN form a crystalline complex whose melting temperature is about 190°C [3-4]. The concerning the composition (stoichiometry), structure and some properties of this system are rather scarce. In addition, there are certain discrepancies in the results obtained by different authors, who suggest different compositions of the ionic complex – from 3 to 4.5 moles of EO units per 1 mole of NaSCN [1-2; 4-6]. X-ray structural experimental data were obtained. On this basis it may be supposed that the complex between PEO and NaSCN

forms several crystalline structures depending on the experimental conditions which have not been studied thoroughly [1].

It was necessary to carry out further structural and analytical investigations aiming at finding the dependence between the composition, structure and properties of binary systems of this type.

We started and have been carried out systematic studies of the structure and structural transformation on heating and cooling, as well as of some properties of ion-conducting systems of PEO and salts of alkaline metals changing their composition in a wide range [7-9].

This research presents the results obtained by wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and electroconductivity of binary systems of PEO and NaSCN over a wide temperature interval.

EXPERIMENTAL

Ultrahighmolecular PEO “Badimol” made in Bulgaria and pure-for-analysis NaSCN made by “Chemapol-Praha” in Czech Republic were used. The average molecular weight of PEO which was determined viscosimetrically was $M_v =$

3,2.10⁶. The binary systems of PEO and NaSCN were prepared by mixing a 1% solution of PEO in methanol with a 10% solution of NaSCN in methanol (method 1), or by mixing a 1% solution of PEO in chloroform with a 10% solution of NaSCN in acetone (method 2). The precipitate obtained by method 2 was placed on a porous glass filter. The liquid mixtures obtained by methods 1 and 2 were poured and dried by evaporation on a glass plate at a room temperature, and then the solvent was thoroughly removed in vacuum at 50°C. The concentration of NaSCN in the mixtures was varied from 0,5 to 70 wt% which corresponds to mole ratios between EO units and NaSCN from 376:1 to 0.79:1.

X-ray analysis were made at room and higher temperatures on a "Dron-3" apparatus (Russia) and a "URD-6" apparatus (Germany) at Cu_{kα} emission of a nickel filter at an angle interval from 8 to 40°(2θ).

The electroconductivity of foils of these systems with a diameter 10 mm and thickness 0,5 mm was measured at frequency 800 Hz in the temperature interval 18–180°C.

RESULTS AND DISCUSSION

I. Wide-angle x-ray diffraction

X-ray analysis of binary systems of high molecular PEO and NaSCN was made. Their composition varied from 5 to 70wt% NaSCN which corresponds to mole ratios between PEO and NaSCN from 31:1 to 0,79:1. These systems were prepared by different methods:

1. From a methanol solution or chloroform-acetone dispersion and removal of the solvent by evaporation at 20°C or decantation
2. By cooling the systems which were obtained from solutions in the molten state (190-210°C) to a room temperature.

High molecular PEO is insoluble and NaSCN is partly soluble in methanol at a room temperature. Binary systems of PEO and NaSCN form homogeneous 2% solutions in methanol at 20°C. Separation of the solvent by evaporation at a high concentration of the solution leads to phase formation. A high-concentration PEO-NaSCN dispersion phase and low-concentration continuous phases are formed.

X-ray analysis data indicate that after complete separation of the solvent the systems contain a PEO-NaSCN crystalline complex by concentration of NaSCN from 5 to 95 wt%, and a crystalline PEO phase by concentration of NaSCN below 32 wt% or free NaSCN by con-

centration of NaSCN above 38 wt%. WAXD clearly shows the diffraction maxima of the crystalline phase (Fig. 1).

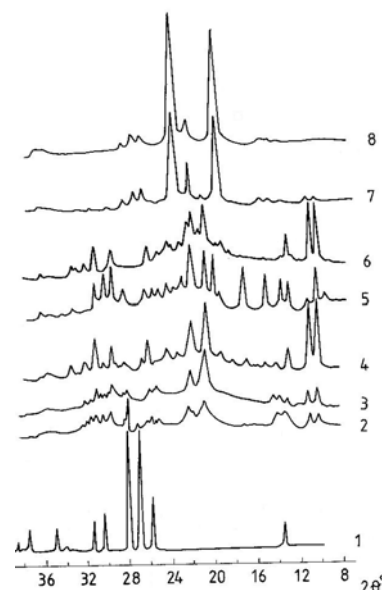


Fig. 1. WAXD of binary systems of PEO and NaSCN obtained by mixing their methanol solutions. Ratio between PEO and NaSCN, mole ratio: curve 1 – 0:1; curve 2 – 1,3:1; curve 3 – 1,6:1; curve 4 – 3:1; curve 5 – 3:1; curve 6 – 4:1; curve 7 – 35:1; curve 8 – 1:0 (obtained by crystallization of the melt, $T = 210^{\circ}\text{C}$).

By mixing one-phase homogeneous solutions of PEO in chloroform and NaSCN in acetone, a dispersion system was formed. The solid dispersion phase contains a PEO-NaSCN crystalline complex which is insoluble in chloroform-acetone mixture (10:1 volume ratio) at a room temperature. By this method, therefore, the PEO-NaSCN crystalline complex is obtained after phase formation in a liquid multi component system just like the system prepared from a methanol solution. The systems, obtained by the two methods, are expected to have the same structure at the same composition which is similar to that of the complex. WAXD analysis data confirm this assumption. The crystalline complexes obtained from a solution have the same characteristic diffraction maxima. In order to determine the exact stoichiometric composition of PEO-NaSCN complex, detailed analyses of binary systems were made in a narrow concentration interval at mole ratios 3:1 and 4:1 between PEO and NaSCN (38 and 32 wt% NaSCN). The most intensive WAXD maxima of PEO-NaSCN complex at these compositions obtained by crystallization from a solution or from the molten state are shown in Table 1.

Table 1. WAXD peaks (2θ) of PEO-NaSCN binary systems with composition (3:1 and 4:1 mol. fr.) obtained by crystallization from solution or from melt

PEO-NaSCN 3:1 mol.fr.			PEO-NaSCN 4:1 mol.fr.			NaSCN	PEO
From ethanol solution	From melt	From chloroform	From ethanol solution	From melt	From melt		
18°C	210°C		18°C	190°C	200°C		
1	2	3	4	5	6	7	8
9.35*	9.2	-	9.6	-	9.6	-	-
10.3**	10.3	10.3	10.3	10.4	10.25	-	-
10.9	10.8	11.0	10.95	10.90	10.8	-	-
13.0	13.0	13.0	13.0	13.05	13.0	13.45	-
-	13.6	-	-	-	-	-	13.6
14.3	14.0	14.0	14.8	14.15	14.0	-	14.7
-	15.0	-	15.4	15.3	15.0	-	15.2
17.9	17.2	-	17.0	18.0	17.2	-	18.7
19.5	19.8	19.4	19.3	19.4	19.3	-	19.28
20.6	20.6	20.7	20.6	20.6	20.6	-	-
21.0	-	21.1	21.0	20.95	21.0	-	21.2
21.8	21.8	21.8	21.8	21.75	21.85	-	-
22.25	-	22.0	22.25	22.25	22.0	-	22.2
22.7	22.9	22.8	-	-	-	-	-
23.2	-	23.2	23.2	23.25	23.1	-	23.2
-	23.8	-	23.4	23.5	23.4	-	23.4
-	-	-	-	-	23.6	-	23.7
24.1	24.3	24.05	24.3	24.3	24.2	-	-
-	24.8	-	-	-	-	-	-
25.2	25.05	25.0	25.05	25.05	25.0	25.7	-
26.08	26.3	26.0	26.1	26.1	26.0	26.95	26.4
27.0	26.7	27.8	27.25	27.25	-	-	-
28.15	28.0	-	28.1	28.25	28.1	28.0	28.0
29.0	-	28.9	28.95	-	-	-	-
29.6	29.5	29.5	29.7	29.0	29.6	-	-
-	29.8	-	-	29.75	29.75	-	-
30.2	30.1	30.2	30.8	30.2	30.1	30.03	-
31.0	30.9	30.8	31.0	31.1	31.0	31.4	-
32.0	-	31.8	31.9	32.0	-	-	-
32.8	-	-	32.9	32.9	-	-	32.8
33.3	33.5	33.3	33.25	33.3	-	34.0	-
35.4	35.1	35.5	35.35	35.4	-	35.0	-
-	-	-	-	35.7	-	-	-
-	36.1	-	-	36.0	-	-	36.1
37.2	37.0	-	-	37.7	-	37.5	-
-	37.8	-	-	-	-	38.0	-
-	38.7	-	-	38.7	-	38.5	38.25
39.6	39.5	-	39.4	39.5	-	-	-
40.2	40.6	-	39.9	40.0	-	39.7	-
41.8	42.0	41.5	41.8	42.0	-	41.7	-
42.7	43.0	-	42.7	43.0	-	-	-
43.5	43.7	43.2	43.6	43.6	-	43.7	-
44.5	44.0	-	44.3	44.2	-	44.5	44.5
46.0	46.2	45.7	46.0	46.1	-	46.7	-
-	-	-	47.6	47.7	-	47.05	-
-	-	-	48.3	48.4	-	-	-
-	-	-	-	50.4	-	49.5	-
-	-	-	-	-	-	50.6-52.7	-
-	-	-	55.25	54.4	-	55.4	-

*- weak diffraction peaks

** - strong diffraction peaks

For comparison, the diffraction maxima of the initial components, PEO and NaSCN, are presented there too. It can be seen that PEO-NaSCN crystalline complexes obtained from a solution

and by cooling after melting have different diffraction maxima, which is shown on the WAXD curves (Fig. 1, curves 4, 5). Two types of crystalline modifications of PEO-NaSCN complex (forms I and II) are obtained by crystallization from a solution after separation of the solvent at a room temperature (20°C), or from the molten state by cooling. These results confirm the data obtained by other authors concerning the crystalline structure of these systems [10].

The WAXD curves of the PEO-NaSCN binary systems of composition 3:1 mole ratio obtained by 20°C from a methanol solution and a chloroform-acetone dispersion have strong diffraction maxima for crystalline form I at $2\theta = 10.3, 10.9, 13.0, 20.6, 21.8, 23.2, 24.1, 26.08, 29.6, 31.0, 32.0, 33.3, 41.8, 42.7, 43.5$ and comparatively weak diffraction maxima at $2\theta = 9.35, 14.3, 17.9, 19.5, 21.0, 22.25, 25.5, 27.0, 28.5, 29.0, 30.2, 32.8, 35.4, 37.2, 39.6, 40.2, 44.5$ and 46.0.

By crystallization of this system from the molten state by cooling it from 210°C to room temperature crystalline form II of the complex was obtained. It is characterized by strong diffraction maxima at $2\theta = 10.3, 13.0, 13.6, 15.0, 17.2, 20.6, 21.0, 22.9, 25.05, 26.3, 28.0, 29.5, 29.8, 30.1, 30.9, 33.5, 38.7$ and 40.6, and weaker peaks at $2\theta = 9.2, 10.8, 14.0, 18.6, 19.8, 23.0, 24.3, 24.8, 35.1, 36.1, 37.0, 37.8, 39.5, 42.0, 43.0, 43.7, 44.0$ and 46.2.

In both cases, WAXD of the I and II crystalline forms of PEO-NaSCN complex of composition 3:1 mole ratio does not show any crystalline peaks at $2\theta = 19.3$ and 23.4, which are characteristic of the crystalline PEO phase. Therefore, the systems do not contain free PEO. However, a considerable number of diffraction maxima of both forms of the complex were visible and they coincide with the strong crystalline peaks of NaSCN. These diffraction maxima get stronger in the second crystalline form of the complex (Table 1). Based on these results, a suggestion can be made that at composition of PEO and NaSCN 3:1 mole ratio the systems contain a crystalline complex and, probably, a free phase of NaSCN of low concentration.

WAXD curves of PEO-NaSCN systems (4:1 mole ratio) obtained by crystallization from a methanol solution at 20°C show diffraction maxima which are characteristic of the I crystalline form of the complex, and a few other peaks at $2\theta = 14.8, 15.4, 18.5, 19.3, 23.4$ and 28.1 which may be assigned to a crystalline PEO phase.

The diffraction maxima at $2\theta = 19.3, 21.0, 20.0$ and 23.4 get stronger on the WAXD curves of the II crystalline form at a room temperature obtained by crystallization of POE-NaSCN system (4:1 mole ratio) from the completely molten state (200°C and above). At these compositions, therefore, the systems contain a crystalline complex between PEO and NaSCN, and a PEO crystalline phase with a low concentration. The presence of a free PEO phase is clearly shown on the WAXD of the system of PEO and NaSCN (4:1 mole ratio) obtained by heating and cooling in the interval $20\text{-}195^\circ\text{C}$ (Fig. 2).

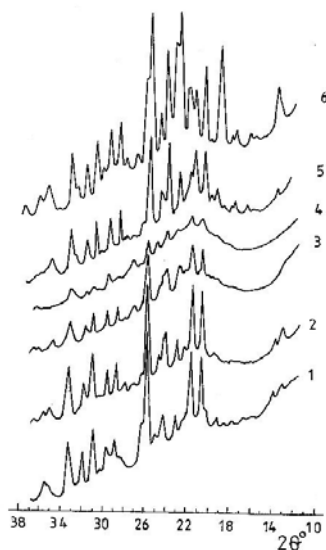


Fig. 2. Characteristic WAXD on heating and cooling of ionic complex of PEO and NaSCN, obtained by mixing their methanol solutions in a 4:1 mole ratio. Temperatures, $^\circ\text{C}$; heating: curve 1 – 18°C ; curve 2 – 175°C ; curve 3 – 190°C ; curve 4 – 195°C ; cooling: curve 5 – 160°C ; curve 6 – 18°C (after second cooling).

A decrease or increase in the intensity of the diffraction maxima at $2\theta = 19.3$ and 23.4 is observed on heating above the melting temperature of PEO ($T_m = 63^\circ\text{C}$) and cooling below the crystallization temperature up to a room temperature, respectively (Fig. 2, curves 1, 2, 5, 6). It should be noted that when the system of PEO and NaSCN (4:1 mole ratio) crystallizes on cooling from the partially molten state (190°C), WAXD at a room temperature shows the characteristic diffraction maxima of the I and the II crystalline forms of the PEO-NaSCN complex and those of the crystalline PEO phase (Table 1).

Therefore, on the basis of WAXD data obtained at a room temperature and on heating and cooling from 20 to 195°C it can be supposed that

the PEO-NaSCN complex contains between 3 and 4 moles of OE units per one mole of NaSCN in both types of crystalline forms which are obtained by crystallization from a solution after separation of the solvent or from the molten state by cooling.

On the basis of x-ray analysis data other authors [6] also suggested similar composition of the PEO-NaSCN complex and give the stoichiometric ratio of the components of the complex as $\text{PEO}_{3.5}\text{-NaSCN}$.

X-ray analysis data obtained on heating the systems of PEO and NaSCN also show that the high temperature crystalline form of the complex (form I) is stable at melting temperature and can crystallize reversibly in the same crystalline modification on cooling from partially molten state. A slight but measurable increase in the intensity of the crystalline peaks (form I) on heating in the interval from $140\text{-}160$ to 175°C is visible. This temperature coincides with the initial melting temperature of the I crystalline form of the complex which was determined by DSC (Fig. 3).

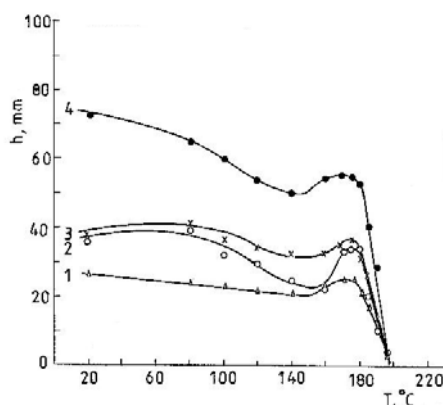


Fig. 3. Dependence of the intensity of WAXD maxima of PEO-NaSCN complexes obtained from methanol solutions on temperature: curve 1 – $33.2(2\theta)$; curve 2 – $20.6(2\theta)$; curve 3 – $21.8(2\theta)$; curve 4 – $26.8(2\theta)$.

It may be supposed that in a narrow temperature interval just before melting, the crystals of the PEO-NaSCN complex are in a crystalline plastic state and it is possible to improve their crystalline structure. The low temperature crystalline form II of the POE-NaSCN complex is obtained after complete melting of the complex (from 10 to 15°C above T_m of the I crystalline form) and crystallization on cooling at an average rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. This crystalline modification is stable at a room temperature and melts reversibly on heating at about 182°C , i.e. at a

slightly but measurable lower temperature than the melting temperature of the I crystalline form ($T_m=185-190^\circ\text{C}$).

The lower melting temperature of the II crystalline form of PEO-NaSCN complex may be due to a weaker interaction between the Na^+ cation of NaSCN and the ether oxygen atom of the EO units in PFE. This supposition is confirmed by the results from a spectroscopic study of these systems which were reported in our previous work [9].

II. Electroconductivity

By using a special measuring cell, the temperature dependence of the volume electroconductivity of the binary systems of POE and NaSCN was determined at frequency 800 Hz on heating and cooling in the interval from 20 to 180°C . Parts of these results are shown in Fig. 4.

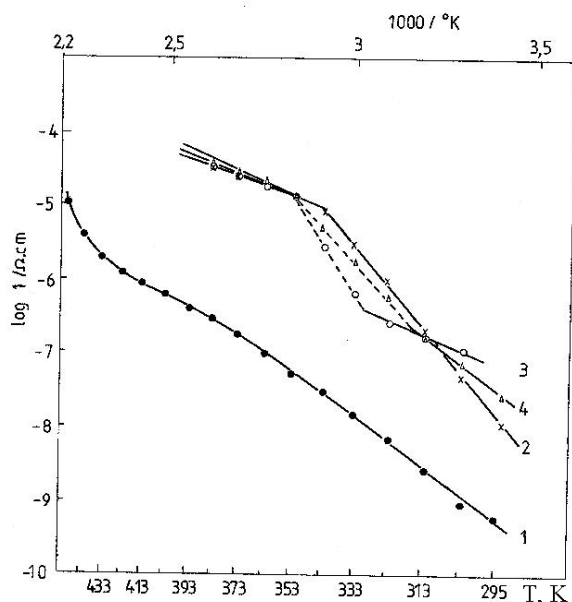


Fig. 4. Dependence of volume electroconductivity of foils of a PEO-NaSCN mixture on temperature. Ration between PEO and NaSCN, mole ratio: curve 1 – 2.78:1; curve 2 – 7.54:1; curve 3 – 17:1; curve 4 – 4.35:1.

Electroconductivity of these systems increases by 3 or 4 orders on elevating the temperature from 20 to 180°C . The curves for the dependence $\log \sigma/T^{-1}$ show two linear sections with different slopes. The temperature, at which the slope changes, coincides with the melting temperature of the crystalline PEO phase which is present in the binary systems under study. Using the Arrhenius equation $\sigma = A_{\text{exp}}(-E/RT)$, the activation energy of ionic electroconductivity of these systems which is proportional to the slope

of the linear sections of the dependence $\log \sigma/T^{-1}$ can be calculated (Table 2).

Table 2. The temperatures (T_{tr}) at which the slope changes of the temperature dependences of the conductivity of PEO-NaSCN binary systems were observed and activation energy of ionic conductivity below (E_c) and above (E_H) transition temperature

NaSCN mass. %	E_H kJ/mol	E_K kJ/mol	T_m K
0.5	35.75	52.37	323-343
5	33.25	78.15	343-353
10	35.75	80.64	333-363
20	51.54	106.41	343-353
30	62.35	86.46	353-383
40	48.22	67.34	353-363
50	40.73	61.52	353-373
70	24.94	37.41	363-383

Generally, the activation energy of electroconductivity decreases at a higher temperature than the melting temperature of the PEO crystalline phase.

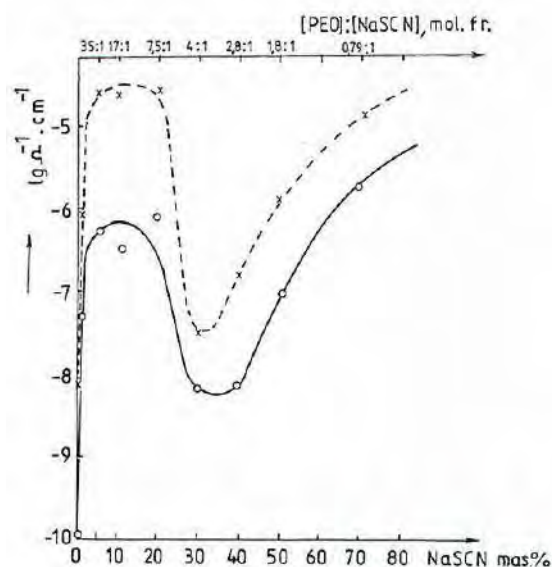


Fig. 5. Dependence of volume electroconductivity of foils of a PEO-NaSCN mixtures on NaSCN concentration at different temperatures: curve 1 – 50°C ; curve 2 – 100°C .

Fig. 5 shows the concentration dependence of the electroconductivity of the binary systems at 50 and 100°C . Electroconductivity increases nonlinearly and extremely when the content of NaSCN increases. The curves for these dependences show a maximum at NaSCN concentration 5-10 wt% and a minimum at NaSCN concentration 30-40 wt%. Then electroconductivity in-

creases again with increasing the concentration of NaSCN. X-ray analysis data and the data obtained by calorimetric studies, made by us and other authors in the high electroconductivity concentration interval (5-10 % NaSCN), show that these binary systems form a eutectic phase containing a crystalline POE phase and a crystalline complex between POE and NaSCN.

The composition at which electroconductivity decreases coincide with the composition of the POE-NaSCN complex, which is to be expected since the lower electroconductivity at this concentration rang, may be explained by the lower mobility of Na⁺ cation in the crystalline complex with POE.

CONCLUSION

On the basis of the results obtained by x-ray phase analysis it was confirmed that high molecular POE and NaSCN form two tyoes of crystalline complexes. It is shown that the most probable stoichiometric composition of these complexes was between 3 and 4 moles of OE units per 1 mole of NaSCN.

A nonlinear and extreme dependence of electroconductivity vs. concentration of the systems of PEO and NaSCN was found to exist, and it is shown that it is highest at a low concentration of NaSCN when the system contains eutectic phases of POE and a complex of POE and NaSCN, An increase in the electroconductivity of the system on heating, and a decrease in the activation energy of the ionic conductivity over the melting temperature of the eutectic phase was observed which is most probably due to a decrease in the interaction between Na⁺ cation and the ether oxygen atom of POE chain.

Acknowledgement

The financial support of the Bulgarian Ministry of Education and Sciences (National Science Fund), contract DO-02-61/2008 and NIH-244 of As. Zlatarov University, is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Wright P. V., *Br. Polym. J.*, **7** (1975), p. 317.
2. Dupon R., D. H. Whitmore, D. S. Shriver, *J. Electrochim. Soc.*, **128** (1981), p. 715.
3. Lee C. C., P. V. Wright, *Polymer*, **23** (1982), № 5, p. 681.
4. Robitaille C., S. Marques, D. Boils, J. Prudhomme, *Macromolecules*, **20** (1987), 20, p. 3023.
5. Parker J. M., P. V. Wright, C. C. Lee, *Polymer*, **22** (1981), № 10, p. 1305.
6. Lee Y. L. and B. Crist, *J. Appl. Phys.*, **60** (1986), № 8, p. 2683.
7. Bogdanov B., M. Michailov, Chr. Uzov, *J. Polym. Mater.*, **8** (1991), p. 193.
8. Bogdanov B., Chr. Uzov, M. Michailov, *Acta Polym.*, 1992, 43, 202-205.
9. Bogdanov B., Chr. Uzov, G. Gavrilova, IR-Spectroscopy of POE-alkali metal salts complexes, *Acta Polymer.*, 45, 381-384 (1994).
10. Chatani Yozo, Yasuhiro Fujii, Tetsuya Takayanagi and Atsuya Honma, *Polymer*, 1990, v. 31, 2238.
11. Triolo, A.; Visalli, G.; Triolo, R. *Solid State Ionics* vol. 133 issue 1-2 August 1, 2000. p. 99-106.
12. Di Marco, G.; Lanza, M.; Pieruccini, M. *Solid State Ionics* vol. 89 issue 1-2 August 1, 1996. p. 117-125.
13. Lee, Y. L.; Crist, B. *Journal of Applied Physics* vol. 60 issue 8 October 15, 1986. p. 2683-2689.
14. Crist, B.; Lee, Y. L. *Journal of Materials Science* vol. 25 issue 1 January 1990. p. 283.

Представена за печат на 08.10.2012 г.

ОЦЕНЯВАНЕ НА ЕСТРОГЕН РЕЦЕПТОРНОТО АГОНИСТИЧНО ДЕЙСТВИЕ НА ПАРАБЕНИТЕ

Яна Колева

ESTIMATING ESTROGENIC RECEPTOR AGONIST ACTIVITY OF PARABENS

Yana Koleva

E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

Parabens appear mostly in personal care products that contain significant amounts of water, such as shampoos, conditioners, lotions and facial and shower cleansers and scrubs. Of greatest concern is that parabens are known to disrupt hormone function, an effect that is linked to increased risk of breast cancer and reproductive toxicity. Parabens mimic estrogen by binding to estrogen receptors on cells. They also increase the expression of genes usually regulated by estradiol; these genes cause human breast tumor cells to grow and multiply in cellular studies. The aim of this work is to do prediction of some parabens for their ER agonist/antagonistic action based on 3-D molecular attributes using a model of 23 potent ER ligands (16 agonists, 7 antagonists).

Key words: estrogen receptor, agonist/antagonist, parabens

INTRODUCTION

Methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, and benzyl parabens, all esters of p-hydroxybenzoic acid, are widely used as antimicrobial preservatives in cosmetics, pharmaceutical, food, and beverages. Because of their low cost and low toxicity, they are used commonly throughout the world. Once in the blood-stream they can be conjugated in the liver with glycine, sulphate, or glucuronate for excretion in the urine. But, they are also lipophilic and can be absorbed through the skin and are found intact in tissue. In fact, these compounds have been found in breast cancer tissue in levels ranging from 20 ng/g tissue to 100 ng/g tissue [1].

Parabens have weak estrogenic activity and have been shown to induce the growth of MCF-7 human breast cancer cells in vitro [2], leading some researchers to suggest their potential as initiators or promoters of breast cancer. Part of the concern stems from the fact that an increasing number of breast cancers are occurring in the upper outer quadrant of the breast, where paraben-containing antiperspirant application occurs [3]. Others debate that the estrogenic effect is too weak to cause problems [4]. The current consensus is that parabens'

effect on health, including cancer risk, is due to much more than estrogen mimicry.

An alternative mechanism by which parabens can indirectly affect estrogen levels is via inhibition of sulfotransferase activity inside the cytosol of human skin cells. By blocking sulfotransferases, the estrogen levels can remain higher than normal [5]. If this same action occurs in breast tissue, then these compounds may indeed be linked to increased rates of breast cancer.

Methyl- and propyl parabens, the two most commonly found, are also potent inhibitors of mitochondrial function [6, 7]. This action alone would make them unwanted xenobiotics, especially for anyone with mitochondrial dysfunction-related health problems. This effect on mitochondrial function has been proposed as a mechanism for their possible role in male infertility [8].

While there are multiple pathways through which chemicals could interfere with synthesis and metabolism of endogenous steroids to perturb these systems, chemical binding to steroid receptors, e.g. the estrogen receptor (ER) is recognized as an important means by which chemical disruption of endogenous steroid-mediated pathways could be facilitated. The

interaction of chemicals with steroid receptors is known to be a dynamic three-dimensional (3-D) process [9, 10], with the receptor conforming to the shape of the ligand, and the ligand, if flexible, having its conformation altered by binding to the receptor [9].

It is recognized that ligand interaction with the ER is a necessary, but not sufficient, step for imparting transcriptional activation, i.e. an agonistic or estrogenic response [11]. The Katzenellenbogen et al. [9] tripartite system of steroid hormone pharmacology considers the two-part character of the ligand-receptor interaction to be followed by a ligand-receptor-effector interaction. The shape induced in the liganded receptor subsequent to binding influences the recruitment of tissue specific co-activation or co-repression factors, which subsequently determines what biological response will occur upon binding of the complex to the estrogen response element on the DNA. If an agonist is bound, co-activators become associated with the complex allowing gene transcriptional activation. However, the binding of an antagonist allows recruitment or retention of co-repressors, which help to block gene activation subsequent to binding of the ligand-receptor-effector complex to the DNA [9, 10, 12].

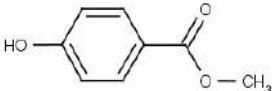
The aim of this work is to do prediction of some parabens for their ER agonist/antagonistic action based on 3-D molecular attributes using a 3-D model of 23 potent ER ligands (16 agonists, 7 antagonists).

EXPERIMENTAL

Compounds. Some parabens were investigated which are presented in Table 1.

OECD (Q)SAR Toolbox. The OECD (Q)SAR Application Toolbox is software tool used in regulatory toxicology to fill gaps in (eco)toxicity

Table 1. CAS number, name and structure of some parabens

№	CAS number	Name of compound	Structure of compound
1	99-76-3	Methyl-p-hydroxybenzoate	

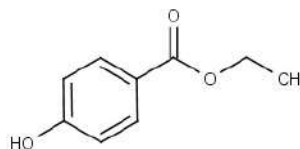
data. They include different SAR and QSAR models for estimating (eco)toxicological endpoints. (Quantitative) Structure-Activity Relationships [(Q)SARs] are methods for estimating properties of a chemical from its molecular structure and have the potential to provide information on hazards of chemicals, while reducing time, monetary cost and animal testing currently needed [13].

ER Ligand Conformations. Details of procedures used for conformer generation can be found in Bradbury et al. [14]

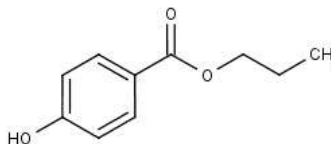
Molecular Descriptors. Details of the descriptor calculations can be found in references [14, 15].

3-D model of ER agonism/antagonism. Using a dataset of 23 potent ER ligands (16 agonists, 7 antagonists), molecular parameters previously found to be associated with ER binding affinity, namely global (E_{HOMO}) and local (donor delocalizabilities and charges) electron donating ability of electronegative sites and steric distances between those sites, were found insufficient to discriminate ER antagonists from agonists. However, parameters related to molecular bulk, including solvent accessible surface and negatively charged Van der Waal's surface, provided reactivity patterns that were 100% successful in discriminating antagonists from agonists in the limited data set tested. The model also shows potential to discriminate pure antagonists from partial agonist/antagonists structures [11].

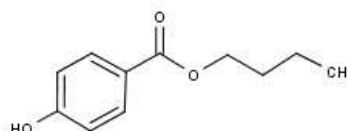
2 120-47-8 Ethyl-p-hydroxybenzoate



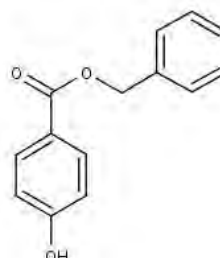
3 94-13-3 Propyl-p-hydroxybenzoate



4 94-26-8 Butyl-p-hydroxybenzoate



5 94-18-8 Benzyl-p-hydroxybenzoate



RESULTS AND DISCUSSION

Three parameters were previously found to be important in predicting binding of chemicals to the hER α , i.e. E_{HOMO} , charge on nucleophilic sites and distance between nucleophilic sites [14]. These parameters did not allow the discrimination of ER agonist from antagonists. Since both agonists and antagonists must bind to the receptor to impart their activity it was not expected that parameters chosen for ability to predict binding would discriminate between these two divergent biological activities, as binding bioassays alone are also incapable of discriminating agonists and antagonists [11].

The number of conformers found within the specified 20 kcal/mol range of $\Delta\Delta H_f^0$ are listed in Table 2 for each chemical. Also listed for each chemical are maximum and minimum values for both parameters (E_{HOMO} and van der Waals_PNSA1). An examination of these values gives an indication of the range over which individual conformers of a chemical can vary with respect to 3-D parameters.

The observation that relatively small energy differences between conformers can result in significant variations in electronic character, steric parameters, physicochemical parameters highlights the necessity of including all energetically-reasonable conformers when assessing chemical similarity in the context of biological similarity. Biological similarity in this case is whether a chemical is an agonist (estrogen) or an antagonist (anti-estrogen). Results of within and between group similarities were used to determine which of the calculated parameters best distinguished ER agonists from antagonists, resulting in the selection of SAS1.5 and van der Waals_PNSA1, parameters with high within group similarities, but low Euclidean distances and between group similarities [11].

The conformational flexibility of ER ligands, agonists and antagonists, interacting with and inducing a conformational change in the protein has been recognized as an important factor in determining the ultimate biological consequence of ligand-receptor-effector interaction [9].

The model does not indicate which parameter, SAS1.5 (Solvent Accessible Surfaces (Assuming water as a solvent)) or the negatively charged van der Waals_PNSA1 (Partial negative weighted area), is better able to discriminate antagonists and agonists. However, the model suggests that chemicals with high (negatively charged) accessible surfaces prevent the packing of the protein

helices required for agonist activity. This observation seems consistent with that of anti-estrogens typically having a bulky side chain, which is basic or polar [16].

Results of generated conformers of each chemical and their calculated parameters for parabens are presented in Table 2.

Table 2. Chemical name, number of conformers generated and found to be within 20 kcal/mole of the lowest energy conformer, and range of parameter values covered for all conformers of a chemical for E_HOMO and VdWSurf_PNSA1.

№	Ligand	Number of conformers	E_HOMO [eV]			VdWSurf_PNSA1 [Å ²]		
			Min	Max	Range	Min	Max	Range
1	Methyl-p-hydroxy benzoate	3	-9.679	-9.536	0.143	87	89	2
2	Ethyl-p-hydroxy Benzoate	11	-9.662	-9.512	0.15	91	95	4
3	Propyl-p-hydroxy benzoate	20	-9.656	-9.509	0.147	96	102	6
4	Butyl-p-hydroxy benzoate	27	-9.658	-9.511	0.147	101	108	7
5	Benzyl-p-hydroxy benzoate	13	-9.636	-9.506	0.13	128	132	4

The parameter E_{HOMO} does not allow the discrimination of ER agonist from antagonists. However, parameter van der Waals_PNSA1 is able to discriminate antagonists and agonists (Table 3).

Comparison between model of agonists/antagonists and parabens by their minimum and maximum values of chemicals

for all generated conformers for both parameters was made. The parabens are in range of agonists of model for parameter (VdWSurf_PNSA1). Therefore, the parabens are chemicals which have estrogenic activity and they have the ability to bind to estrogen receptors, i.e. they have ER agonist action.

Table 3. Comparison between model of antagonists/agonists and some parabens by both parameters (E_HOMO and VdWSurf_PNSA1)

Ligand/Model	Number of chemical (conformers)	E_HOMO [eV]		VdWSurf_PNSA1 [Å ²]	
		Min	Max	Min	Max
Parabens	5 (74)	-9.679	-9.506	87	132
Model agonists	16 (116)	-10.35	-8.49	102	182
Model antagonist	7 (394)	-9.12	-8.08	208	261

CONCLUSION

Paraben exposure comes mainly from the use of personal care products containing these compounds. While their exact health effects are currently unknown, they do possess some estrogenic activity, can adversely affect the

breakdown of endogenous estrogens, and cause mitochondrial dysfunction.

In this study, parabens were predicted as chemicals with a potentially ER agonist action. Therefore, they can bind to the cellular estrogen receptor and to cause gene expression.

REFERENCES

- Ji, K., Y. Lim Kho, Y. Park, K. Choi, *Environ. Res.*, **110** (2010), p. 375.
- Darbre, P.D., A. Aljarrah, W.R. Miller, et al., *J. Appl. Toxicol.*, **24** (2004), p. 5.
- Ye, X., A.M. Bishop, J.A. Reidy, et al., *Environ. Health Perspect.*, **114** (2006), p. 1843.
- Byford, J.R., L.E. Shaw, M.G. Drew, et al., *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **80** (2002), p. 49.
- Darbre, P.D., P.W. Harvey, *J. Appl. Toxicol.*, **28** (2008), p. 561.
- Golden, R., J. Gandy, G. Vollmer, *Crit. Rev. Toxicol.*, **35** (2005), p. 435.
- Prusakiewicz, J.J., H.M. Harville, Y. Zhang, et al., *SAR and QSAR in Environmental Research*, **13** (2002), p. 353.
- Soni, M.G., S.L. Taylor, N.A. Greenberg, G.A. Burdock, *Food Chem. Toxicol.*, **40** (2002), p. 1335.
- Katzenellenbogen, J.A., B.W. O'Malley, and B.S. Katzenellenbogen, *Mol. Endocrinol.*, **10** (1996), p. 119.
- McDonnell, D.P., *TEM*, **10** (1999), p. 301.
- Schmieder, P., Y. Koleva and O. Mekenyan, *SAR and QSAR in Environmental Research*, **13** (2002), p. 353.
- Levenson, A.S. and V.C. Jordan, *Eur. J. Cancer*, **35** (1999), p. 1974.
- OECD (Q)SARs Application Toolbox:
http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html
- Bradbury, S., V. Kamenska, P. Schmieder, G. Ankley, and O. Mekenyan, *Toxicol. Sci.*, **58** (2000), p. 270.
- Stanton, D.T. and P.C. Jurs, *Anal. Chem.*, **62** (1990), p. 2323.
- Katzenellenbogen, B.S., M.M. Montano, P. Le Goff, D.J. Schodin, W.L. Kraus, B. Bhardwaj and N. Fujimoto, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **53** (1995), p. 387.

ПРЕДСКАЗВАНЕ ПОВЕДЕНИЕТО НА НЯКОИ ПАРАБЕНИ В ОКОЛНАТА СРЕДА

Яна Колева

PREDICTING THE BEHAVIOUR OF SOME PARABENS IN THE ENVIRONMENT

Yana Koleva

E-mail: ykoleva@btu.bg

ABSTRACT

Personal care products are continually released into the aquatic environment and are biologically active and persistent. Considerable research has been conducted examining occurrence and effects of human use pharmaceuticals in the aquatic environment; however, relatively little research has been conducted examining personal care products although they are found more often and in higher concentrations than pharmaceuticals. One of the biggest areas of concern is the effect of parabens on breast cancer. Several studies have found traces of parabens in women with breast cancer.

The aim of this work was to predict persistence, bioaccumulation and toxicity (chronic and acute) for some parabens.

Key words: parabens, persistence, bioaccumulation, toxicity

INTRODUCTION

Modern society depends on a large range of organic chemicals. Of the 50 million chemicals entered in the Chemical Abstracts Registry, approximately 143,000 chemicals are registered with the European Chemicals Agency for industrial use. The ones that are commonly used should properly be counted in 10s of thousands. Some of these may ultimately enter our waste water treatment plants, and depending on the intrinsic properties of the substances and the technical specification of the waste water treatment plants, these may end in the sewage sludge. Historically, the first group of chemicals that were paid attention to in this context were the heavy metals and a group of traditional persistent organic pollutants (POPs) like PCB, dioxin and PAHs. A number of countries, therefore, imposed a set of quality standards for these substances during the 80's and 90's. As a result of novel applications for new chemicals and an improved analytical standard, more and more attention has recently been drawn towards the presence of a novel and large group of POPs, often commonly denoted as emerging contaminants. Emerging contaminants may be described as a chemical or a group of chemicals that is characterized by a perceived potential for a threat to the

environment or human health and the lack of published international standards or other risk evaluations [1].

Bioaccumulation of pesticides and other chemicals in aquatic organisms first gained public attention in the 1960s. The bioaccumulation potential of a chemical in aquatic organisms, such as fish is, in addition to toxicity, and biotic and abiotic degradation, an important criterion in the assessment of environmental hazards [2]. A high bioaccumulation potential of a chemical in biota increases the probability of toxic effects being encountered in aquatic and terrestrial organisms including humans and their environment. Therefore, many proposed and existing regional and international regulatory classification schemes, guidelines, and risk assessments use estimates of bioaccumulation to indicate whether chemicals may be hazardous to aquatic organisms, if their bioconcentration factor (BCF) exceeds designated threshold values [3].

In the European Union (EU), any chemical with a bioconcentration factor on a wet wt. basis (BCFW) > 100 is considered to have the potential to bioaccumulate and is classified as “dangerous to the environment”, because it could impair the health of an aquatic organism or of predators feeding on that organism. The administrative directorate of the EU, the European

Commission, therefore has recommended a BCFW value of 100 as a trigger for hazard classification of chemicals [4]. The U.S. EPA uses a BCFW >1000 as the trigger for high concern for potential bioaccumulation effects [5]. In Canada chemicals with a BCFW value >5000 are considered to bioaccumulate and are recommended for “virtual elimination”. If a chemical has a BCFW value >500 it is considered as hazardous [6]. Chemicals with elevated bioconcentration factors are also of concern for regulators because they are considered capable of biomagnification in the food chain. Bioaccumulation properties of chemicals are one of the triggers of the U.S. EPA and the EU environmental risk assessment process.

Parabens occur naturally in such things as blueberries, prunes and cinnamon although all parabens used commercially are made synthetically. A common use for parabens is as a food additive, usually to add colour or flavour, and they are also known for their ability to reduce the effects of bacteria and spoilage. They are also commonly found in oil and glue products. Parabens are found in a variety of everyday products - cosmetics, deodorant, face cream, shampoo and toothpaste. Check the list of ingredients on one of these products in your home and you will almost certainly see that parabens are included - an estimated 90% of cosmetic products include parabens [7].

Studies have found that the biggest risk from parabens seems to be from the use of products that require a prolonged exposure to skin, such as skin creams and facial lotions. The longer that the parabens are on the skin, the more opportunity there is for parabens to be absorbed. When used in skin care products, parabens are absorbed directly into the blood stream rather than through the gastrointestinal tract [7].

The aim of this work was to predict persistence, bioaccumulation and toxicity (chronic and acute) for some parabens.

EXPERIMENTAL

Methyl-p-hydroxybenzoate, ethyl-p-hydroxybenzoate, propyl-p-hydroxybenzoate, butyl-p-hydroxybenzoate and benzyl-p-hydroxybenzoate were the parabens used in this research (Table 1).

OECD (Q)SAR Toolbox. The OECD (Q)SAR Application Toolbox is software tool used in regulatory toxicology to fill gaps in (eco)toxicity data. They include different SAR and QSAR models for estimating (eco)toxicological end-

points. (Quantitative) Structure-Activity Relationships [(Q)SARs] are methods for estimating properties of a chemical from its molecular structure and have the potential to provide information on hazards of chemicals, while reducing time, monetary cost and animal testing currently needed [8].

Criteria used by the PBT Profiler. The PBT Profiler is a screening-level tool that provides estimates of the persistence, bioaccumulation, and chronic fish toxicity potential of chemical compounds. It is designed to be used when data are not available. In order to help interested parties make informed decision on a chemical's PBT characteristics, the PBT profiler automatically identifies chemicals that may persistent in the environment and bio accumulate in the food chain. These chemicals are identified using thresholds published by the EPA [9].

Persistence criteria. The PBT Profiler combines the persistence criteria for water, soil, and sediment and highlights chemicals with an estimated half-life ≥ 2 months and < 6 months as persistent and those with an estimated half-life ≥ 6 months as very persistent. The half-life in air is not used in the PBT Profiler's Persistence summary (chemicals with an estimated half-life > 2 days are considered as persistent). The PBT Profiler uses 30 days in a month for its comparisons.

Bioaccumulation criteria. The PBT Profiler combines the bioaccumulation criteria and highlights chemicals with a BCF ≥ 1000 and < 5000 as bioaccumulative and those with a BCF ≥ 5000 as very bioaccumulative.

Toxicity criteria. To highlight a chemical that may be chronically toxic to fish, the PBT profiler uses the following criteria: Fish ChV (Chronic Value) > 10 mg/l (low concern), Fish ChV = 0.1 - 10 mg/l (moderate concern) and Fish ChV < 0.1 mg/l (high concern).

Acute Aquatic Toxicity Data. Toxicity values of some parabens to *Tetrahymena pyriformis* were obtained from the literature [10] and reported in Table 2. Population growth impairment was assessed after 40h with the common ciliate *T. pyriformis*.

LogP. Data for the logarithm of the 1-octanol-water partition coefficient (log P) were obtained from the KOWWIN software [11]. Where possible measured log P values were verified and used in preference to calculated values.

Baseline models. In this study model was used for non-polar compounds to aquatic species

to determine the acute toxicity of selected parabens (Tables 2).

Baseline model (saturated alcohols and ketones) of *Tetrahymena pyriformis* [12]:

$$\log(1/IGC_{50}) = 0.78 \cdot \log P - 2.01 \quad (1)$$

$$n = 87 \quad R^2 = 0.96 \quad s = 0.20 \quad F = 2131$$

Excess toxicity. The property - excess toxicity - was used to define the toxicity of chemicals (reactive or nonreactive) [13]. The extent of excess toxicity was determined as the toxic ratio (TR), which was calculated by the following equations 3-4 [13, 14]:

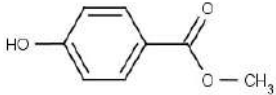
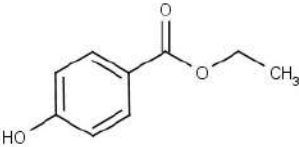
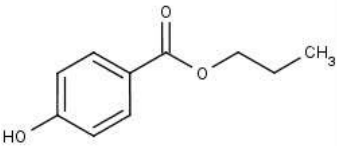
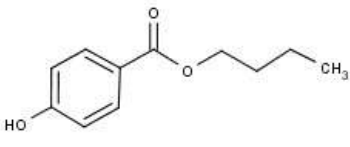
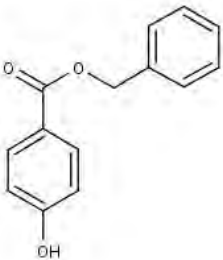
$$TR = \log(1/C)_{\text{exp}} - \log(1/C)_{\text{calc}} \quad (2)$$

$$TR = \frac{\text{(predicted baseline toxicity)}}{\text{(observed toxicity)}} \quad (3)$$

RESULTS AND DISCUSSION

Parabens are a group of compounds widely used as antimicrobial preservatives in food, pharmaceutical and cosmetics products, including underarm deodorants. Parabens are esters of *para*-hydroxybenzoic acid, from which the name is derived. Common parabens include methylparaben (E218), ethylparaben (E214), propylparaben (E216) and butylparaben. Some selected parabens are presented in Table 1.

Table 1. CAS number, Name and structure of selected estrogenic compounds

No	CAS number	Name of compounds	Structure
1	99-76-3	Methyl-p-hydroxybenzoate	
2	120-47-8	Ethyl-p-hydroxybenzoate	
3	94-13-3	Propyl-p-hydroxybenzoate	
4	94-26-8	Butyl-p-hydroxybenzoate	
5	94-18-8	Benzyl-p-hydroxybenzoate	

All organic chemicals have the potential to cause narcosis. There are several modes of action for acute toxicity. For the reactive mode(s) of toxic action, where toxicity is observed to be in excess of narcosis, the mechanism is reaction chemistry-based, involving covalent modify

cation of proteins [14, 15]. In general, chemicals which have a more specific mode of action, especially hydrophilic ones, produce greater toxicity than that expected from baseline non-polar narcosis (Table 2). These chemicals often con-

tain specific structural fragments responsible for their mechanism of action [16].

Table 2. Observed and predicted toxic data of some selected parabens.

№	CAS number	Name of compound	ECOSAR classification	log P	Exp. <i>T. pyriformis</i> log(1/IGC ₅₀), mmol/l	Pred. <i>T. pyriformis</i> log(1/IGC ₅₀), mmol/l /TR
1	99-76-3	Methyl-p-hydroxybenzoate	Esters Phenols	1.96 ^a	0.08	-0.48/0.56
2	120-47-8	Ethyl-p-hydroxybenzoate	Ester Phenols	2.47 ^a	0.57	-0.08/0.65
3	94-13-3	Propyl-p-hydroxybenzoate	Ester Phenols		-	-
4	94-26-8	Butyl-p-hydroxybenzoate	Ester Phenols	3.57 ^a	1.33	0.77/0.55
5	94-18-8	Benzyl-p-hydroxybenzoate	Ester Phenols	3.56 ^a	1.55	0.76/0.78

^aExperimental value of log P.

The excess toxicity of 4 compounds is demonstrated clearly in Figure 1 where toxicity is ob-

served to be not related to hydrophobicity and clearly in excess of baseline toxicity.

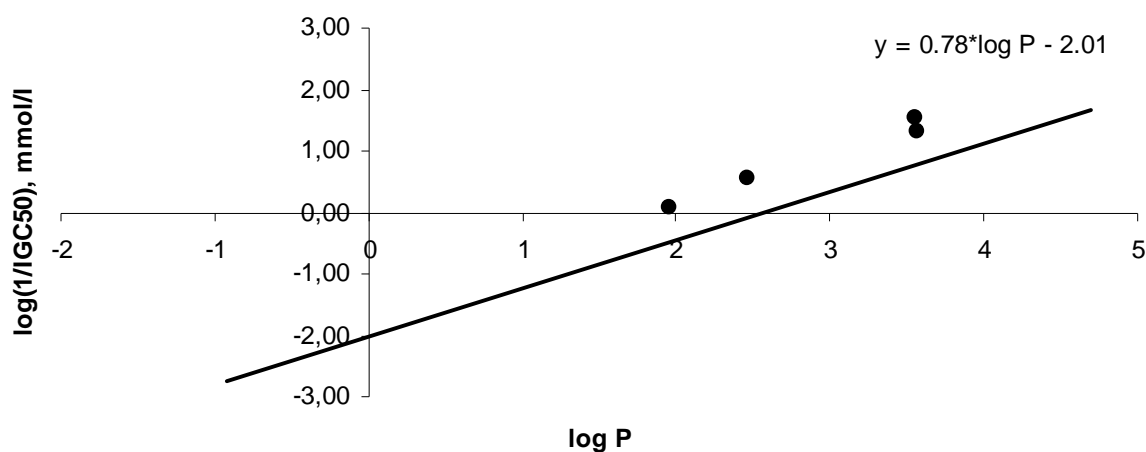


Fig. 1. Plot of toxicity to *Tetrahymena pyriformis* vs log P for some parabens showing baseline toxicity.

Chemicals that are persistent, bioaccumulative, and toxic have the potential to concentrate to levels that may cause significant adverse impact on human health and the environment. The

results of estimation of parabens for persistence, bioaccumulation and toxicity are presented in Table 3.

Table 3. PBT Profiler estimate of the parabens

№	Name of compound	Persistence		Bioaccu- mulation	Toxicity
		Media (water, soil, ediment, air) Half-life (days)	Percent in Each Medium	BCF	Fish ChV (mg/l)
1	Methyl-p-hydroxybenzoate	15; 30; 140; 1.5	20%; 80%; 0%; 0%	9.1	1.5
2	Ethyl-p-hydroxybenzoate	15; 30; 140; 1.3	19%; 81%; 0%; 0%	20	0.78
3	Propyl-p-hydroxybenzoate	15; 30; 140; 1.1	18%; 82%; 0%; 0%	47	0.4
4	Butyl-p-hydroxybenzoate	8.7; 17; 78; 1	19%; 80%; 0%; 0%	110	0.2
5	Benzyl-p-hydroxybenzoate	15; 30; 140; 0.92	16%; 83%; 2%; 0%	100	0.16

CONCLUSION

The hydroxybenzoates (parabens) have antibacterial and antifungal properties and are used as preservatives in pharmaceutical preparations usually at concentrations up to 0.25%. Parabens are also widely used in cosmetics and for food preservation. The amounts used in pharmaceutical products are small and that the use of excipients in pharmaceuticals therefore does not, to a significant degree, incur a risk to the environment. More accurate data on use, environmental emission, fate, and effects of excipients in pharmaceutical products are required in order to obtain reliable environmental risk assessments and derive relevant strategies for reducing environmental risks posed by pharmaceuticals.

REFERENCES

- <http://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2012/05/978-87-92779-69-4.pdf>
- Beek, B., (1991) In: Nagel R, Loskill R (eds) Bioaccumulation in Aquatic Systems. Contribution to the Assessment. Proceedings of an International Workshop, Berlin 1990. VCH, Weinheim New York Basel Cambridge, pp 1–5.
- Bartell, S.M., J.S. LaKind, J. Moore, P. Anderson, *Int. J. Environ. Pollution*, **9** (1998), p. 3.
- Commission of the European Communities (1996) Expedited Scheme for Harmonization of Transport and Supply and Use Classification Schemes for Dangers to the Aquatic Environment Proposed by European Commis-
- Directorate-General XI, EU, Brussels, April 19, 1996.
- Zeeman, M., Ecotoxicity testing and estimation methods developed under Sect. 5 of the Toxic Substances Control Act (TSCA). Chap. 23, In: Rand, G., (ed) Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment, 2nd edn. Taylor & Francis, Washington, D.C., 1995, pp 703–715.
- Environment Canada, Toxic Substances Management Policy – Persistence and Bioaccumulation. Environment Canada, Ottawa, Canada, 1995.
- <http://www.live-naturally.co.uk/article/Parabens-and-their-effects>
- OECD (Q)SARs Application Toolbox: http://www.oecd.org/document/23/0,3343,en_2649_34379_33957015_1_1_1_1,00.html
- Criteria used by the PBT Profiler: <http://www.pbtprofiler.net/criteria.asp>
- Schultz, T.W., *Toxicological Methods*, **7** (1997), p.289.
- US EPA, KOWWIN; software available at: <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
- Ellison, C.M., et al., *SAR and QSAR in Environmental Research*, **19** (2008), p.751.
- Nendza, M. and M. Müller, *SAR and QSAR in Environmental Research*, **18** (2007), p.155.
- Lipnick, R.L., *Science of the Total Environment*, **109** (1991), p.131.
- Russom, C.L., et al., *Environmental Toxicology & Chemistry*, **16** (1997), p. 948.
- Aptula, A. O., and D. W. Roberts, *Chem. Res. Toxicol.*, **19** (2006), p.1097.

АНТИМИКРОБНА АКТИВНОСТ НА КОМПЛЕКСИ НА 3-ФОРМИЛ РИФАМИЦИН-SV С ТЕЖКИ МЕТАЛИ

Галина Григорова, Красимир Василев

ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF HEAVY METALS COMPLEXES OF 3-FORMYL RIFAMYCIN-SV

Galina Grigorova, Krassimir Vassilev

E-mail: galinakirova@abv.bg

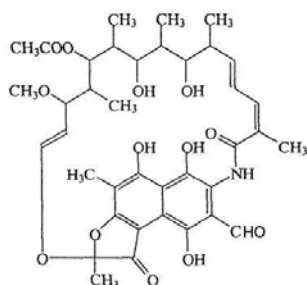
ABSTRACT

The complexes of 3-formyl rifamycin-SV and $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ were obtained in water-alcohol solutions at room temperature. The complexes were characterized by elemental analysis and IR-FT. The antibacterial properties of the complexes were analyzed by comparing the growth curves of *Escherichia coli* in pure nutrient media and in the presence of the complexes. The antibacterial activity of the complexes can be arranged as follows: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{VO}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

Key words: 3-formyl rifamycin-SV, complexes, *Escherichia coli*

ВЪВЕДЕНИЕ

3-Формил рифамицин-SV /5,6,9,17,19,21-хексахидрокси-23-метоки-2, 4,12,16, 18,20, 22-хептаметил- 8-формил-2,7-(епоксипентадекан) [1,11,13] триенамино) нафтил [2, 1-b] фурил-1,11(2H)-дионе, 21-ацетат/ (CAS № 13292-22-3) [Фиг.1] се отнася към антибиотичите които се получават при биосинтезата на *Streptomyces mediterranei*.



Фиг. 1. 3-формил рифамицин-SV.

Към настоящия момент се получават и семи-синтетични. Използват се за борба срещу туберкулозата. Подтискат ДНК зависимата РНК полимераза. При ниски концентрации действат бактериостатично,

а при високи дози действат бактерицидно. Освен към туберкулозните бактерии (*Mycobacterium tuberculosis*), рифамиците са активни както към грам положителните бактерии (стафилококи, стрептококи) така и към грам отрицателните микроорганизми (гонококи, менингококи).

Рифамицин В няма антибактериална активност. След попадане в организъм той се трансформира до активния рифамицин S, който инхибира растежа на грам положителни бактерии при концентрация 0,0025 μg на милилитър [1]. *In vivo* експеримента с *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* доказва, че инхибирането на РНК синтеза е основното действие на рифамицините, което от своя страна води до инхибиране синтезата на протеини от бактериалната клетка [1]. Изследвана е антибактериалната активност на OL-473 (3-[4-циклометил-1-пиперазил) иминометил] рифамицин SV деривати при третия въглероден атом. Тези съединения инхибират стафилококи и стрептококи, включително и *Streptococcus faecalis*, *Listeria monocytogenes*, *Bacteroides fragilis*. Тези бактерии са били изолирани от хоспитализирани пациенти [2]. *In vitro* и *in vivo* са тествани рифамицинови деривати 3-хидрокси-5-(4-изобутил-1-пипераз-

нил) бензоксазинорифамидин (KRM-1648) и 3-хидрокси-5-(4-пропил-1-пиперазинил) бензоксазинорифамидин (KR M-1657) и сравнени с рифамидин при изследване на антибактериална активност по отношение на *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Streptococcus pneumoniae* [3]. Изследвана е *in vitro* антиминокробната активност на бензоксазино рифамидини: KRM-1648, KRM-1657 и 3-хидрокси-5-(4-вторбутил-1-пиперазинил) бензоксазинорифамидин (KRM-1668) [4]. За *in vivo* изследвания са използвани мишки, като концентрациите на рифамидин са в границите от 0,016 до 16 mg/kg в.т., чрез орално третиране.

Резултатите от антиминокробната активност са показали, че рифамидините проявяват висока антибактериална активност по отношение на Грам положителни и са неактивни към повечето тествани Грам отрицателни бактерии. При *in vivo* изследванията висока активност са показали рифамидините, когато мишките са инфектирани с *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis* [4]. Изследвани са нови антиминокробни деривати на рифамидин SV, съдържащи 3-(4-цинамилпиперазинил иминометил) функционални групи [5]. *In vitro* е установено, че получените деривати имат по-ниска антибактериална активност от рифамидина по отношение на *Mycobacterium tuberculosis*. Новосинтезираните препарати имат значително по-висока активност *in vivo* срещу *Mycobacterium tuberculosis* при инфекция на бял дроб в C57BL/6 мишки. В продължение на 56 дена е изследвана антибактериалната активност на рифамидин в комбинация с изониазид [6]. *In vivo* е доказано, че комбинацията с изониазид води до повишаване на антибактериалната активност срещу *Mycobacterium tuberculosis*. При изследване на антибактериалната активност е използван семисинтетичен рифамидин-рифалазил [7]. Този дериват на рифамидина показва висока активност не само към *Mycobacterium tuberculosis*, но и към *Chlamydia trachomatis* и *Chlamydia pneumoniae*. Рифалазилът е от десет до сто пъти по-активен от азитромицина и левофлоксацина. Получени са нови рифамидинови производни, които проявяват висока активност срещу *Staphylococcus aureus*, които са резистентни към рифамидин [8]. Спин белязани противотуморни съединения са описани в [9].

Целта на настоящото съобщение е да се изследва антибактериалната активност на комплекси на 3-формил рифамидин-SV с тежки метали и производни на TEMPO(2,2,6,6-тетраметил-4 аминокиперидинил-N-оксид)

ЕКСПЕРИМЕНТ

Материали и реактиви

VOSO₄.5H₂O, CuSO₄ .5H₂O, FeCl₃.6H₂O, ZnSO₄.7H₂O са производство на фирмата "Мегск" Германия и са използвани без допълнително пречистване. 2,2,6,6-тетраметил - 4 - аминокиперидин-1-оксил (TEMPO) е производство на фирмата "Aldrich" -САЩ. Използва се щам *Escherichia coli-K12*, получен от Националната банка за промишлени микроорганизми и клетъчни култури- гр. София.

За култивиране на бактериите е използвана течна среда LB със следния състав: бактотриптон 10 g, бактодрождев екстракт 5 g, натриев хлорид 10 g. Хранителната среда се стерилизира за 20 min. при 1,0 МРа.

Получаване на комплекс на рифамидин с СиSO₄.5H₂O

Към 0,04 g разтвор на рифамидин в 4 ml метилов алкохол се добавя 0,014 g разтвор на СиSO₄.5H₂O в 4 ml метилов алкохол. Разтворите се смесват и разбъркват на магнитна бъркалка при стайна температура за 24 h. След това сместа престоява в хладилник, образуваната утайка се филтрува през филтър синя лента и се суши във вакуум ексикатор до постоянно тегло. (ИЧ-520 см⁻¹ Cu-O)

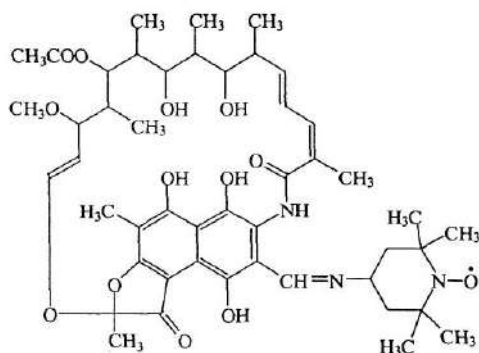
Получаване на комплекс на рифамидин с ZnSO₄.7H₂O

Към 0,04 g разтвор на рифамидин в 4 ml метилов алкохол се прибавят 0,016 g разтвор на ZnSO₄.7H₂O в същото количество алкохол. Разтворите се смесват и се разбъркват на магнитна бъркалка при стайна температура за 24 h. След това сместа престоява в хладилник, получената утайка се филтрува през филтър синя лента. Полученият комплекс се суши до постоянно тегло във вакуум ексикатор . (ИЧ-510 см⁻¹ Zn-O)

По подобен начин са получени и комплексите на рифамидин с FeCl₃.6H₂O.(ИЧ-515 см⁻¹ Fe-O) и VOSO₄ .5H₂O. (ИЧ-535 см⁻¹ V-O).

Получаване на спин белязан рифамицин [10,11]

Към 0,4 g / $5,5 \cdot 10^{-4}$ M/ разтвор на рифамицин в 20 ml бутилацетат се добавят 50 ml n-хексан. Към получения разтвор се добавят разтвор на 0,1 ml / $5,76 \cdot 10^{-4}$ M/ ТЕМПО в 50 ml n-хексан. Получената смес се разбърква на магнитна бъркалка в продължение на 3 h при стайна температура. Получената утайка се филтрува през филтър синя лента, промива се с n-хексан и се суши до постоянно тегло. Полученият продукт се пречиства чрез колонна хроматография / SiO_2 / с разтворител хлороформ-метанол. (ИЧ-N-O 1399 cm^{-1} ; -C=N 1654 cm^{-1} ; -C-N 1570 cm^{-1}) [Фиг.2]



Фиг. 2. Структура на спин белязан рифамицин.

Анализи

Инфрачервена спектроскопия (ИЧ)

Инфрачервените спектри на образците са регистрирани във вид на таблетки от KBr на спектрофотометър Bruker (Germany), FT-IR Tensor-27, в интервала $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Производните на рифамицина като рифампин, рифабутин, рифапептин се използват в медицината като антибактериално средство срещу широк спектър от Грам-отрицателни и Грам-положителни микроорганизми [12].

Рифамицините са индуктори на чернодробните цитохромни P450 ензими и поспециално на две от неговите изоформи - CYP 2D6 и CYP 3A4. По тази причина

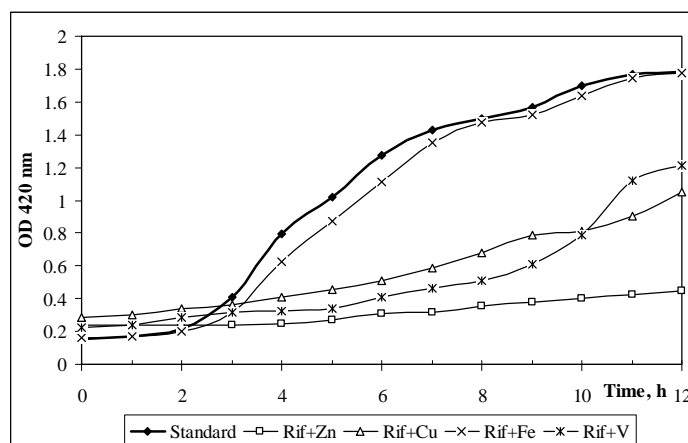
рифамицините увеличават метаболизма на ендогенни и екзогенни съединения.

За изследване на антибактериалната активност в началото беше проведен тест-експеримент. Бяха използвани стандартни микробиологични плаки. Експериментите са проведени в концентрационен интервал 2,0-0,01 mg/ml при температура $37 \text{ }^\circ\text{C}$. На тестваните съединения бяха определени минималните инхибиращи концентрации (МИК) срещу *Escherichia coli*. Най-висока антибактериална активност показва 3-формил рифамицин-SV (МИК=0,015 mg/ml) и комплексът на Zn-рифамицин (МИК=0,062 mg/ml).

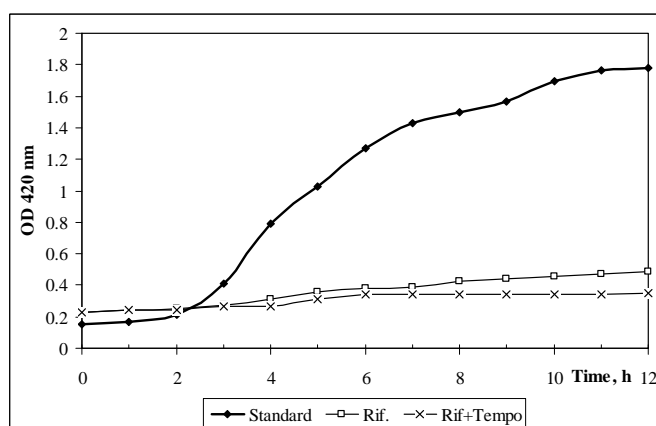
Антибактериалните свойства на различните съединения сме определили чрез сравняване на растежните криви с култура в чиста хранителна среда и с добавяне на съответното вещество към хранителната среда. Растежът на бактериите е проучен чрез определяне на оптичната плътност (OD) при дължина на вълната 420 nm. Във всички експерименти концентрацията на антибактериалните съединения е 0,120 mg/ml.

На фиг. 3. са представени растежните криви на стандартния разтвор (само хранителна среда) и с добавяне към хранителната среда, на комплексите на рифамицин с VO^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} .

Както се вижда, за стандарта началната фаза (лаг-фаза) е краткотрайна и продължава около два часа. Експоненциалната фаза продължава до около осем часа, след което размножаването на клетките спира и след десетия час броят на клетките не се увеличава. Това означава, че те са в стационарна фаза. Поради тази причина всички култивирания са с продължителност дванадесет часа. Инхибиращото действие на комплекса рифамицин с медни и ванадилни йони се проявява до осмия час от култивирането, като след това бавно започва размножителен процес. Той е по-ясно изразен при комплекса с ванадий. Значително висока антибактериална активност има комплексът с цинка. В този случай оптичната плътност на културалната среда се увеличава само с 0,2 единици, което показва, че цинкът проявяват бактерициден ефект. От представената фигура се вижда, че йоните на желязото не оказват инхибиращо влияние върху растежа на клетъчната култура.



Фиг. 3. Кинетични криви на натрупване на биомаса в присъствие на комплекси на рифамицин.



Фиг. 4. Кинетични криви на натрупване на биомаса в присъствие на рифамицин и спин белязан рифамицин.

На фиг. 4. са представени растежните криви на бактериите в присъствие на рифамицин и на модифициран рифамицин с ТЕМРО (спин-белязан рифамицин). В присъствие на рифамицин слаб растеж на клетките се наблюдава след седмия час. При добавяне в хранителната среда на модифициран рифамицин с ТЕМРО растеж на клетки не се наблюдава в целия дванадесет-часов интервал. Тези резултати показват, че модифицираният рифамицин с ТЕМРО действа бактерицидно. Той проявява висока активност и срещу *Mycobacterium tuberculosis*, *Proteus vulgaris*, *Streptococcus faecalis* и *Streptococcus pyogenes* [10]

Известно е, че бактерицидните вещества действат върху микробните клетки по различен начин: след като проникне в клетката, бактерицидното вещество предизвиква коагулация в протоплазмата; бактерицидните вещества, след като проникнат в микробната клетка, подтискат каталитичното действие на ензимните системи и

метаболитните процеси спират. Конкретно рифамицинът инхибира РНК-полимеразата на *Escherichia coli*, като това инхибиране се извършва само при инициирането на първата фосфодиестерна връзка от полинуклеотидната верига. [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени са комплекси на 3-формил рифамицин –SV с йони на тежки метали. Изследвана е антибактериалната им активност срещу бактериите *Escherichia coli*. По своята активност йоните на тежките метали могат да се подредят в следния ред: $Zn^{2+} > Cu^{2+} > VO^{2+} > Fe^{3+}$. Спин белязаният рифамицин проявява бактерициден ефект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wehrli, W., M. Staehelin, *Bacteriological Reviews*, v.35, 3, (1971), pp. 290-309

2. Neu, H., *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.24,3, (1983), pp.457-460
3. Saito, H., H. Tomioka, K. Sato, M. Emori, T. Yamane, K. Yamashita, K. Hosoe, T. Hidaka, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.35, 3, (1991), pp.542-547.
4. Fuji, K., A. Tsuji, S. Miyazaki, K. Yamaguchi, S. Goto, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.38, 5, (1994), pp.1118-1122.
5. Reddy, V., G. Nadadhur, D. Daneluzzi, V. Dimova, P. Gangadharam, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.39, 10, (1995), pp. 2320-2324.
6. Brooks, J., I. Orme, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.42, 11, (1998), pp. 3047-3048.
7. Robin, P., T. Reznik, A. Kutlin, M. Hammerschlag, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.47, 3, (2003), 1135-1136.
8. Murphy, C., S. Mullin, M. Osburne, J. van Duzer, J. Siedlecki, X. Yu, K. Kerstein, M. Cynamon, D. Rothstein, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, v.50, 3, (2006), pp. 827-834.
9. Райков, З., Е. Райкова, А. Желева, В. Гаджева, *Спин-белязани антитуморни съединения, София, 1998*
10. Raykov Z., K. Vassilev, G. Grigorova, A. Lyarova, A. Alexiev, G. Petrov, *Pharmazie*, v.63, (2008), pp. 61-66.
11. Патент за полезен модел, N 822, 2006, България
12. Emary W., P. Toren, B. Mathews K. Huh, *Drug Metabolism and Disposition*, v.26, 8, (1998), pp. 725-731.
13. McClure W., C. Cech, *The Journal of Biological Chemistry*, v. 253, 24, (1978), pp. 8949-8956.

РЕЦИКЛИРАНЕ НА ХЕТЕРОГЕННИ ПОЛИМЕРНИ СМЕСИ НА ОСНОВА
ПОЛИПРОПИЛЕН, ПОЛИЕТИЛЕН ВИСОКА ПЛЪТНОСТ И
ПОЛИЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Димитрина Кирякова, Атанас Атанасов, Георги Костов

RECYCLING OF HETEROGENEOUS POLYMER BLENDS BASED ON POLYPROPYLENE,
HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND POLYETHYLENETEREPTHALATE

Dimitrina Kiryakova, Atanas Atanassov, George Kostov

E-mail: dkiryakova@abv.bg

ABSTRACT

Three pairs of polymer blends (PP/PET, HDPE/PET, PP/HDPE) and one triple (HDPE/PP/PET) were obtained. Dependence of the content of PET on the physicomechanical properties of heterogeneous blends was studied. The possibility of using compatibilizers in polymer compositions was examined.

Key words: recycling, blends, polypropylene, high density polyethylene, polyethyleneterephthalate

ВЪВЕДЕНИЕ

Полиетиленететрефталатът (ПЕТ) се използва за производство на влакна, филми, бутилки с различно предназначение и др. Това се дължи на подходящите му физични, механични и други свойства, както и добрата преработваемост [1].

Свойствата на рециклираните полимерни материали на основа ПЕТ зависят от много фактори – състав, деструкция, наличие на различни замърсявания и др., но най-важна е съвместимостта между различните полимери. Влошената съвместимост води до лошо разпределение на компонентите в сместа и ниска адхезия между тях, което влияе негативно на физикомеханичните свойства. Съвместимостта на хетерогенните полимерни системи може да се подобри чрез различни методи. Първият се състои в добавяне на трети компонент, притежаващ сегменти (блок, присадени съполимери и др.), способни на специфично взаимодействие или химична реакция с част от композицията [2]. Вторият метод се състои в смесване на ПЕТ с подходящи функционални полимери, способни да взаимодействат химично с крайните групи на полиестера [3]. Друга възможност е да се синтезират съполимери „in situ” при смесването в стопилка чрез използване на подходящи полимери, съдържа-

щи функционални групи, които взаимодействат с другия полимерен компонент – карбонилни, анхидридни, епоксидни и др. [4].

За подобряване съвместимостта на смеси от ПЕТ и полиетилен висока плътност (ПЕВП), Kalfoglou и сътр. [5] тестват различни съвместяващи добавки – напр. съполимер на етилен с глицидилметакрилат, хидрогениран съполимер на стирен/бутадиен/стирен с присаден малеинов анхидрид и малеинов анхидрид, модифициран със съполимер на етилен с метилакрилат. Най-добър съвместяващ ефект е получен при използване на съполимери, съдържащи епоксидни функционални групи, поради факта, че те могат да взаимодействат с крайните хидроксилни и карбоксилни групи на ПЕТ. Установено е, че за смеси от 80% ПЕВП и 20% ПЕТ най-ефективно е да се получи „in situ” съполимер на етилен с глицидилметакрилат в сместа [6]. Akkapreddi и сътр. [7] показват, че смесите без съвместяваща добавка и съдържание на 50% ПЕТ са изключително крехки. При относително големи концентрации на съполимер на етилена с глицидилметакрилат (10%) в системата са получени задоволителни свойства, относително удължение при опън 55% и увеличаване на якостта на удар по Изод от 16 на 134 J/m.

Подобни съвместяващи добавки са използ-

вани и при композиции на основа полипропилен (ПП) и ПЕТ [8, 9].

Целта на настоящата работа е да се изследва влиянието на два типа съвместяващи добавки върху рециклирането и свойствата на двойни и тройни полимерни смеси на основа полипропилен, полиетилен висока плътност и полиетилентерафталат.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Използвани са полиетилен висока плътност с индекс на стопилка 1,9 – 3,4 g/10 min и плътност 0,954 – 0,960 g/cm³, марка "Булен", производство на „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД, вторични полипропилен и полиетилентерафталат. Като съвместяващи добавки са използвани полимерна композиция на основа ПЕВП, пластификатори и други компоненти [10] и блоксъполимер "Lotader AX 8860", продукт на фирмата Arcema Co., Франция [11], означени съответно като добавка 1 и добавка 2.

Рециклираните ПП и ПЕТ се смилат на лабораторна роторна мелница (Fritsch, Германия). Съгласно изискванията [12, 13], предявени към ПЕТ, смленият материал се суши в лабораторна вакуум сушилня при 423 К за 6 h.

От ПЕВП и смлените отпадъци от ПЕТ се подготвят смеси в съотношение 90:10, 80:20 и 65:35 без добавка и с добавки 1 и 2 в количество 5 mass%. Смесите се хомогенизират в лабораторен екструдер с отношение на дължината на шнека към диаметъра му (L/d) 7 и 15 при 543 К. Аналогично се изготвят смеси от ПП/ПЕТ в съотношение 90:10, 80:20 и 65:35 без добавка и с добавки 1 и 2 в количество 5 mass%. Преработват се при същите условия. За ПЕВП/ПП композициите компонентите са в следните съотношения – 25:75, 50:50 и 75:25. Хомогенизират се в лабораторен екструдер с $L/d = 15$ при 463 К. Подготвени са и тройни смеси от ПЕВП/ПП/ПЕТ в съотношения: 45:45:10, 40:40:20 и 32,5:32,5: 35. Смеси-те също са без и с посочените добавки и количество спрямо останалите компоненти.

Получените двойни и тройни полимерни композиции са пресовани на хидравлична преса (Celst, Италия) при 15 МПа и 540 К, а ПЕВП/ПП композициите – при 463 К.

Индексът на стопилка за оптималната тройна смес при различна кратност на преработка е определен на апарат MFI 3350 (Prodemat, Франция) при температура 538 К и натовар-

ване 2,160 kg. Сканиращите електронно микроскопски изследвания са проведени на микроскоп на фирмата "Hitachi", модел SEM S-4500.

Якостнодеформационните свойства са определени на динамометър INSTRON 4203 (Англия) при скорост 50 mm/min и стайна температура. Якостта на удар е определена по метода на Шарпи, kJ/m². Плътността при стаяне е определена по формулата: $\rho = \frac{MFI}{MVI}$,

g/cm³, където MFI – течливостта по MFI метода, g/10 min, а MVI – течливостта по MVI метода, cm³/10 min.

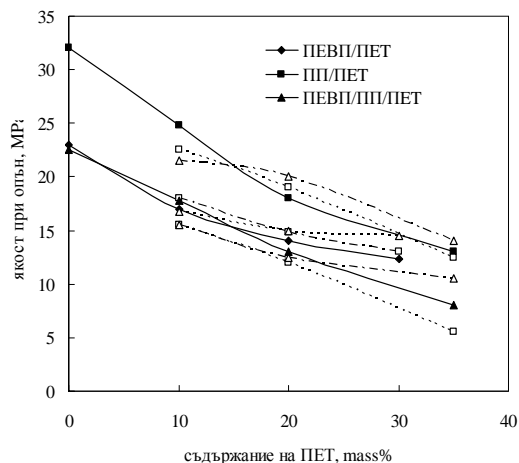
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Изследвани са три моделни двойки полимери (ПП/ПЕТ, ПЕВП/ПЕТ, ПП/ПЕВП) и една тройна (ПЕВП/ПП/ПЕТ). Първоначално е изследвано влиянието на количеството от ПЕТ върху физикомеханичните свойства на хетерогенните смеси ПП/ПЕТ и ПЕВП/ПЕТ. Следи се промяната на якостта при опън (σ , МПа), относителното удължение (ϵ , %), модула на *Young* (Y , МПа) и якостта на удар ($\sigma_{уд}$, kJ/m²).

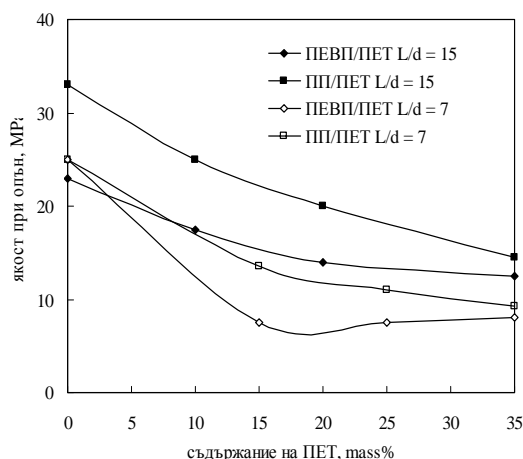
На фиг. 1 и 2 са отразени зависимостите на якостта при опън от съдържанието на ПЕТ в смесите (♦, ■, ▲ – за съответните смеси без добавка; □ – с добавка 1 и Δ – с добавка 2). От хода на всички криви се вижда, че с увеличаване на съдържанието на ПЕТ якостта се влошава. Аналогична е промяната и за останалите физикомеханични показатели (Таблица 1). Това се дължи на хетерогенния характер на получените полимерни композиции.

От Фиг. 2 се вижда също, че при $L/d = 15$ якостта на композициите е значително по-висока от тази при $L/d = 7$. Тази зависимост е по-добре изразена за смесите на основа ПП/ПЕТ. По-добрите показатели на посочените композиции се дължат на по-доброто хомогенизиране. Затова някои изследователи изготвят полимерните смеси на два етапа [14], други препоръчват екструдер с по-голямо L/d .

Съществуват разработки, посветени на целенасоченото синтезиране на блоксъполимери и тяхната модификация за подобряване на съвместимостта на разнородни полимери [15]. Количеството на този вид добавки варира в широки граници (от 5 до 25 mass%), но с



Фиг. 1. Зависимост на максималната якост на смеси от ПЕВ/ПЕТ, ПП/ПЕТ и ПП/ПЕВ/ПЕТ (при постоянно отношение между ПП/ПЕВ/ПЕТ = 1:1) от съдържанието на PET



Фиг. 2. Зависимост на максималната якост на смеси от ПЕВ/ПЕТ и ПП/ПЕТ без добавка от съдържанието на PET при различно отношение L/d

оглед на технологичен и икономически ефект оптималното им количество е около 5 mass%. Именно в такова количество са внасяни използваните от нас добавки.

Ефектът от влиянието на добавките е изследван чрез установяване на промяната на якостта на удар и при опън, относителното удължение и модула на *Young*. От кривите за якостта при опън (Фиг. 1) се вижда, че добавките проявяват своето действие при количества на PET в сместа над 20 mass%. Прибавянето на добавка в сместа ПЕВ/ПЕТ при количество на PET, по-малко от 20 mass%, не променя якостта. При повишаване на количеството на PET, добавка 2 увеличава якостта повече, отколкото добавка 1. Същото важи и за якостта на удар и относителното удълже-

ние. Внасянето на добавките в сместа ПП/ПЕТ дори влошава слабо модула на *Young*. Има известно увеличаване на якостта на удар (Таблица 1), което е в съответствие с резултатите от други изследвания [14].

За да се премине към тройната система от полимери, се оптимизира състава на двойката ПЕВ/ПП. За целта са изработени смеси в съотношение ПЕВ/ПП = 25:75, 50:50 и 75:25. На тях са снети якостта при опън (от 23 до 32 МРа за композицията ПЕВ/ПП), якостта на удар, относителното удължение при опън и модулет на *Young* (Таблица 1). При изследваните съотношения между компонентите няма рязка промяна в якостта при опън и затова при изработване на тройната композиция ПЕВП и ПП са взети в съотношение 1:1. Изработени са смеси с количество на PET спрямо останалите компоненти 10, 20 и 35 mass%, без добавка и с двете добавки в количество 5 mass%. Това е направено, за да се проследи влиянието на двете добавки върху свойствата на тройните композиции – Фиг. 1 и Таблица 1. От хода на кривите се вижда, че при количество на PET 10 mass% добавките влошават якостта. С увеличаване на количеството на полярния полимер над 20 mass%, добавките започват да проявяват своя ефект. Добавка 1 не увеличава якостта при опън на тройната композиция, дори я влошава, докато добавка 2 увеличава якостта при опън и удар.

Следващият етап от настоящата работа е избирането на оптимален състав на тройната композиция. Въз основа на получените резултати е избрана сместа с 20 mass% съдържание на PET. При по-високо съдържание на PET се влошава силно качеството на сместа и нейната преработваемост. Оптималната смес е преработена петкратно, за да се отчете влиянието на кратността на преработка върху свойствата ѝ.

На Фиг. 3 е показана промяната на якостта при опън от кратността на преработка. От нея се вижда, че тя не се променя значително при сместа без добавка, докато при сместа с добавка 2 при втория цикъл на преработка якостта се повишава от 12 на 18 МРа и почти не се променя до четвъртия цикъл на преработка. Този скок при двукратната преработка може да се обясни с по-добрата хомогенизация на сместа. Добавката е в много малко количество в сравнение с останалите компоненти и е необходимо по-добро смесване. Същият извод може да се направи и от зави-

Таблица 1. Зависимост на някои физикомеханични свойства на смеси на основа ПЕВП/ПЕТ, ПП/ПЕТ, ПЕВП/ПП/ПЕТ и ПЕВП/ПП в различни съотношения без добавка и с добавка 1 и 2

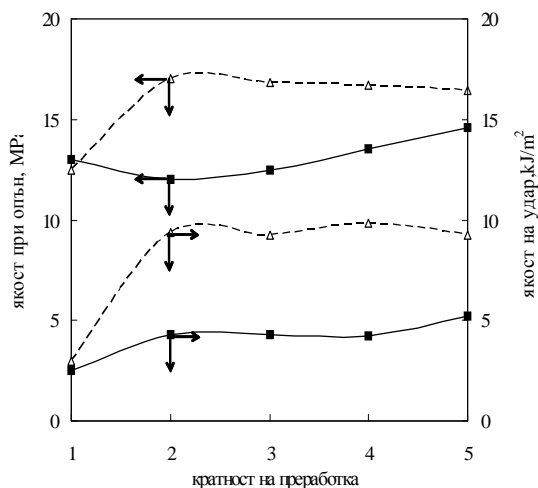
Показатели	ПЕВП/ПЕТ			ПП/ПЕТ			ПЕВП/ПП/ПЕТ			ПЕВП/ПП		
	90:10	80:20	65:35	90:10	80:20	65:35	45:45:10	40:40:20	32,5:32,5:35	25:75	50:50	75:25
ε , %												
без добавка	8,2	5,5	3,4	24,7	19,3	13,9	7,1	3,9	2,9			
с добавка 1	11,6	6,8	3,5	23,1	19,5	13,1	5,8	3,9	2,9	10,9	12,7	12,8
с добавка 2	8,4	6,2	4,7	21,9	21,1	14,6	5,0	4,2	2,9			
Y , МРа												
без добавка	573	631	632	865	853	950	616	678	584			
с добавка 1	509	608	716	796	836	876	631	614	448	577	540	473
с добавка 2	514	536	624	722	811	792	557	542	614			
$\sigma_{уд}$, kJ/m ²												
без добавка	12,7	5,1	4,5	5,9	3,4	3,0	5,4	3,1	2,4			
с добавка 1	25,5	5,2	4,1	9,8	4,7	3,6	3,8	3,6	2,8	8,0	2,4	6,9
с добавка 2	24,2	7,2	5,2	8,3	6,0	3,7	7,0	3,7	3,3			

симостите на Фиг. 3 за якостта на удар в зависимост от кратността на преработка. Вижда се, че без добавка якостта на удар не се променя съществено, докато с добавка при втория цикъл на преработка якостта нараства от 4 на 10 kJ/m².

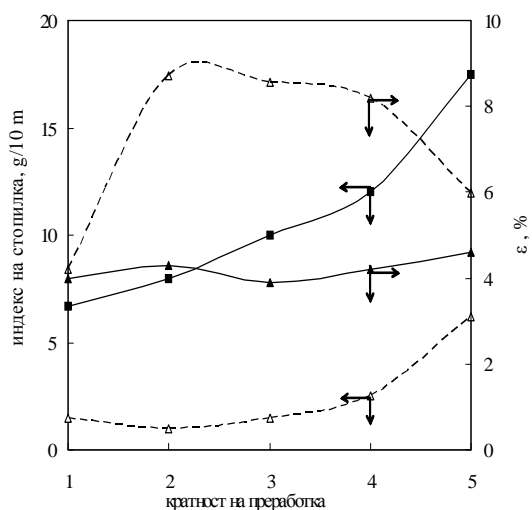
На Фиг. 4 са показани промяната на индекса на стопилка от кратността на преработка за тройната система ПЕВП/ ПП/ПЕТ = 40:40:20 без и с добавка 2. Известно е, че индексът на стопилка е косвен показател за промяна на молекулната маса на преработваните полимери. От изменението на хода на кривата на сместа без добавка може да се съди за значителни деструкционни процеси, които са ясно изразени след третия цикъл на преработка. Съпоставяйки взаимното разположение на двете криви, се вижда, че още при първата преработка добавката спомага за междуфазовото и междумолекулното взаимодействие между компонентите на сместа (индекса на стопилка е 4,5 пъти по-нисък). Освен това се вижда, че чак след четвъртия цикъл на преработка индекса на стопилка се увеличава до 6,2 g/10 min, т. е. започва термична деструкция на изследваната композиция.

В Таблица 2 са показани зависимостите на модула на *Young*, плътността в стопено състояние и обемният индекс на течене (*MFI*, cm³/10 min). Последните два показателя са важни за определяне производителността на екструдера. Модулът на *Young* се понижава при използване на добавка 2 и с повишаване на кратността на преработка. Същото се наблюдава и при плътността в стопено състояние. Обемният индекс на течене на композициите е значително по-нисък при използване на добавка 2 и силно се повишава с увеличаване на кратността на преработка, достигайки до 32,0 cm³/10 min при петия цикъл на преработка.

На Фиг. 5 а е показана микрофотография на композицията на основа ПЕВП/ПЕТ = 65:35 без добавка. Дискретната фаза от ПЕТ представлява зърна (“яйце”) в матрицата от ПЕВП с ясно изразена фазова граница между тях. За посочената композиция при същото съотношение на компонентите с използване на добавка 2, двете фази се размиват. Дискретната фаза е добре разпределена със слабо изразени хетерогенни области.



Фиг. 3. Зависимост на максималната якост и якостта на удар на смес от ПЕВП/ПП/ПЕТ = 40:40:20 от кратността на преработка



Фиг. 4. Зависимост на индекса на течене и относителното удължение при опън на смес от ПЕВП/ПП/ПЕТ = 40:40:20 от кратността на преработка

От перпендикулярния изглед на Фиг. 5 б се вижда, че има зърнца, измъкнати от полимерната матрица. Това е в съответствие с данните от механичните изпитания (Фиг. 1 и Таблица 1).

Аналогично на посочените по-долу снимки за композициите с ПЕВП и тези на основа ПП/ПЕТ = 80:20 без добавка системата е двуфазна с добре очертани междуфазови граници. Отново дискретната фаза е под формата на зърнца в матрицата от ПП (Фиг. 5 в). Структурата е твърде различна – сферите са с

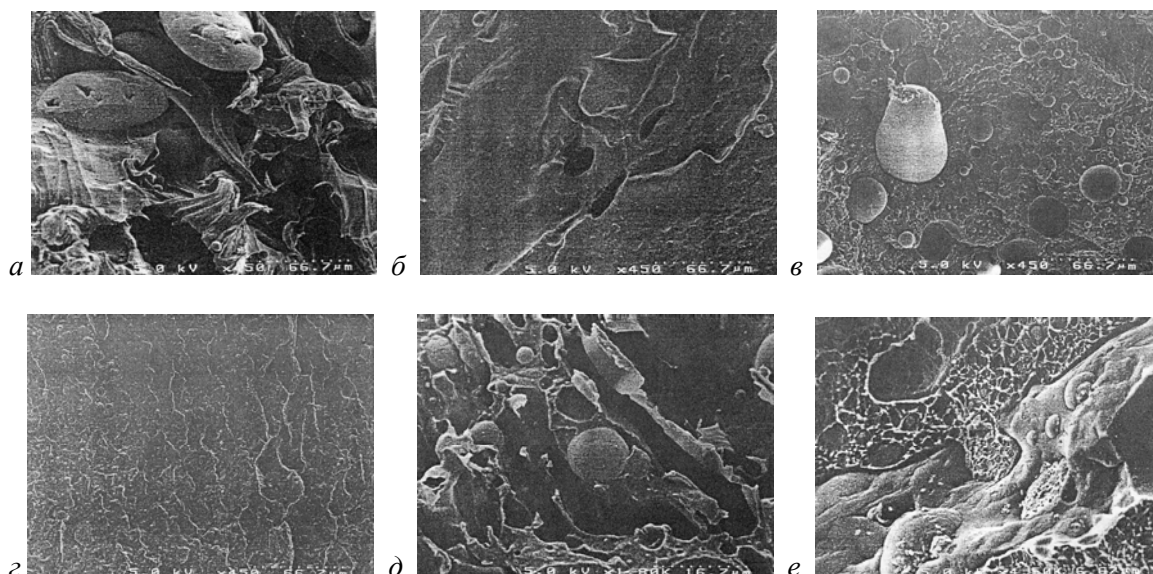
Таблица 2. Зависимост на модула на *Young*, плътността в стопено състояние и обемния индекс на течене от кратността на преработка на смес ПЕВП/ПП/ПЕТ = 40:40:20 без добавка и с добавка 2

Показатели	ПЕВП/ПП/ПЕТ 40:40:20				
	1	2	3	4	5
<i>Y</i> , МПа					
без добавка	680	650	640	615	-
с добавка 2	540	460	465	445	445
ρ , g/cm ³					
без добавка	0,65	0,57	0,54	0,54	0,55
с добавка 2	0,91	0,85	0,84	0,79	0,75
<i>MVI</i> , cm ³ /10 min					
без добавка	12,4	12,3	18,5	22,7	32,0
с добавка 2	2,3	2,3	2,6	3,8	8,0

различни размери.

На следващата Фиг. 5 г се вижда, че степента на хомогенизация на хетерогенната бикомпонентна система ПП/ПЕТ = 80:20 с добавка 2 е увеличена. Тук също се наблюдават зони, които под действието на добавката се съвместяват с матрицата. Дори зърната се вграждат в полипропиленовата матрица. Зърната все пак съществуват и съвместяващият ефект не е толкова добър.

При тройната композиция ПЕВП/ПП/ПЕТ = 32,5:32,5:35 без добавка също се наблюдава разслояване на фазите. ПЕВП и ПП образуват полиолефинова матрица, в която се разпределят зърната от ПЕТ (Фиг. 5 д). Виждат се топчета от ПЕТ и измъкнати гнезда. Композицията е със силно изразена хетерофазна структура. За посочената тройна композиция и при използване на добавка 2 се наблюдава подобряване на хомогенността. Въпреки че добавката оказва съвместяващото действие, все пак се наблюдава известна хетерофазност. При използване на добавка 1 отново се наблюдават плътни дебели влакна от ПП, заедно с по-разпръснатите структури на ПЕВП и ясно виждащи се зърна от ПЕТ. Няма съвместяващо действие, което е напълно обяснимо с факта, че добавка 1 не съдържа полярни групи. Случаят е подобен с този на Фиг. 5 д, но има и разлята фазова граница. Това е полиолефиновата матрица, която добавката съвместява, но не може да съвмести ПЕТ. Ясно се очертават трите фази – плътна от ПП, от кои-



Фиг. 5. Микрофотографии (увеличение $\times 450$) на смеси от ПЕВП/ПЕТ = 65:35 без добавка (а) и с добавка 2 (б); ПП/ПЕТ = 80:20 без добавка (в) и с добавка 2 (г); ПЕВП/ПП/ПЕТ = 32,5:32,5:35 без добавка (д) и с добавка 1 (е)

то са измъкнати ПЕТ зърна, ПЕВП, граничещ с ПП, и измъкнати ПЕТ зърна (Фиг. 5 е).

ИЗВОДИ

Установено е, че съдържанието на ПЕТ в двойните (ПП/ПЕТ, ПЕВП/ПЕТ, ПП/ПЕВП) и тройни (ПЕВП/ПП/ПЕТ) смеси не трябва да е над 35 mass% поради понижаване на якостно-деформационните характеристики и влошаване на преработваемостта. Положително влияние на добавките в получените хетерогенни смеси се проявява при съдържание на ПЕТ над 20 mass%. При това добавката "Lotader AX 8860" е по-съвместима и по-подходяща, особено при якостта на удар.

ЛИТЕРАТУРА

1. Paci, M. and F. P. La Mantia, *Polym. Degrad. Stab.*, **61**, (1998), p. 417.
2. Guerrero, C., T. Lozano, V. Gonzalez and E. Arroyo, *J. Appl. Pol. Sci.*, **82**, (2001), p. 1382.
3. Park, J. K., D. H. Kim and K. D. Suh, *J. Appl. Pol. Sci.*, **78**, (2000), p. 2227.
4. Datta, S. and D. J. Lohse. *Polymeric Compatibilizers*, Hanser Publ., Munich, 1996, p. 196.
5. Kalfoglou, N. K., D. S. Skarfidis, J. K. Kallitsis, J.-C. Lambert and L. Van der Stappen, *Polymer*, **36**, (1995), p. 4453.
6. Penco, M, M. A. Pastorino, E. Occhiello, F. Garbassi, R. Braglia and G. Giannotta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, (1995), p. 329.
7. Akkapeddi, M. K. and B. Van Buskirk, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **67**, (1992), p. 317.
8. Papadopoulou, C. P. and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, **41**, (2000), p. 2543.
9. Патент България № 94982, 1991.
10. Pietrasanta, Y, J. J. Robin, N. Torres and B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, (1999), p. 142.
11. Oyman, Z. O. and T. Tinçer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, (2003), p. 1039.
12. Ryauzov, A. N., V.A. Gruzdev and I. P. Baksheev. *Technology for the production of chemical fibers*, Khimiya, Moscow, 1980.
13. Kargin, V. A. *Encyclopedia of Polymers*, Vol. 3, Soviet Encyclopedia, Moscow, 1977, p. 108.
14. Boitevin, B., M. Khamlichi and Y. Pietrasanta, *J. Appl. Polim. Sci.*, **55**, (1995), p. 191.
15. Papadopoulou, C. P. and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, **41**, (2000), p. 2543.

Представена за печат на 10.10.2012 г.

ПОЛУЧАВАНЕ НА ХИБРИДНИ СЪПОЛИМЕРИ, СЪДЪРЖАЩИ ПОЛИПЕПТИДНИ БЛОКОВЕ

Емилия Иванова¹, Ивайло Димитров¹, Севдалина Турманова
¹Институт по полимери, Българска академия на науките, София 1113

SYNTHESIS OF HYBRID COPOLYMERS CONTAINING POLYPEPTIDE BLOCKS

Emilya Ivanova¹, Ivaylo Dimitrov¹, Sevdalina Turmanova
¹*Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1113, Bulgaria*
E-mail: e.d.ivanova@abv.bg

ABSTRACT

In the present work, self-associating hybrid copolymers containing thermosensitive and polypeptide blocks were synthesized via controlled ring-opening polymerization of N-carboxyanhydride (NCA) of Z-L-lysine (Z-L-Lys-NCA), initiated by functional macroinitiators poly(N-isopropylacrylamide) containing 10 mol. % of poly(ethylene glycol) grafts and a terminal primary amine group (PNIPAm-g-PEG)-NH₂. The formation of the copolymers was confirmed using IR spectroscopy, ¹H NMR and GPC analysis

Key words: *Self-associating hybrid copolymers, N-carboxyanhydride of Z-L-lysine (Z-L-Lys-NCA), properties*

ВЪВЕДЕНИЕ

Съвременната наука проявява голям интерес към получаването на нови полимери с дефинирани състав и свойства. Полимерите с блокова архитектура са в основата на разнообразен клас материали, особено значими за науката с различните си биомедицински приложения. Блоковите съполимери могат да самоасоциират в агрегати с различна морфология (мицели, весикули, цилиндрични и комплексни структури) и това тяхно свойство е в основата на дизайна на нови материали и структури, обединяващи различни характеристики [1,2]. Важен подход при дизайна на биоматериали е създаването на т. нар. хибридни съполимери, съдържащи синтетични и полипептидни сегменти. Целта е да бъдат комбинирани предимствата на синтетичните полимери и биополимерите. Хибридните полимери притежават едновременно биосъвместимост и биоразградимост, характерни за биополимерите, и разнообразие от структури и контролирани свойства, които се дължат на

синтетичните полимерни сегменти.

Поли(N-изопропилакриламид)-ът (PNIPAm) е термочувствителен полимер с долна критична температура на разтваряне във вода ~ 32 °C. Под тази температура той е хидрофилен, а над нея става хидрофобен. Това го прави подходящ за получаване на т.нар. „двойно-хидрофилни” хибридни блокови съполимери. При повишаване на температурата тези съполимери от водоразтворими стават амфифилни, като образуват агрегати се стабилизират от разтворимите полипептидни блокове. Тъй като полипептидните сегменти са чувствителни към промени в рН на средата, а синтетичният блок е термочувствителен, то хибридният съполимер става чувствителен едновременно и на двата вида външни въздействия. Това открива нови възможности за по-фино насочване на преноса и освобождаването на лекарства при биомедицински приложения.

Температурният преход на PNIPAm може да бъде насочен в една или друга посока чрез включването му в съполимери, съдържащи функционални групи или блокове, склонни към специфични взаимодействия. В зависимост от

техния характер може да се създадат много чувствителни системи, които да показват комплексно поведение [3].

Полиетенгликолят (PEG) дава много атрактивна комбинация от свойства като отлична разтворимост във вода, голяма гъвкавост на полимерните вериги, ниска токсичност, имуногенност и антигенност. PEG-полипептидните хибридни съполимери с потенциални приложения в системите за пренос на лекарства се отличават с ниска токсичност, биоразградимост и формиране на стабилни агрегати. В резултат на вътрешно-и междумолекулни взаимодействия между полипептидните вериги се постига контролирано освобождаване на лекарствени средства, без да се нарушава колоидната стабилност на частиците.

Присъствието на полипептидните блокове позволява формирането на интересни супрамолекулни наноструктури. Това се осъществява посредством йерархичното им самоасоцииране в маса и в разтвор, дължащо се до голяма степен на образуването на характерните за протеините структури чрез вътрешно- и междумолекулни взаимодействия [4-7]. Получаването на хибридни блокови съполимери, съдържащи полипептиден сегмент, се извършва по два метода:

- твърдофазен-пептиден синтез и последващо сдвояване с карбоксилно функционализиран полимер;

- чрез полимеризация с отваряне на пръстена на *N*-карбоксианхидрид (NCA) на α -аминокиселини, иницирана от аминокиселинофункционализиран макроинициатор.

Първият метод позволява получаването на много добре дефинирани полимери с монодисперсен полипептиден сегмент. Недостатък на този подход е, че е скъп, многостепенен и отнемаш много време процес. Добивите са ниски и няма възможност за получаване на високомолекулни продукти.

Полимеризацията на NCA от друга страна е сравнително лесно изпълнима и позволява получаването на по-големи количества продукт. Поради комплексния механизъм на полимеризацията получените полипептиди често са с широко разпределение по молекулни маси, което налага фракциониране на продуктите и изолиране на монодисперсните съполимерни фракции [8,9].

Разработени са няколко подхода за постигане на по-добър контрол над полимеризацията на NCA. Най-ефективен и лесно

изпълним е методът на *Dimitrov u Schlaad* [10], в основата на който е превръщането на първичната аминна група на макроинициатора в амониева сол и протичане на полимеризацията при повишена температура. С този метод се избягват страничните реакции.

В съответствие с гореизложеното, може да се обобщи, че проблематиката, дискутираща намирането на подходящи условия за синтезирането на нови хибридни съполимери с потенциални медицински приложения, понастоящем е обект на интензивни изследвания. Представяната работа има за цел синтезирането на нови самоасоцииращи хибридни съполимери, съдържащи полипептидни блокове, чрез контролирана полимеризация на *N*-карбоксианхидриди на α -аминокиселини (*Z-L-Lysine*), иницирана от функционални макроинициатори.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Материали и реактиви

N-изопропилакриламид (NIPAm, 97%), прекристализиран от смес на хексан и толуен в обемно съотношение 65:35. Калиев пероксидсулфат (KPS, $\geq 99\%$), прекристализиран от воден разтвор. Полиетенгликол метакрилат (PEG-MA, $M_n \sim 500$ Da). *N,N*-диметилформамид (DMF, 99,8%) и етилацетат (EtAc, 99,8%), дестилирани преди употреба. Трифосген ($\geq 99\%$), α -аминоетантиол хидрохлорид (AET, HCl, 98%), ϵ -benzyloxycarbonyl-*L*-lysine (ZLLys, 98%, Fluka), трифлуорооцетна киселина (TFA, 99%) и HBr (33 mass. % в CF₃COOH) са използвани във вида, в който са получени. *N*-карбоксианхидрид на *Z-L*-лизин (*Z-L-Lys-NCA*) е приготвен от *Z-L*-лизин, трифосген и етилацетат, пречистени по методи, описани от Poché [11].

Полимеризационни процедури

Синтез на *N*-карбоксианхидрид на *Z-L*-лизин (*Z-L-Lys-NCA*)

Z-L-Lysine (6 g, 180 ml етилацетат) се суспендира при постоянно нагриване и разбъркване. Към получената суспензия се добавя 2,12 g трифосген и се кипи под Ar-среда до обезцветяване (~5 h.). Разтворът се охлажда до -5 °C и се промива (60 ml охладена дестилирана вода и 60 ml охладен 0,5 % натриев хидрогенкарбонат). Органичният слой се суши с натриев сулфат (2-3 h) и се филтрува за отделяне на

сушителя. Следва концентриране на разтвора до 1/3 от обема му чрез вакуум дестилация и утаяване с равен обем петролев етер. Утайката се филтрува и суши под вакуум. Полученият мономер се разтваря в етилацетат (30 ml) и филтрува през шотов филтър. Разтворът се концентрира чрез вакуум дестилация и продуктът се преутаява в петролев етер. След изсушаване под вакуум добивът на *N*-карбоксиянхидрид на *Z-L*-лизин (*Z-L*-Lys-NCA) е ~ 2,8 g.

Синтез на термочувствителен макроинициатор

Приготвя се разтвор (5 g NIPAm, 2,61g PEG-MA, 43 ml дестилирана H₂O), който се дегазира при 29 °C чрез продухване с Ar в продължение на 60 min. Едновременно се приготвят разтвори на KPS (0,24 g, 5 ml дестилирана H₂O) и AET.HCl (0,25 g, 2 ml дестилирана H₂O). Двата разтвора се дегазират в продължение на 60 min и се прибавят бързо и последователно към разтвора на мономера и макроинициатора. Полимеризацията се провежда при 29 °C, под аргон за 18 h. Следва диализиране на разтвора (168 h в дестилирана H₂O) и последваща лиофилизация на полимерния разтвор (24 h) за получаване на крайния продукт.

Получаване на блоков съполимер (PNIPAm-g-PEG)-b-PLLys чрез контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на *N*-карбоксиянхидрид на *Z-L*-лизин (ZLLys-NCA)

Към предварително изсушени под вакуум 1,45 g (PNIPAm-g-PEG) и 0,8 g *Z-L*-Lysine-NCA се прибавят съответно 10 ml и 5 ml DMF. Разтворите се вакуумират и дегазират. Следва бавно прибавяне на разтвора на *Z-L*-Lysine-NCA към разтвора на PNIPAm -g-PEG в Ar среда.

Полимеризационната реакция се провежда в инертна среда при 60 °C за 120 h. Следва изпаряване на разтворителя под вакуум и екстрахиране на остатъка с ацетон в продължение на 24 h. Полимерът се изолира чрез филтруване през шотов филтър и сушене под вакуум.

Освобождаване на защитните групи в полимера

Полученият полимер се третира с CF₃COOH и HBr в продължение на 60 min, след което към него се добавя охладена дестилирана H₂O. Следва екстрахиране на сместа с охладен диетилов етер, промиване (5 x 10 ml диетилов етер) и неутрализиране на водния слой с 10n NaOH. Разтворът се диализира в дестилирана H₂O и лиофилизира за изолиране на хибридният съполимер.

Анализи

Ядрено-магнитен резонанс (ЯМР)

ЯМР-спектрите на анализирани образци са регистрирани на апарат Bruker (Germany), Avance II, 600 MHz чрез разтваряне в деутериран разтворител. Като вътрешен стандарт е използван тетраметилсилан или остатъчният сигнал на разтворителя.

Инфрачервена спектроскопия (ИЧ)

Инфрачервените спектри на образците са регистрирани във вид на таблетки от KBr на спектрофотометър Bruker (Germany), FT-IR Tensor-27, в интервала 4000 – 400 cm⁻¹.

Гелпроникваща хроматография (ГПХ)

Молекулно-масовите разпределения на синтезираните макроинициатор и блоков съполимер са определени в *N,N*-диметилформамид със скорост 1ml/min на предколونا (Polymer Laboratories) + GRAM 100 Å (Polymer Standards Service) + 2 x Mixed-C (Polymer Laboratories) колонна система, калибрирана с полистиренови стандарти.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Проведена е съполимеризация на мономерите NIPAm и PEG-MA в присъствие на α -аминоетантиол хидрохлорид за въвеждане на аминоксидна група в съполимерната верига. Получен е макроинициатор на основата на поли(*N*-изопропил-акриламид), съдържащ 10 mol % странични вериги от полиетенгликол и крайна първична аминна група под формата на амониев хидрохлорид (PNIPAm-g-PEG)-NH₃⁺Cl⁻. Впоследствие той е използван да инициира контролираната полимеризация на *Z-L*-Lys-NCA по метода на Dimitrov и Schlaad [10].

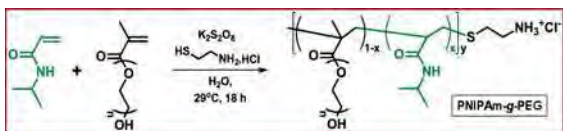


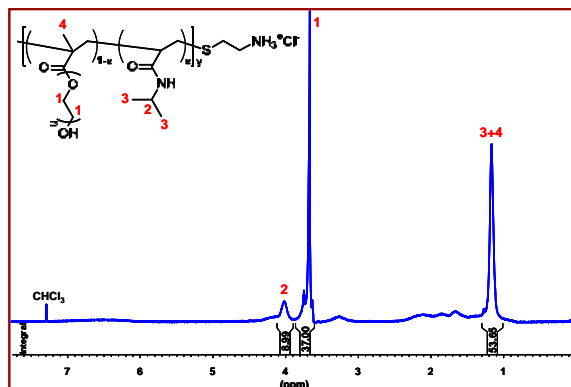
Схема 1. Реакция за получаване на термочувствителен макроинициатор

На Схема 1 е илюстрирана реакцията за получаване на макроинициатора заедно с полимеризационните условия на протичането й - разтворител, температура и продължителност. Намерени са подходящи условия за протичане на реакцията-температура 29 °C и времетраене 18 h.

Съставът на получения макроинициатор (PNIPAm-g-PEG)-NH₃⁺Cl⁻ е определен с ¹H ЯМР анализ (n = 9; x = 0.9) в разтворител деутериран трихлорметан.

На фиг. 1 е представен ¹H ЯМР спектър на синтезияния макроинициатор. За определяне на молекулната му маса е използван аналитичен метод - титруване на крайните аминогрупи. Установено е, че y = 108, а M_n = 16700 за (PNIPAm-g-PEG)-NH₂HCl.

Следващите реакции, свързани с провеждане на контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на предварително синтезияния *N*-карбоксианхидрид на *Z*-*L*-лизин (ZLLys-NCA), водят до получаване на хибридите съполимери.



Фиг. 1. ¹H ЯМР спектър на (PNIPAm-g-PEG)-NH₂HCl в CDCl₃

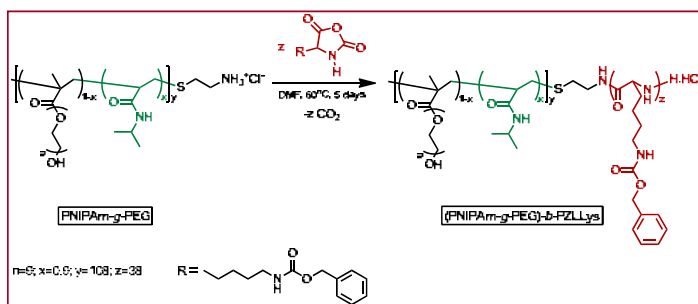
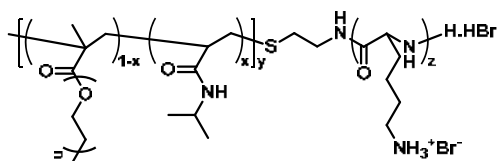


Схема 2. Реакция на контролирана полимеризация на *N*-карбоксианхидрид на *Z*-*L*-лизин (ZLLys-NCA), инициирана от функционалния макроинициатор (PNIPAm-g-PEG)-NH₃⁺Cl⁻

На Схема 2 е представена реакцията на контролирана полимеризация на *N*-карбоксианхидрида на *Z*-*L*-лизин (ZLLys-NCA), инициирана чрез синтезияния функционален макроинициатор за получаване на нови самоасоцииращи хибридни съполимери, съдържащи термочувствителни и полипептидни блокове.



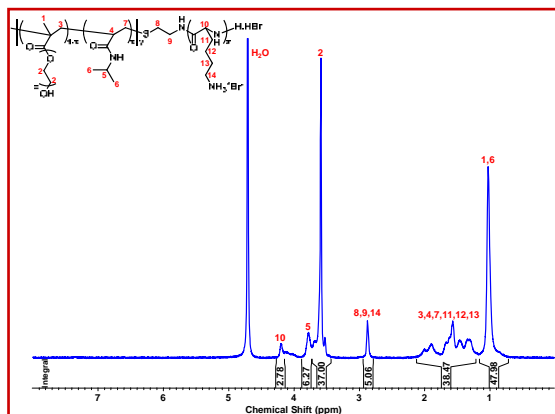
Фиг. 2. Структурна формула на хибриден съполимер

След освобождаване на защитните групи от полипептидният блок се получават полифункционални хибридни съполимери ((PNIPAm-g-PEG)-b-PLys) - Фиг. 2.

Предложеният метод на контролирана полимеризация цели постигане на предварително дефинирани молекулно-масови характеристики и функционалност на полимерите.

Получените блокови съполимери ((PNIPAm-g-PEG)-b-PZLLys) са охарактеризирани със спектрални методи като ЯМР и ИЧ-спектроскопия. За определяне степента на полимеризация на полипептидният блок е регистриран ЯМР спектър на (PNIPAm-g-PEG)-b-PZLLys в разтворител DMSO-d₆. Установено е, че степента на полимеризация Z е 38. За доказване на количественото освобождаване на защитните групи от полипеп-

тидният блок, е регистриран ЯМР спектър на (PNIPAm-g-PEG)-b-PZLLys в D₂O (фиг. 3). При сравнение на двата спектъра преди и след освобождаване на защитните групи, ясно се вижда изчезването на резонансните сигнали, характерни за съединението, защитаващо аминокрупите.



Фиг. 3. ¹H ЯМР спектър на (PNIPAm-g-PEG)-b-PZLLys в D₂O

Регистрирани са ИЧ спектри на синтезираните съполимери. В таблица 1 са посочени абсорбционни ивици на поглъщане (cm⁻¹) в ИЧ-спектър на хибридни съполимери.

Наблюдаваните ивици между 3000 и 2835 cm⁻¹ са свързани с вибрационни колебания ν_(C-H). Аналитичните ивици при 2982 и 2881 cm⁻¹ се отнасят към асиметричните и симетрични ν_(C-H) от метиловите групи на *N*-изопропил групите. Ивицата при 2939 cm⁻¹ може да бъде отнесена към ν_(C-H) колебанията на метиловите групи от полимерната верига.

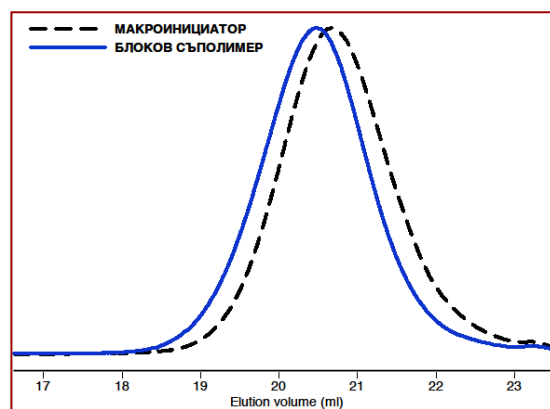
Таблица 1. Абсорбционни ивици на поглъщане (cm⁻¹) в ИЧ-спектър на хибридни съполимери

Вълново число, cm ⁻¹	Принадлежност
2968	ν _{as} (CH ₃)
2929	ν _{as} (CH ₂)
2874	ν _s (CH ₃)
2850	ν _s (CH ₂)
1646	ν(C=O)
1546	ν(-N-H)

Позицията на тези три ивици е чувствителна по отношение на промяната в конформацията на въглеродната верига. Ивиците при 1546 и 1646 cm⁻¹ се отнасят към ν_(C=O) и ν_(N-H) от amidната група в съполимера.

За оценяване на молекулно-масовото разпределение на съполимерите е използвана гелпроникваща хроматография.

Резултатите от анализа доказват формирането на блоков съполимер с мономодално разпределение по молекулна маса. Определена е молекулната маса на хибридният съполимер, съответно - M_n на (PNIPAm-g-PEG)-b-PZLLys = 25000 (фиг. 4).



Фиг. 4. Гелпроникваща хроматография в *N,N*-диметилформамид на макроинициатора и блоквия хибриден съполимер

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получен е макроинициатор на основата на поли(*N*-изопропилакриламид), съдържащ 10 mol % странични вериги от полиетенгликол и крайна първична аминокрупа под формата на амониев хидрохлорид с M_n (PNIPAm-g-PEG)-NH₃⁺Cl⁻ = 16700. Синтезирани са нови самоасоцииращи хибридни съполимери, съдържащи термочувствителни и полипептидни блокове чрез контролирана полимеризация на *N*-карбоксиянхидриди на *Z-L*-лизин, инициирана от получения функционален макроинициатор. Доказано е получаването на съполимерите с ИЧ спектроскопия и ЯМР изследвания и е определена степента на полимеризация на полипептидният блок. Чрез гелпроникваща хроматография е установено, че съполимерите са добре дефинирани и мономодални.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang, K., H. Dong, H. Wen, M. Xu, Y. Li, D. Shi, *Macromolecular Bioscience*, 11, (2011), 65–71.
- 2 Chow, D., M. Nunalee, D. Lim, A. Simnick, A. Chilkoti, *Materials Science and Engineering*, 62, (2008), 125–155.

- 3 Nedelcheva, A., Ch. Novakov, S. Miloshev, Il. Berlinova, *Polymer*, 46, (2005), 2059–2067.
- 4 Meng, F., Z. Zhong, J. Feijen, *Biomacromolecules*, 10 (2), (2009), 197-209.
- 5 Ma, Z., A. Haddadi, O. Molavi, Af. Lavasanifar, R. Lai, J. Samue, *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, (2007), 300-310.
- 6 Dimitrov, Iv., Il. Berlinova, Pl. Iliev, N. Vladimirov, *Macromolecules*, 41, (2008), 1045-1049.
- 7 Dimitrov, Iv., Il. Berlinova, N. Vladimirov, *Macromolecules*, 39, (2006), 2423-2426.
- 8 Deming, T., *Advances in Polymer Science*, 202, (2006), 1–18.
- 9 Klok, H., *Wiley Inter Science*, 16, (2004), 1-17.
- 10 Dimitrov, Iv., H. Schlaad, *Chemical Communications*, 23, (2003), 2944-2945.
- 11 Poché, D., M. Moore, J. Bowles, *Synthetic Communications*, 29, (1999), 843–854.

Предадена за печат на 09.10.2012

ПОЛУЧАВАНЕ НА НЕНАСИТЕНА ПОЛИЕСТЕРНА СМОЛА ЧРЕЗ УТИЛИЗАЦИЯ НА ОТПАДЪЧЕН ПОЛИЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ И ОТПАДЪЧЕН ГЛИЦЕРОЛ

Никола Тодоров, Мартин Раденков*, Донка Тодорова

Технически Университет – София

SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYESTER RESINS BY UTILIZATION BASED ON PET WASTE AND CRUDE GLYCEROL

Nikola Todorov, Martin Radenkov, Donka Todorova
e-mail: steel_nick@yahoo.com

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) waste from soft drink bottles was subjected to recycling using crude glycerol (CGly), obtained during the production of biodiesel. Depolymerization of PET was carried out using microwave energy at 220 °C. The molar ratio of PET to crude glycerol was 1 to 8. The products, formed during this depolymerization was characterised by differential scanning calorimetry (DSC), Frourier Transform Infra Red (FTIR) techniques and nuclear magnetic resonance (NMR).

Unsaturated polyester resin was prepared by reacting the glycolyzed products with maleic anhydride at fixed value of the glycolyzed products including free glycol to maleic anhydride molar ratio of 1.1. Some main characteristics of the resin were determined. Structure and chemical bonds of the product were studied by spectroscopic analysis.

Keywords: *Poly(ethylene terephthalate), crude glycerol, depolymerization, polyester resin*

ВЪВЕДЕНИЕ

Употребата на бутилки, произведени от полиетилентерефталат (PET), нараства всяка година в Европа и в целия свят [1-3]. Това създава проблеми за околната среда, тъй като тези бутилки не се използват повторно и се превръщат в пластмасови отпадъци, които не се разлагат лесно в природата. Рециклирането на PET дава своя принос за решаване на проблема с твърдите отпадъци, а също така допринася за икономия на суровите нефтохимически продукти и енергия [3].

Технологиите за рециклиране на PET са добре познати в индустрията и са едни от най-успешните и широко приложими. Сред различните техники за рециклиране на PET най-приемливо е химическото рециклиране, тъй като следва принципа за устойчиво развитие, а получените продукти са вторични суровини за производство на различни материали – ненаситени полиестерни смоли

(НПЕС), алкидни смоли, пълнители и др. [3,4].

В много публикации [4-20] се провежда деполимеризация чрез гликолиза и от получените гликозати се получават ненаситени полиестерни смоли. За гликолизата на PET се използват основно етиленгликол [5], диетиленгликол (DEG) [6-8], пропиленгликол (PG) [10-14] или техни смеси [15-20]. Резултатите показват, че добрите характеристики на НПЕС могат да се постигнат с правилен избор на комбинации от гликоли за PET гликолизата. Когато при синтез на НПЕС се използват гликолизни продукти с по-дълги вериги, се получават по-високи молекулни маси, а това води до нарастване на гъвкавостта на НПЕС.

Внасянето на малки количества глицерол (Gly) в структурата на PET води до получаване на полимери с разклонени структури и по-добри свойства [21]. Глицеролът вече се из-

ползва за производство на полимерни материали, алкидни и полиуретани.

Нови възможности за превръщане на Gly в стокови продукти се осъществяват през последните години главно поради развитието на биодизеловата индустрия. При производството на всеки 10 kg биодизел се генерира 1 kg (чист) глицерол. През 2007 г. само в Европа е налице свръхкапацитет на повече от $6 \cdot 10^5$ метрични тона глицерол. Свръхпроизводството му може да причини сериозни екологични проблеми в близко бъдеще [22]. Това прави много актуален проблема за превръщането на нерафинирания глицерол във вторична суровина.

В литературата има данни за провеждане на деполимеризация на PET с чист Gly. F. Parda и G. Tersac [23] сравняват реактивоспособността на DEG, дипропиленгликол (DPG) и Gly в процеса на гликолиза на PET. Според авторите реактивоспособността не е свързана с първичния или вторичен характер на гликолите, а с физико-химичните свойства на реакционната смес. Техните изследвания доказват, че солволизацията с Gly протича с малка скорост поради неговия ограничен солволизен капацитет по отношение на полиестерите.

За практиката голямо значение има получаването на ненаситени полиестерни смоли от продуктите на деполимеризация на PET. Това се постига чрез провеждане на полиестерификация с малеинов анхидрид (МА) [4,5,10,17]; p-хидробензоена киселина и МА [7]; МА, фталов анхидрид и дициклопентадиен [16]; МА, янтарна киселина, адипинова киселина [11] и други.

В литературата няма данни за провеждане на деполимеризация на PET с нерафиниран глицерол. Няма изследвания за използване на получените продукти на деполимеризация за получаване на ненаситени полиестерни смоли, което определи целта на настоящата работа.

ЕКСПЕРИМЕНТ

1. Материали

Полиетилентерефталат (PET) – получен е от отпадъци от бутилки за безалкохолни напитки. Те се потапят за 1 час в 1 % воден разтвор на натриев хидроксид за премахване на замърсяванията от повърхността, измиват се с

вода и се сушат при 80°C . Смилат се на мленки с размер 0,8-1,2 mm.

Отпадъчен глицерол (CGly) - нерафиниран глицерол, получен след неутрализация с H_3PO_4 , продукт на ЕТ "ТИТ" – Бургас.

За получаването на НПЕС е използван малеинов анхидрид, а за предотвратяване на предварителното втвърдяване - хидрохинон. Тези химикали са закупени от Sigma Aldrich и се използват без допълнително пречистване.

2. Деполимеризация на полиетилентерефталат

Към 19,2 g (0,1 mol) PET се прибавят 85,4g (0,8 mol) глицерол. Получава се хетерогенна смес от твърд PET и течен деполимеризиращ агент. Тази смес се поставя в микровълнова фурна DAEWOO KOR 6485, на която е направена подходяща модификация [24]. Задава се съответната микровълнова мощност за достигане на температура 220°C . След 35 min полученият продукт (D100) се изважда от фурната.

3. Определяне на количеството на свързания глицерол

Към 100 g от продукта на деполимеризацията D100 се прибавят 500 ml гореща дестилирана вода и се филтрува на горещо. Отделя се водонерастворимата фракция (ВНРФ), която е $< 1\%$. Водният филтрат съдържа свободен Gly, етиленгликол (отделя се от PET в процеса на деполимеризация), онечиствания от CGly, както и разтворимите във вода олигомери. Той се концентрира до обем 200 ml, а след това се поставя за 24 часа при 4°C . Отделената като утайка водоразтворима фракция (ВРФ) се филтрува и суши. Определя се количеството G като сума от ВНРФ и ВРФ. По разликата (100 - G) се определя съдържанието на свободните гликоли и онечистванията от отпадъчния глицерол, които могат да бъдат извлечени с вода. Количеството на свързания глицерол в процеса на деполимеризацията се определя като разлика между съдържанието на CGly преди деполимеризацията на PET и съдържанието на свободните гликоли и онечистванията от CGly след деполимеризацията на PET.

4. Синтез на НПЕС

Продуктът, получен след деполимеризацията D100, се изсипва в четиригърлена кол-

ба от 1000 ml, снабдена с бъркалка, обратен хладник, отвор за инертен газ и термометър. Прибавят се 71,3 g (0,73 mol) МА. Температурата се повишава постепенно от 140 до 190°C за 45 min и се задържа при тази температура до приключване на полиестерификацията. На всеки половин час се вземат проби и се определя киселинното число. Синтезът приключва при достигане на киселинно число 90-120. Към горещата смола в качеството на инхибитор се добавят 79 mg (0,045 % спрямо теглото на смолата) за предотвратяване на втвърдяването на смола преди употреба.

5. Анализи

Киселинно число – определено е съгласно БДС EN ISO 3682.

Гел-проникваща хроматография. Анализите са проведени с апарат Кнауер, оборудван с детектор за UV лъчи с дължина на вълната ($\lambda = 278 \text{ nm}$) MZ-гел SD колона (5 μm размер на частиците, 30 μm дължина и 100 Å размер на порите). Елуентът е тетраhydroфуран (THF) с дебит от 0,5 ml/min. Калибрирането на молекулната маса е осъществено с PET и поли(етоксипропилентерефталат) олигомери. Подготвя се разтвор на изследваната проба с концентрация 0,1 mass % в тетраhydroфуран. След филтруване, 200 μl от пробата се инжектират в колоната. Дебитът на разтворителя превозвач е 1.00 $\mu\text{l}/\text{min}$. Като еталон се използва полистирол.

Вискозитет. Определя се на вискозиметър на Брукфилд RFT при температура 20-23°C и скорост на въртене на ротора 5 rpm по БДС EN ISO 2555.

Диференциално термичен анализ. Проведен е на апарат „STA – TG-DSC/DTA F3 JUPITER” на фирмата NETZSCH – Германия в температурен интервал от 20 до 650°C в азотна атмосфера.

Инфрачервена спектроскопия. Спектрите са регистрирани на спектрофотометър FT IR „Tensor 27” в интервал 3996 – 399 cm^{-1} и резолюция 2. Вискозно-течните проби са подготвени във вид на филм между прозорчета от KBr, а твърдите – във вид на таблетка с KBr.

Ядрено магнитен резонанс. Спектрите са регистрирани на спектрофотометър BRUKER AC 400. TMS е бил използван като вътрешен стандарт. Спектрите са регистрирани в разтвор на D₂O или CDCl₃, а химичните отмествания са дадени в ppm.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Деполимеризация на PET и изследване на продукта на деполимеризация

Деполимеризацията на PET е проведена с CGly, който е получен като страничен продукт при производството на биодизел. Съдържанието на глицерол в CGly е 84%. Основните онечиствания са органични киселини, натриев хидрогенфосфат и триглицериди /Таблица 1/.

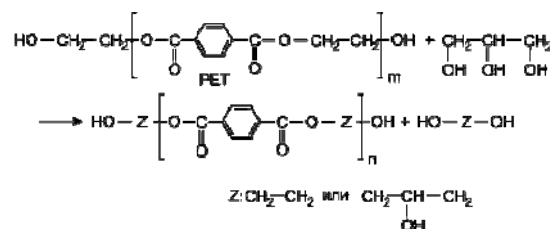
Таблица 1. Състав на отпадъчния глицерол

№	Компонент	mass %
1	Глицерол	84
2	Метилови естери	1
3	Триглицериди	2
4	Метанол	1
5	Натриев хидроген фосфат	4
6	Органични киселини	8

Степента на деполимеризацията на PET с CGly зависи от температурата, продължителността на процеса и съотношението PET/CGly. Подбраните условия на деполимеризация са в резултат на предходни наши изследвания [25]. Температурата е 220°C, тъй като при тази температура CGly става достатъчно реактивоспособен и процесът на деполимеризация завършва за 35 min при молно съотношение PET/Gly = 1/8.

Продуктът на деполимеризация (D100) е вискозно-течен, с прозрачен светложълт цвят, напълно разтворим в гореща вода.

Позовавайки се на предходни чужди и наши изследвания [23,25], взаимодействието между PET и Gly може да се представи със следната схема:



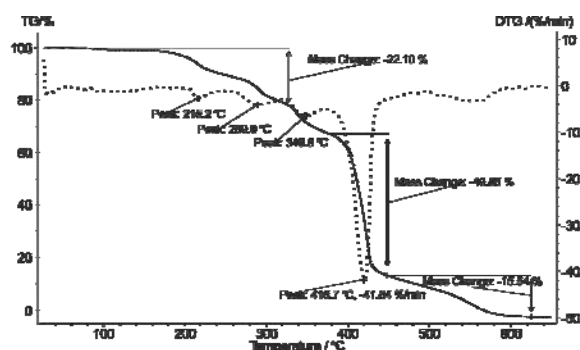
В резултат на проведения процес се получава продукт на деполимеризация, който е сложна смес от деполимеризиран PET, гликоли (глицерол и етиленгликол) и онечистванията от отпадъчния глицерол.

По методика, посочена в експерименталната част, е определено, че продуктът D100 е със следния състав (mass %): количеството на свободните гликоли и онечистванията - 77,2; количеството на свързания глицерол - 4,2; деполимеризиран PET – 18,6.

Молекулите на деполимеризацията на PET се различават по разпределението на техните гликолови звена и по степента на полимеризация.

За степента на полимеризация може да се съди по големината на молекулната маса и по термичните характеристики на деполимеризацията на PET, който е отделен от продукта на деполимеризацията. С гел-проникваща хроматография е изследвано молекулно-масовото разпределение. Определено е, че средната молекулна маса на продукта е 780.

Чрез диференциално термичния анализ са изследвани термичните характеристики на деполимеризацията на PET /Фиг. 1/.

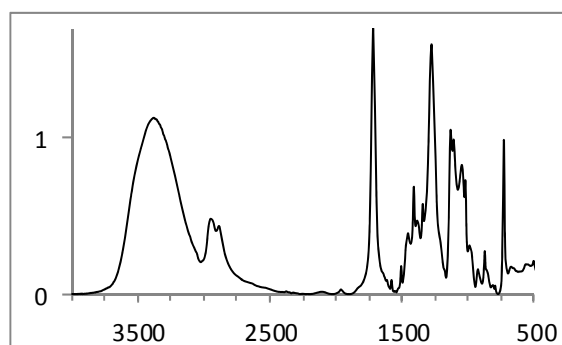


Фиг. 1. TG и DTG криви на деполимеризацията на PET

В TG кривата се наблюдават 4 стъпала. Първото стъпало е в температурен интервал 200-220°C. То е със загуба 9 mass % и съответства на мономери. Следващото стъпало е при 240-300°C със загуба 13 mass % и максимална скорост при 287°C. То съответства на димерите. Третото стъпало е в температурен интервал 320-380°C с максимална скорост при 336°C. То съответства на олигомерите, при които $n > 2$ и е със загуба 11 mass %. Четвъртото стъпало е при 400-600°C и се свързва с разлагане на PET, получен при термичната полимеризация на мономери, димери и олигомери по време на термогравиметричния процес на анализ. Резултатите показват, че при деполимеризацията на PET се получават най-много димери, и по-малко олигомери и мономери.

Химичните връзки, които възникват при деполимеризацията на PET с CGly, са изслед-

вани с методите на IR-спектроскопията и ^1H NMR. В FT IR-спектъра /Фиг. 2/ се наблюдават следните ивици на поглъщане: плато в интервал 3600-3100 cm^{-1} , съответстващо на асоциирани хидроксилни групи; ивици в интервал 3000-2800 cm^{-1} , характерични за валентните трептения на метиленовите групи; поглъщане при 1722 cm^{-1} , съответстващо на валентното трептене на C=O връзката в естери; ивици при 1614 и 1578 cm^{-1} за валентните трептения на C=C връзката в



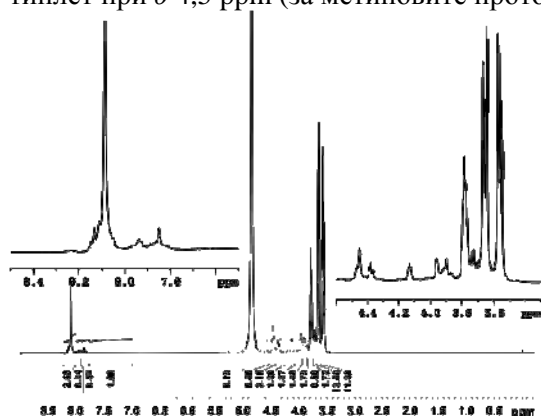
Фиг. 2. FT IR спектър на деполимеризацията на PET

бензеновите ядра; ивица при 1456 и 1411 cm^{-1} за деформационните трептения на CH_2 групите. Прави впечатление, че за валентното трептене на C-O-C връзките се появяват максимум при 1271 cm^{-1} и рамо при 1265 cm^{-1} . Важно е да се отбележи, че в интервал 1170-1000 cm^{-1} се появяват четири ивици на поглъщане - 1125 и 1105 cm^{-1} (за валентното трептене C-O в C-OH при вторичен C) и 1019 и 1051 cm^{-1} (за валентното трептене C-O в C-OH при първичен C атом).

Резултатите показват, че при деполимеризацията Gly се свързва с естерните групи и възникват $-\text{CO}-\text{O}-\text{GH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ химични връзки.

Резултатите от ^1H NMR спектъра /Фиг. 3/ потвърждават резултатите от FT IR. Наблюдава се сигнал при 8,15 ppm, който съответства на четирите ароматни протона в бензеновото ядро; сигнали при δ 3,90 и δ 3,65 ppm (съответно за метиленовите протони на $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ звеното в $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}$ групата и за CH_2-OH); сигнал при δ 3,75 ppm (за метиловия протон във връзката CH-OH на $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ звеното); сигнали при δ 4,4 и δ 3,95 ppm (съответно за метиленовите протони в $\text{COO}-\text{CH}_2$ и CH_2OH групите) и триплет при δ 4,15 ppm (за протоните в хидроксилната гру-

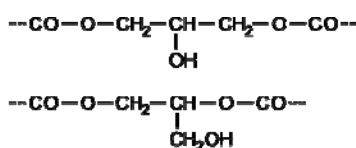
па). Прави впечатление, че съществува мултиплет при δ 4,5 ppm (за метиновите протони



Фиг. 3. ^1H NMR спектър на деполимеризиран PET

в CH-COO групата) и сигнали при δ 7,93 и δ 7,98 ppm за циклични структури, които възникват при деполимеризацията.

С методите на FT IR и ^1H NMR се доказва, че свързването на глицероловите звена с естерните групи може да се осъществи както с първичните OH, така също и с вторичните OH групи, при което се получават следните структури:



Те се получават в резултат на протичане на процеси на деполимеризация, обмен и поликондензация, при което глицероловите звена се свързват както в края на молекулите, така и също и по тяхната дължина.

Синтез и изследване на ненаситена полиестерна смола

НПЕС е получена чрез взаимодействие на продукта на деполимеризация D100 и малеинов анхидрид при моларно съотношение на хидроксилните към карбоксилните групи = 1,1/1. Полиестерификацията се води до получаване на киселинно число 90-120.

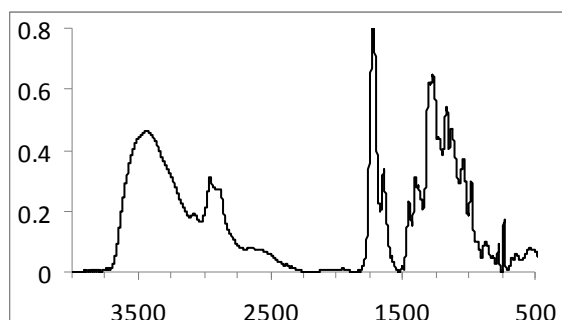
В резултат на полиестерификацията се получава силно вискозна светложълта смола със следните характеристики:

- външен вид - прозрачна еднородна вискозна течност;
- цвят – светложълт;
- киселинно число на 100% от смолата, mg KOH /g – 90-120;
- плътност при 20 °C – 1,2 g/cm³;

- вискозитет по Брукфилд – 1800 mPa.s;
- разтворители – ацетон, тетраhydroфуран, ксилен;
- термостабилност – 198°C.

Новите химични връзки, които възникват при взаимодействието с малеинов анхидрид, са изследвани с методите на FT IR и ^1H NMR спектроскопията.

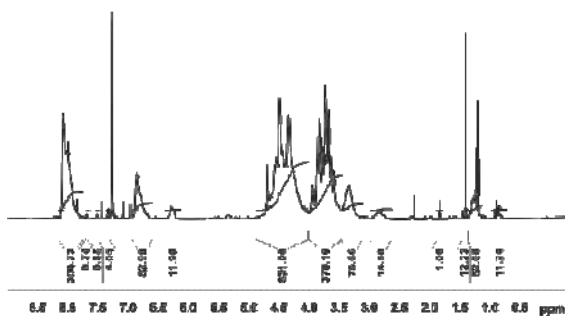
В FT IR спектъра /Фиг. 4/ се наблюдават ивици, които са характерни за полиестерните смоли: поглъщане в интервал 3100-3000 cm^{-1} , съответстващи на валентните трептения на CH връзката в ненаситени съединения; 3000-2840 cm^{-1} (валентните трептения на C-H връз-



Фиг. 4. FT IR на НПЕС на база деполимеризиран PET и малеинов анхидрид

ката в CH_2 групите); 1725-1715 cm^{-1} (валентното трептене на C=O връзката в естери); 1300-1200 cm^{-1} (валентните трептения на връзката C-O-C); ивици в интервал 1170-1047 cm^{-1} (валентните трептения на връзката C-O в C-OH групите). Важно е да се отбележи възникването на ивица при 1641 cm^{-1} , характерична за валентното трептене на връзката C=C . Това доказва, че малеиновият анхидрид е свързан в молекулите на смолата и че получената смола е ненаситена. Потвърждение за съществуването на връзката са ивиците при 981 и 772 cm^{-1} на извънравнинното трептене на връзката CH в структурата CHR=CHR за транс- и дисконфигурациите съответно. Появата на ивица при 981 cm^{-1} показва, че е налице преход в по-стабилната транс-конфигурация.

В ^1H NMR спектъра на получената смола /Фиг. 5/ се наблюдават сигнали при δ 8,1 ppm за бененовото ядро и характерните за полиестерните смоли сигнали в интервалите δ 4,7-4,3 и δ 3,9 -3,6 ppm. Впечатление правят сигналите при δ 6,25 и δ 6,85 ppm за протоните в CH=CH групата, съответно в цис- и транс-конфигурация. От интегралните криви се отчита, че в 83% от заместителите са в по-стабилната транс-конфигурация.



Фиг. 5. ^1H NMR спектър на НПЕС на база деполимеризиран PET и малеинов анхидрид

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена е деполимеризация на отпадъчен полиетилентерефталат с отпадъчен глицерол, получен като страничен продукт при производството на биодизел. Намерено е, че при деполимеризацията на полиетилентерефталата се получават мономери, димери и олигомери, в които глицеролът е включен както в края, така също и по дължината на молекулите. Проведен е процес на полиестерификация на продукта на деполимеризацията с малеинов анхидрид. Получената ненаситена полиестерана смола е светложълт силно вискозен продукт с плътност $1,2 \text{ g/cm}^3$ и вискозитет по Брукфилд - 1800 mPa.s. Намерено е, че при свързването си 83% от звената, получени от малеиновия анхидрид преминават в по-стабилната транс-конфигурация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welle F., *An overview Resources, Conservation and Recycling*, **55**, № 11, (2011), pp. 865–875.
2. Coelho T.M., R. Castro and J.A. Gobbo Jr., *Resources, Conservation and Recycling*, **55**, № 3, (2011), pp. 291–2993.
4. Achilias D.S., D.N. Bikiaris, K.A.G., *International Conference: Protection and Restoration of the Environment IX (PRE9) Kefalonia, Greece, 29 June - 3 July 2008*.
4. Suh, D.J., O.O.Park, K.H Yoon, *Polymer*, **41**, № 2, (2000), pp. 461-466.
5. Bakar A., D. Ratnasari and A., Ishak and Ramli, *Malaysian Journal of Chemistry*, **8**, № 1, (2006), pp. 22-26.
6. Farahat, M.S., *Polymer International*, **51**, №2, (2002), pp. 183-189.
7. Farahat, M.S., A. Abdel-Azim, M.E. Abdel-Raowf, *Macromolecular Materials and Engineering*, **283**, (2000), pp. 1-6.
8. Aslan S, B. Immirzi, P. Laurienzo, M. Malinconico, E. Martuscelli, M. G. Volpe, M Pelino, L. Savini, *Journal of Materials Science*, **32**, N 9, (1997), pp.2329-2336.
9. Mangeng Lu and K.Sangwook, *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, N.7, (2001) pp.1052-1057.
10. Limpiti T., P.Potiyaraj, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **29**, № 1, (2009), pp.45-51.
11. Puangsansuk K., M. Opaprakasit, W. Udomkitchdecha and P. Potiyaraj, *Journal of Polymers and the Environment*, **17**, Nr 2, (2009), pp.65-70,
12. Kim J., S. G. Kim, D. S. Lee1, *Korea Polymer Journal*, **4**, № 2 (1996), pp.252-256.
13. Vaidya U.R., V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, № 2, (1987), pp. 194–198.
14. Vaidya U.R., V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, №11, (1988,) pp. 2056–2060.
15. Tahvildari K., Sh. Mozafari, N. Tarinsun, *Journal of Appl. Chem. Res.*, **12**, (2010), pp.59-68.
16. Viksne A., L.Rence, R.Berzina, M. Kalnins, *POLYM RECYC*, **3**, № 3, (1997), pp. 227-237.
17. Viksne A., M. Kalnins, L. Rence, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **27**, №1C, (200), 233-242.
18. Kim J., D. Jeong, C. Son, Y. Lee, E. Kim, I.I. Moon, *Korean Journal of Chemical Ing.*, **24**, № 6, (2007), 1076-1083.
19. Abdelaal, M.Y., T.R.Sobahi, M.S.Makki, *Construction and Building Materials*, **25**, № 8, (2011), pp. 3267–3271.
20. Pimpan, V., R.Sirisook, and S.Chuayjuljit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, (2003), 788–792.
21. Yin Q., X. Yun, Z. Chen, W. Cao, Q. Zhang, Q.Fu, *Chinese Journal of Polymer Science*, **25**, № 3, (2007), 319-324
22. A.B. Leoneti, V. Aragão-Leoneti, S. V. Walter, B. de Oliveira, *Renewable Energy*, **45**, (2012), pp. 138–145.
23. Pardal, F., G.Tersac, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, № 11, (2006), pp. 2567-257.
24. Pingale N.D. and S.R. Shukla, *European Polymer Journal*, **44**, № 12, (2008), pp. 4151-4156.
25. Todorov N., M. Radenkov, D. Todorova, *Management and education*, **8**, № 4, (2012) pp.20-29.

ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА БИОДИЗЕЛОВИ ГОРИВА И РАСТИТЕЛНИ МАСЛА ОТ РАЗЛИЧЕН ПРОИЗХОД С ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ

Данчо Бенев, Зиля Мустафа, Румяна Милина

INFRARED SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF BIODIESEL FUELS AND PLANT OILS FROM DIFFERENT STOCKS

Dancho Benev, Zilya Mustafa, Romyana Milina

E-mail: danben@btu.bg

ABSTRACT

Investigation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) of biodiesel fuels and plant oils is carried out. The aim is to establish the probabilities of the applied method to find out the kind of feedstock. Six samples of commercial biodiesels and three laboratory synthesized samples are used. They are produced from plant oils with known origin. It can be seen that FTIR spectra of biodiesels give an information for the structure of the methyl esters of free acids (FAME), of the hydrocarbon chains, of double bonds. The comparison of FTIR spectra of biodiesels from different feed stocks show that there are not significant distinctions, but the obtained information could be used to complete the gas chromatographic investigations of compositional profiles of biodiesels from different origin.

Key words: *biodiesel fuel, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, plant oil, methyl esters of free acids*

ВЪВЕДЕНИЕ

Биодизелът представлява значима алтернатива на конвенционалните нефтени горива, тъй като има подобни на тях свойства, но не съдържа опасни съставки като сяра, метали и полициклени ароматни въглеводороди [1,2]. Интересът към него продължава да расте. През последните години много страни въвеждат законодателни или други правни мерки за увеличаване на използването на биодизелови горива. Те се смесват с нефтеното дизелово гориво в различни концентрации (2 – 20 обемни %). В България понастоящем дизеловото гориво се смесва с 6 % биодизел.

Биодизелът се дефинира като смес от метилови или етилови естери на дълговерижни мастни киселини и се произвежда от биологични материали като растителни масла (слънчогле-

дово, рапично, соево, кокосово, палмово и др.), животински мазнини, отпадни продукти от готварството, биомаса и др. Известни са методите за получаване на биодизел. Един от тях е трансестерификация на триглицеридите, съдържащи се в растителни и животински суровини с алкохоли, най-често метанол, в резултат на което се получават метилови естери на свободни киселини (FAME), най-често от C₁₀ до C₂₄.

Свойствата на такъв биодизел зависят от химичната структура на индивидуалните FAME и тяхното съдържание, а от там и от изходната суровина (маслото). FAME в биодизела могат да се анализират чрез газова хроматография [3,4], високоефективна течна хроматография [5], инфрачервена спектроскопия [6,7], ядрено-магнитен резонанс [8] или свързани техники.

Ние изследвахме биодизелови горива от различни суровини, като приложихме част от посочените техники. Целта ни бе да се разработят методи и да се анализират резултатите от гледна точка на намиране на бърза информация за произхода на дадено биодизелово гориво. В настоящата работа представяме резултатите от изследванията ни, извършени с инфрачервена спектроскопия. В следващи публикации ще представим резултати от анализи с газова и течна хроматография.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Изследванията са проведени на FTIR спектрометър “Tensor – 27” на фирмата “Bruker” (Germany) по метода на капилярния слой в областта $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Изследвани са 9 проби биодизелови горива от растителни масла и 2 проби растителни масла. По-долу е дадена информация за изследваните проби:

Проби № 1 – 6 – биодизелови горива от заводи за производство на биодизел в България, като:

Проби № 1, 2 и 4 са произведени от суровина рапично масло

Проба № 3 – е произведена от суровина слънчогледово масло

Проби № 5 и 6 са от суровини смес от растителни масла

Проби № 7 – 9 – биодизелови горива, лабораторно получени чрез трансестерификация на растителни масла като:

-проби № 7 и 8 са получени от суровина слънчогледово масло;

-проба № 9 е получена от суровина рапично масло.

Проби № 10 и 11 – растителни масла, слънчогледово и рапично.

Пробите, използвани в изследването, са придружени с анализни свидетелства, предоставени от производителя, за съответствие на характеристиките на продуктите с БДС EN 14214:2008 [9].

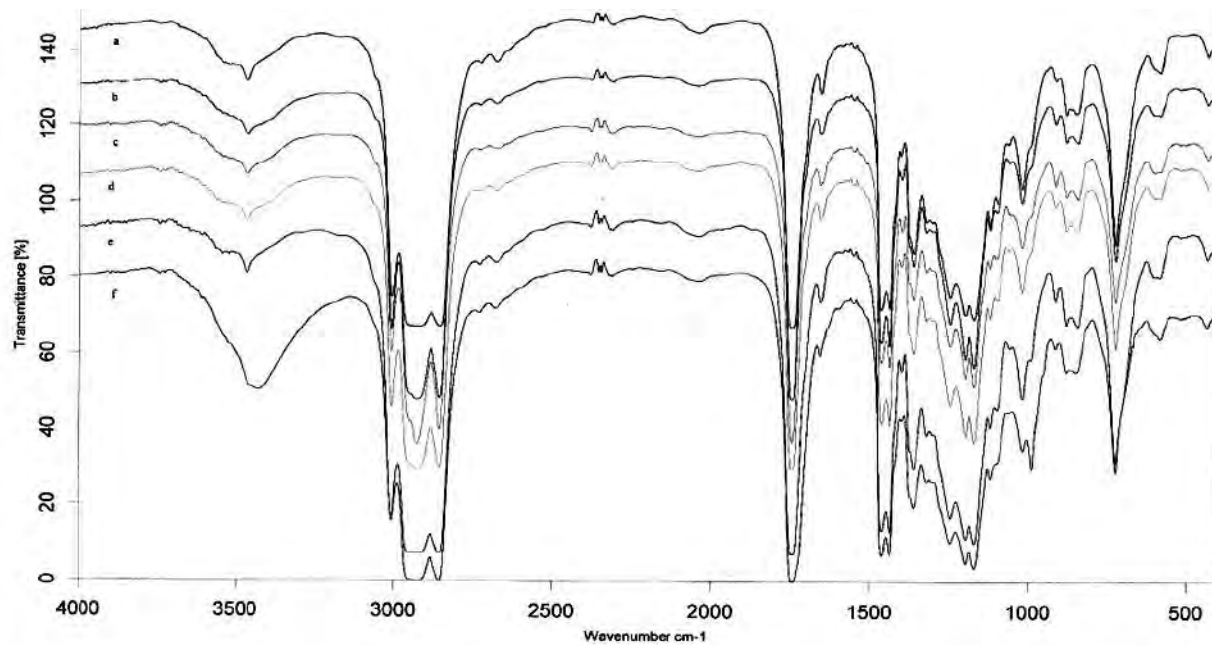
РЕЗУЛТАТИ

FTIR спектри на биодизелови горива от различни суровини

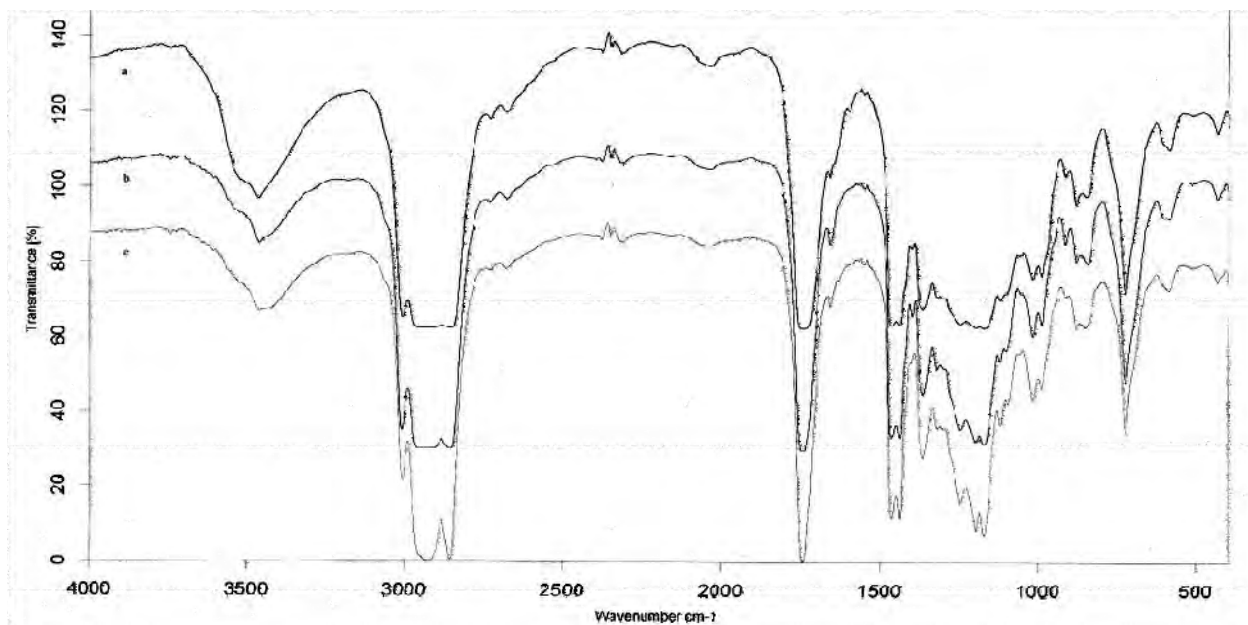
На фиг. 1 и фиг. 2 са показани FTIR спектрите на биодизелите от различен произход. Вижда се, че въглеродородната верига се характеризира с ивици на поглъщане, чиито валентни колебания (ν) на C–H връзките в групите $-\text{CH}_2$ са при 2929 и $2853 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ и при $2962 - 2958 \text{ cm}^{-1}$ на C–H връзките в групите $-\text{CH}_3$. Валентните колебания на C–H връзките в групата $=\text{CH}-$ се проявяват при $3009 - 3007 \text{ cm}^{-1}$. Деформационните колебания (δ) на C–H на тези групи се описват от ивиците на поглъщане с максимуми при $1436, 1437 \text{ cm}^{-1}$ като $\delta_{\text{асим}}$ колебания на $-\text{CH}_3$ група, а ивицата при 1463 cm^{-1} се дължи на $\delta_{\text{асим}}$ колебания на $-\text{CH}_2-$ групата. Във FTIR спектрите на изследваните биодизели се наблюдават ивици, дължащи се на карбоксилна група, като валентните колебания на OH– групите в изследваните образци са при 3468 cm^{-1} , с изключение на проба № 6, където има подобна ивица при 3429 cm^{-1} . Наблюдаваните ивици са със сравнително нисък интензитет поради ниските им концентрации, което се подкрепя и от газхроматографските анализи на пробите.

Ивиците, характеризиращи естерите на мастните киселини (валентните колебания на карбонилната група), се изместват във високочестотната област и се проявяват като силно изразена характеристична ивица в диапазона $1750 - 1735 \text{ cm}^{-1}$ [6,7]. В изследваните от нас метилови естери на $\text{C}_{12} - \text{C}_{22}$ свободни мастни наситени и ненаситени киселини този интервал е още по-тесен $1747 - 1743 \text{ cm}^{-1}$, като наблюдаваните ивици са с ярко изразен интензитет. Ивицата на поглъщане, която се наблюдава при $1172 - 1171 \text{ cm}^{-1}$, е свързана с валентните колебания $\nu_{\text{C-O}}$ за естерите с дълга въглеродородна верига. За метиловите естери на тези киселини се наблюдават още две по-малко интензивни ивици, свързани с колебанията $\nu_{\text{C-O}}$ - около $1246, 1245$ и 1197 cm^{-1} .

От проведените сравнителни изследвания се вижда, че FTIR на биодизелите, получени при трансестерификацията на масла с различен произход, не се различават съществено.



Фиг. 1. FT-IR спектри на биодизелите с различен произход, произведени в различни предприятия в България: a, b, d – биодизел от рапично масло; c – биодизел от слънчогледово масло; e, f – биодизел от смес от растителни масла



Фиг. 2. FT-IR спектри на биодизелите, получени в лабораторни условия чрез трансестерификация на растителни масла: a, b - суровина – слънчогледово масло; c – суровина – рапично масло

Структурни изследвания за наличие на цис- и транс-изомери в биодизелови горива

Валентните колебания на C=C връзките в съединенията с една двойна връзка водят до появата на ивица на поглъщане в областта 1660 – 1640 cm^{-1} . Според [7] интензитетът на тази ивица се увеличава с растежа на асиметрията на положението на двойната връзка във въглеродородната верига. Така например, връзката C=C, намираща се в края на въглеродородната верига, се характеризира с ясно изразена и сравнително силна ивица на поглъщане, докато ако C=C връзката се намира в средата на веригата, то такава ивица може да отсъства в спектрите. Наличието на тази ивица позволява да съдим за положението на двойната връзка, особено при ненаситените мастни киселини и естери. В изследваните проби при 1657 cm^{-1} и 1656 cm^{-1} се наблюдава ясно изразена ивица като интензитетът ѝ е най-голям за пробите № 1, 2, 3, 4, 5 и 8, а при пробите с № 6, 7 и 9 интензитетът на тази ивица намалява и леко се измества от 1656 към 1657 cm^{-1} . Тези факти говорят за наличието на двойни връзки в изследваните FAME, които не са спрегнати. Наличието на ясно изразена ивица при 3009 cm^{-1} (характерна за цис – изомерите) и практическото отсъствие на ивица при 967 cm^{-1} (при транс-изомерите) свидетелства, че в биодизеловите

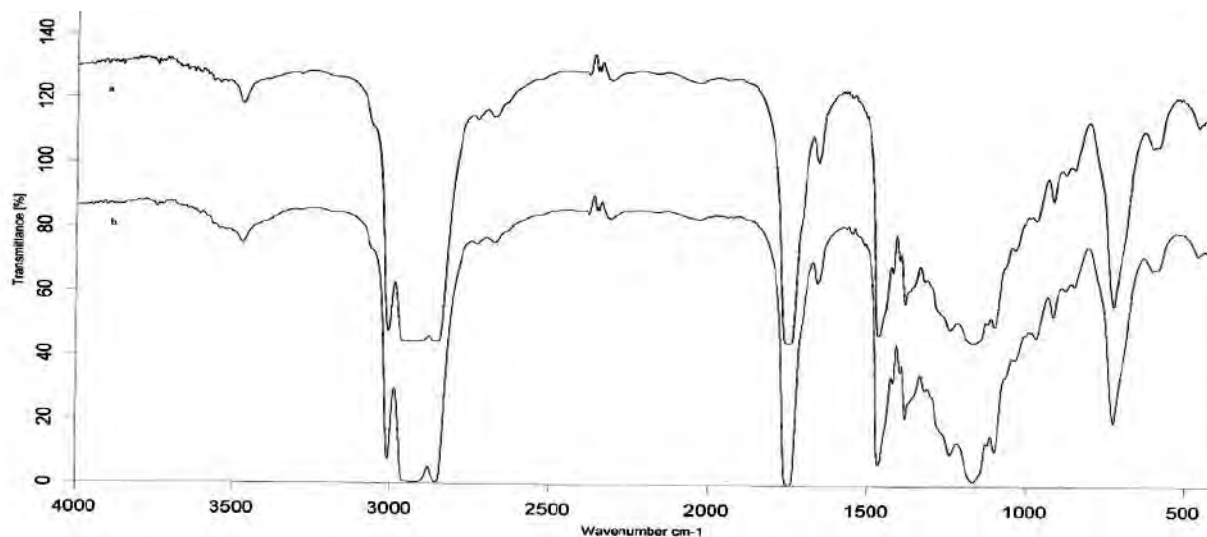
горива естерите на свободните мастни киселини са основно цис-изомери.

FTIR спектри на масла с различен произход

Както е известно, растителните масла се състоят основно (до 94 %) от триглицериди [7]. Известно е, че в зависимост от природата на маслата, състава и съдържанието на масленокиселите фрагменти в маслата може да се променя, което обуславя и свойствата на маслото.

В спектрите на изследваните масла (фиг. 3) се наблюдава ярко изразена ивица на поглъщане при 3009 cm^{-1} , която е свързана с ненаситени въглеродородни вериги в триглицеридите, т.е. с валентните колебания на групата –CH=CH– за цис – изомерите, което показва, че ненаситените фрагменти на изходните триглицериди се състоят основно от цис-изомери. Характерната ивица за транс-изомери (967 cm^{-1}) във FTIR спектрите на изследваните масла е слабо интензивна.

FTIR спектрите на растителните масла почти не се различават от спектрите на естерите. При 1748 и 1750 cm^{-1} се наблюдава интензивна ивица, характерна за валентните колебания на C=O връзката, като тази ивица при естерите на мастните киселини (фиг. 1 и фиг. 2) е при 1744 cm^{-1} .



Фиг. 3. FT-IR спектри на масла с различен произход: а - масло от слънчоглед; б – масло от рапица.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

FTIR спектрите на биодизеловите горива дават информация за строежа на метиловите естери на висшите мастни киселини, въглеродородната верига, наличието и мястото на двойната връзка, вида на изомерите, както и наличието на карбоксилна и карбонилна групи. FTIR спектрите на биодизелови горива, получени от различни растителни масла, не се различават съществено, поради което не могат да бъдат използвани за доказване на изходната суровина (вида на растителното масло), но получената информация от тях може да подкрепи резултатите от изследванията с хроматографски методи за установяване на произхода на горивата.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Use of vegetable oils as I. C. engine fuels – A review, *Renewable Energy* 29 (2004) 727 – 742.
2. S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 143 – 169.
3. F. Adam, F. Bertoncini, V. Coupard, N. Charon, D. Thiebaut, D. Espinat, M. Hennion, Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel, *Journal of Chromatography A*, 1186 (2008) 236 – 244.
4. E.D. Dodds, M.R. McCoy, L.D. Rea, J.M. Kennish, Gas chromatographic quantification of fatty acid methyl esters: flame ionization detection vs. electron impact mass spectrometry, *Lipids* 40 (2005) 419 – 428.
5. G. Di Nicola, M. Pacetti F. Polonara, G. Santori, R. Stryjek, Development and optimization of a method for analyzing biodiesel mixtures with non-aqueous reversed phase liquid chromatography, *Thermochimica Acta* 5 (2010) 84 – 90.
6. G. Knothe, Some aspects of biodiesel oxidative stability, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 669 – 677.
7. Е.И. Киерельман, Р.С. Ярулин, Г.И. Давыдова, Г.П. Старцева, В.А. Чуркина, П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, Сравнительные особенности инфракрасных спектров C₁₈ – карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел), *Вестник Казанского Технологического Университета* (2008), № 6, 68 – 78.
8. A. Casas, M. J. Ramos, A. Perez, A. Simon, C. Lucas-Torres, A. Moreno, Rapid quantitative determination by ¹³C NMR of the composition of acetylglycerol mixtures as byproduct in biodiesel synthesis, *Fuel* 92 (2012) 180 – 186.
9. БДС EN 14214:2008+A1, Автомобилни горива. Метилови естери на мастни киселини (FAME) за дизелови двигатели.

Представена за печат 25.09.2012 г.

**ВАРИАНТ НА ПРОЦЕДУРА ЗА МЕЖДИННИ ПРОВЕРКИ - ОПРЕДЕЛЯНЕ И
ОЦЕНЯВАНЕ НА КАЛИБРАЦИОННИ ИНТЕРВАЛИ НА ТЕХНИЧЕСКИ СРЕДСТВА В
ЛАБОРАТОРИЯ ЗА ПЕТРОЛНИ ПРОДУКТИ**

Добромир Йорданов

**VARIANT OF PROCEDURE FOR INTERIM CONTROLS - IDENTIFYING AND
ASSESSING THE CALIBRATION INTERVALS OF EQUIPMENT IN
LABORATORY FOR PETROLEUM PRODUCTS**

Dobromir Yordanov

E-mail: dobromirj@yahoo.com

ABSTRACT

This paper presents an algorithm to identify and assess the calibration range of technical equipment used in testing and calibration laboratories. Displayed equations 1 and 2 describe the computational procedure for the calibration interval based on three main factors - load operation, stability of the technical equipment in the calibration interval and the uncertainty factor of the additional technical resources to the primary.

Key words: calibration interval, technical equipment, laboratory for testing and calibration

ВЪВЕДЕНИЕ

Метрологичната проследимост на резултата от измерване представлява „свойство на резултата от измерване, който може да бъде свързан с обявен референтен елемент, обикновено международен или национален, чрез непрекъснатата верига от калибрания, като всяко от тях допринася за неопределеността на измерването”[1].

Основните елементи на проследимостта съгласно изискванията на международните документи и приети от ИА „БСА” са:

- **непрекъснатата метрологична верига от калибрания/сравнения**, които свързват резултата от измерване с референтен елемент, приет от заинтересованите страни, който обикновено е национален или международен еталон;

- **неопределеност на измерването** – в метрологичната верига на всеки етап/ниво трябва да се документира неопределеността (изчисляване и изразяване на неопределеността на измерването на основата на общоприети методи). Резултатите се обявяват с разширената неопределеност;

- **документирание** – в метрологичната верига дейностите на всеки етап/ниво трябва да се извършват в съответствие с общонаучни,

документирани процедури (методи, методики), като всеки резултат трябва да се записва;

- **компетентност** – лабораториите или органите, които извършват едно или повече действия на всеки етап от тази верига, трябва да представят доказателства за своята техническа компетентност (чрез доказване на акредитацията си и/или международното признаване на съответния национален еталон);

- **международна система единици „SI”** – метрологичната верига на проследимост трябва да завършва до първични еталони, осъществяващи единици на измерване SI, когато това е възможно;

- **последващо калибриране** – калибрирането на средствата за измерване трябва да се извършва през подходящи интервали от време. Периодите за калибриране на средствата за измерване зависят от множество фактори, като например: изисквана неопределеност, честота на използването, начин на използване, стабилност на средствата за измерване и др. [1-2].

Точността на техническите средства, използвани във всяка акредитирана лаборатория, е регламентирана в т. 5.5.2 от БДС EN ISO/IEC 17025:2006, а именно: „Техническите средства и съответните програмни продукти, използвани за изпитванията, калибриранията

и вземането на извадки, трябва да осигуряват постигането на изискваната точност и трябва да бъдат в съответствие с изискванията за тези изпитвания и/или калибрирания. Програмите за калибриране трябва да бъдат разработени за съществените величини или стойности на средствата за измерване, когато тези свойства влияят значително върху резултатите. Преди да бъде пуснато в експлоатация техническото средство (включително това, използвано за вземане на извадки), трябва да бъде калибрирано или проверено, за да се установи дали то удовлетворява изискванията, определени от лабораторията, и дали е в съответствие със съответните основни изисквания. То трябва да бъде проверено и/или калибрирано преди употреба”[3].

Съгласно изискванията на горесцитираната литература, целта на настоящото изследване е да се разработи вариант на процедура за междинни проверки - определяне и оценяване на калибрационни интервали на технически средства в лаборатория за петролни продукти.

Постигането на поставената цел изисква решаването на следните задачи:

1. Разработване на подходяща методика за провеждане на проверки и определяне на калибрационни интервали на технически средства от обхвата на акредитация на лабораторията.

2. Оценяване на калибрационните интервали и вземане на решение за рекалибрирането на техническите средства.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Определянето на интервала за калибриране на техническите средства за измерване изисква: натрупване на експериментални данни от наблюдения за поведението им, както и тяхното обработване посредством използването на математическата статистика и теорията на вероятностите. Съществуват някои общи указания, които могат да се използват при определянето на интервалите за рекалибриране на техническите средства, а именно [2]:

- препоръките на производителя, дадени в ръководството за експлоатация или друга техническа документация;

- честотата на използване и натовареността при експлоатация на техническото средство;

- условия на съхранение и използване;

- изискваната неопределеност при измерване;

- максимално допустими отклонения /определени от законовата метрология/;

- настройване или промяна на индивидуално техническо средство;

- влияние на измереното количество;

- данни от публикации за същите или подобни технически средства.

Всички технически средства, които се използват за изпитване, трябва да бъдат калибрирани, преди да се пуснат в употреба. Максималният срок за рекалибриране, след като започнат да се експлоатират, според [4] е следният:

- една година /12 месеца/ за електрически, електронни и механически технически средства;

- три години /36 месеца/ за механически технически средства, изработени от твърди материали, неподлежащи на промяна;

- както се препоръчва от производителя на техническото средство;

- за техническите средства, които са устойчиви на отказ, е необходимо разработване на вътрешна лабораторна процедура, изискваща проверка на уреда преди използване, и за тях може да се присвои статус „ISO-international calibration only” – “Първо-начално калибриране”;

- везните не се нуждаят от калибриране, ако се верифицират /проверени и потвърдени в обхвата си/ с калибрирана скала преди употреба. Процесът на проверка и потвърждение трябва да бъде документиран;

- техническите средства, които са чупливи (крехки), предмет на честа употреба или се експлоатират при тежки условия, трябва да се калибрират по-често (примерно на 6 месеца, 3 месеца, седмично, преди всяка употреба);

- на техническите средства, които се използват рядко, може да се присвои статус „Калибрира се преди употреба”, вместо периодично калибриране;

- калибрационните интервали могат да бъдат и по-дълги, ако се основават на следното: за електрически съпротивления, токови и потенциални трансформатори може да се удължи калибрационният период до 3 години, ако резултатите от първоначалното калибриране са добри и техническите средства не се експлоатират при тежки условия; На везните може да се удължи калибрационният период до 5 години при използването на лабораторна процедура, вземаща под внимание честотата

им на експлоатация и междинните проверки на теглилките. Удължаване на калибрационните интервали може да се осъществи и когато има достатъчно натрупани експериментални данни от предишни калибрирания, както и от опита при използването на техническото средство за създаване на статистическа тенденция, гарантираща стабилни и добри резултати от измерване за по-дълъг период от време.

Съобразявайки се с изложеното, предлагам следния алгоритъм за определяне на калибрационен интервал и последващото му оценяване:

I. Входни данни на алгоритъма

I.1. Въвеждане на максимално допустим срок за рекалибриране на техническото средство – X (максимален калибрационен интервал).

I.2. Основни фактори, влияещи върху периода на калибриране:

I.2.1. Фактор F_1 - натовареност на експлоатация на техническото средство, % (оценката $A_1(F_1)$ на този фактор представлява приноса като част от единицата или в % на неопределеността от тип А при калибриране на техническото средство).

I.2.2. Фактор F_2 – стабилност на техническото средство (свързан е с резултатите от междинните проверки, като оценката $A_2(F_2)$ представлява приноса като част от единицата или в % на неопределеността на ССМ (СМ) към бюджета на неопределеността).

I.2.3. Фактор F_3 – фактор на неопределеността (оценките $A_3(F_3)$ на този фактор представляват приносите като част от единицата или в % на неопределеността от тип В на други спомагателни технически средства към основното).

I.3. При определяне на калибрационния интервал на технически средства, за които няма натрупани експериментални данни от експлоатация или от производител, или не е посочен такъв в нормативен документ (стандарт или друг), както и за нови такива, първоначално в алгоритъма се залага по-къс калибрационен интервал, примерно една година или друг.

II. Математичен модел за калибрационния интервал

В математичните модели за определяне на калибрационния интервал на техническите средства [5-6], се коментират приносите на

факторите - предишно и настоящо калибриране, с техните тегловни оценки към целевата функция.

Настоящият математичен модел представя оценките на трите фактора ($A_1(F_1)$, $A_2(F_2)$ и $A_3(F_3)$) към калибрационния интервал като пренос на оценките от бюджета на неопределеността при калибрирането на техническото средство.

$$CI = ICI \cdot X (K \cdot A_1(F_1) + B \cdot A_2(F_2) + \sum C_i A_{3i}(F_3)) \quad (1)$$

$$NCI = CI_{\text{previous}} (K \cdot A_1(F_1) + B \cdot A_2(F_2) + \sum C_i A_{3i}(F_3)) \quad (2)$$

където:

- X – максимален срок на калибриране на съответното техническо средство съгласно [4];

- ICI – първоначален калибрационен интервал (една година или по-къс);

- CI – калибрационен интервал след първоначалния;

- NCI – следващ калибрационен интервал, основаващ се на данните от предходния;

- CI_{previous} – предходен калибрационен интервал;

- B – коефициент на отклонението от стабилността;

- C_i – коефициенти на отклонението от неопределеността тип В на спомагателните технически средства към основното;

- K – коефициент, отчитащ натовареността на експлоатация.

Максималната стойност на коефициентите K и B е единица. В резултат от повишаването на натовареността при експлоатация и влошаване на стабилността, стойностите им намаляват със съответен процент.

Коефициентите C_i могат да приемат стойности и по-високи от единица, което ще доведе в известна степен и до „удължаване“ на калибрационния интервал.

Факторът „натовареност на експлоатация“ на техническото средство се изразява с:

$$F_1 = \frac{n}{m} \cdot 100, \% \quad (3)$$

където:

- n – брой часове на експлоатация на техническото средство;

- m – брой работни часове в годината (2080h).

За определяне на стабилността на техническото средство чрез междинни проверки е изготвена контролна карта през първоначалния период на калибриране (CI) след

събиране на данните, след което е направен анализ за отклоненията. Когато стойностите на параметъра, които се измерват с даденото техническо средство, са в необходимите предупредителни граници на контролната карта за първоначалния период на калибриране, оценката на този фактор (F_2), а именно $A_2(F_2)$ запазва приетата стойност от бюджета за неопределеността. В случай на отклонения тази стойност на оценката се коригира със съответния процент на отклоненията (коэффициент В).

Сравнението между приносите на неопределеността от тип В на други спомагателни технически средства към основното от първоначалното и предишното или настоящото калибриране (т.е. оценката на фактора F_3 , а именно $A_{3i}(F_3)$), се интерпретира както и при стабилността на техническото средство с изключение на факта, че в случай на получаване на по-ниска по-стойност неопределеност се увеличават със съответен процент и оценките $A_{3i}(F_3)$, което може да доведе до увеличаване на калибрационния интервал в неговата цялост.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В съответствие с поставените цел и задачи предложеният алгоритъм за определянето на калибрационния интервал на техническо средство е приложен за „Апарат за определяне на пламна температура със затворен тигел – тип Пенски-Мартенс”, който се въвежда първоначално в експлоатация в лаборатория за анализ на нефт и нефтопродукти.

I. Входни данни на алгоритъма

I.1. Максимално допустим срок за рекалибриране на апарата $X = 2$ години (24 месеца).

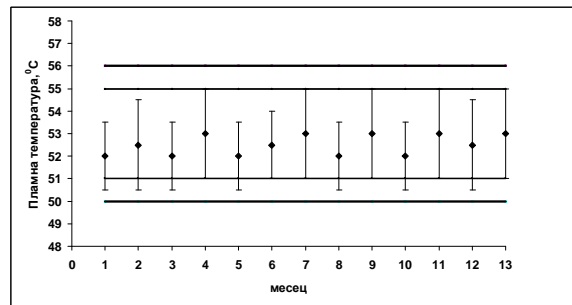
I.2. Определяне на основните фактори, оказващи влияние върху калибрационния интервал на апарата.

I.2.1. Фактор F_1 – натовареност на експлоатация на техническото средство (съгласно уравнение 3) през първата година (IC1):

$$F_1 = \frac{n}{m} \cdot 100 = \frac{185}{2080} \cdot 100 = 8,89\%$$

I.2.2. Фактор F_2 – стабилност на техническото средство – през първата година (IC1) са извършени междинни проверки на апарата със сравнителен материал (вторичен работен еталон), а именно – n-decane с номинална пламна температура 53°C . Данните от тези

междинни проверки са нанесени на контролната карта за средна стойност – фиг. 1. На нея предупредителните граници са 51 и 55°C ($\pm 2S$), а контролните граници са 50 и 56°C ($\pm 3S$) съответно.



Фиг. 1. Контролна карта за средна стойност за техническо средство - „Апарат за определяне на пламна температура със затворен тигел – тип Пенски-Мартенс”.

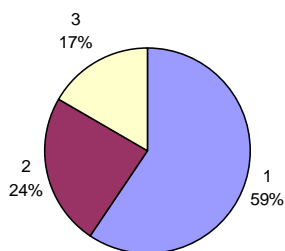
От данните, представени на контролната карта, се вижда, че средните резултати от измерванията през годината на вторичния работен еталон са в рамките на предупредителните граници ($\pm 2S$), което доказва стабилността на апарата през първоначалния интервал на калибриране (IC1). В резултат на това отклонение от стабилността не се забелязва, а коэффициентът В пред оценката $A_2(F_2)$ приема стойност единица.

I.2.3. Фактор F_3 – фактор на неопределеността от тип В за други допълнителни технически средства. В някои случаи такива допълнителни технически средства не се използват, в резултат на което оценката на този фактор ще бъде 0.

В разглеждания пример има такова допълнително техническо средство, а именно термометър, чиято неопределеност е тип В и оценката на тази неопределеност за алгоритъма се взема от приноса в бюджета на неопределеността от калибрирането на апарата.

Отделните приноси към неопределеността при калибрирането на техническото средство - „Апарат за определяне на пламна температура със затворен тигел – тип Пенски-Мартенс”, се представят в следния вид (фиг. 2):

ЗАКЛЮЧЕНИЕ



Фиг. 2. Приноси към неопределеността от калибриране на техническо средство - „Апарат за определяне на пламна температура със затворен тигел – тип Пенски-Мартенс“:

1 – процентен принос на неопределеността от измерването със ССМ;

2 – процентен принос на неопределеността от допълнително техническо средство (термометър);

3 – процентен принос на неопределеността от ССМ.

От фиг. 2 се вижда, че за оценките на трите фактора можем да присвоим следните стойности:

$$A_1(F_1) = 0,59; A_2(F_2) = 0,17; A_3(F_3) = 0,24.$$

1.3. Тук се залага първоначален калибрационен интервал (ICI) една година (12 месеца).

II. Математичен модел за калибрационния интервал на „Апарат за пламна температура със затворен тигел – тип Пенски-Мартенс“.

Съгласно уравнение 1:

$$CI = ICI \cdot X(K \cdot A_1(F_1) + B \cdot A_2(F_2) + C \cdot A_3(F_3)), \text{ т.е.}$$
$$CI = 1,2(0,91 \cdot 0,59 + 1,0 \cdot 0,17 + 1,0 \cdot 0,24) = 1,89 \text{ години.}$$

Резултатът, който се получава (1,89 години или 23 месеца), показва намаление на заложения максимален калибрационен период с един месец, свързано основно с отчитането на натовареността на експлоатация (8,89%) за първата година (ICI).

Последващият калибрационен период (NCI) ще се определи след изтичане на калибрационния интервал от 23 месеца (1,89 години) по уравнение 2 и т.н.

Създаден е и приложен нов алгоритъм за определяне и оценяване на калибрационен и рекалибрационен интервал на технически средства, използвани в лаборатории за изпитване и калибриране.

На база на трите основни фактора – натовареност на експлоатация, стабилност на техническото средство през калибрационния интервал и факторът на неопределеността от допълнителните технически средства към основното, са изведени две уравнения, които описват изчислителна процедура за калибрационен и рекалибрационен интервал.

В заключение разработеният алгоритъм за определяне и оценяване на калибрационния интервал може да се приложи като процедура за вътрешни проверки - определяне и оценяване на калибрационен интервал за техническите средства в лабораториите за изпитване и калибриране.

ЛИТЕРАТУРА

1. BAS QR 27. Процедура за политиката на проследимост на ИА „БСА” и за нейното прилагане (2012).
2. ILAC G 24. Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments (2007).
3. БДС EN ISO/IEC 17025. Общи изисквания относно компетентността на лабораториите за изпитване и калибриране (2006).
4. CTL-OP 111 Ed. 2.0/IECEE. Committee of testing laboratories. Operational procedure. Requirements for traceability of calibrations and calibration Intervals (2011).
5. Allen Bare. Simplified calibration interval analysis. NCSL International Workshop and Symposium (2006).
6. Wayatt, D. and H. Castrup. Managing calibration intervals. Annual workshop and symposium, Albuquerque (1991).

Представена за печат на 10.10.2012 г.

ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА КОЕФИЦИЕНТИ НА ИЗБИРАТЕЛНОСТ НА ПОЛЯРНИ РАЗТВОРИТЕЛИ ПРИ ЕКСТРАКЦИЯ НА БЕНЗИН

Антон Паличев, Йорданка Ташева, Петко Петков

CALCULATING OF COEFFICIENTS OF SELECTIVITY OF POLAR SOLVENTS AT GASOLINE EXTRACTION

Anton Palichev, Yordanka Tasheva, Petko Petkov
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

The removal of sulfur compounds from petroleum is crucial to producing clean burning fuels. Sulfur compounds poison emission control catalysts and are the source of acid rain. New federal regulations require the removal of sulfur in both gasoline and diesel to very low levels, forcing existing technologies to be pushed into inefficient operating regimes. New technology is required to efficiently produce low sulfur fuels.

Key words: extraction, gasoline fraction, sulphur, purifying

ВЪВЕДЕНИЕ

Икономическият растеж и нарастването на нивото на жизнения стандарт за съжаление оказват негативно влияние върху околната среда. В страните от Европейския съюз през периода 2010-2020 г. се очаква средногодишен икономически растеж от порядъка на 2–3 %, което е свързано с около 30 % увеличаване на пътния транспорт [1,2]. Пътният транспорт представлява основен източник на въглероден монооксид (CO), азотни оксиди (NOx), твърди частици (сажди) и несъдържащи метан летливи органични съединения (НМОС). В резултат на емисиите от тези компоненти, които се съдържат в отпадните газове от автомобилите, особено в големите градове, хората започват да страдат от редица заболявания.

Замърсявания като сярата в автомобилните бензини и дизеловото гориво водят не само до замърсяване на въздуха, но те също така представляват отрова за каталитичните конвертори, уловителите на сажди и на други технологии за контрол на вредните емисии. Намалването на съдържанието на сяра в автомобилните горива до свръхниски нива от порядъка на 10 ppm играе ключова роля за значително понижаване на нивото на вредните емисии. През 2003 г. Европейският парламент прие директива 2003/17/ЕС, която

поставя ограничение върху съдържанието на сяра в дизеловите горива от 10 ppm, което е в сила от 01.01.2009 г. с междинна стойност от 50 ppm в сила от 01.01.2005 г. В САЩ влезе ограничение върху сярата в дизеловите горива от 15 ppm, считано от 01.06.2006 г. Постигането на тези свръхниски нива на сяра в автомобилните горива представлява голямо предизвикателство за съвременното нефтопреработване. Този въпрос става още по-труден за решаване, имайки предвид наблюдаваната тенденция към намаляване на относителния дял на нискосернистите нефтове и увеличаване на дела на тежките високосернисти нефтове [3]. Изборът на оптимален вариант за производство на съвременни екологично благоприятни горива е специфичен за всяка една рафинерия и зависи от типа на преработваната суровина и технологичната схема на процесите на преработване на нефта.

Технологиите за намаляване на сярата най-общо се делят на такива, които отстраняват сярата от суровината за каталитичен крекинг (ККР) - хидроочистване (ХО) или умерен хидрокрекинг (УХК), и на такива, които отстраняват сярата чрез пост-третиране на бензина. Първите имат предимство, когато се цели извличане на допълнителни ползи от конверсията на суровината. Рестрикцията на

капитали обаче често ограничава този подход. Пост-третирането на бензина става с по-малко средства. Друга по-малко желана възможност за намаляване на сярата в крекинг-бензина е понижаване на края на кипене на бензина, което обаче е ограничено от загуба в добива му [4]. Изследванията в областта на хидротретирането на суровината за каталитичен крекинг показват, че за да се произведе стоков бензин с 50 ppm сяра при дял на крекинг-бензина 50 %, съдържанието на сяра в суровината за каталитичен крекинг не трябва да превишава 0.12 %, а за производството на стоков бензин с 10 ppm сяра суровината за каталитичен крекинг трябва да съдържа не повече от 0.025 % сяра. Тези нива на сяра в суровината за каталитичен крекинг не са недостижими, но продължителността на междурегенерационния цикъл на катализатора при такъв режим на работа значително се скъсява.

Напоследък се обръща голямо внимание на използването на кислородсъдържащите съединения (метанол, етанол, метил-третичен-бутилов етер, метил-третичен-амилов етер, третичен бутилов алкохол, вторичен бутилов алкохол и др.) като високооктанови добавки към бензините или като техни заместители.

От всички кислородсъдържащи съединения, като компонент за производството на високооктанови бензини най-широко приложение е намерил метил-третичният-бутилов етер - (МТБЕ). Той се получава в достатъчно големи количества при взаимодействието на изобутилен с метанол. Въвеждането в базовите бензини до 15 % МТБЕ позволява да се получат безоловни бензини от различни марки с по-високо съдържание на нискооктанови компоненти в сравнение с алкилата. Безоловните бензини, съдържащи МТБЕ, имат по-високо октаново число в сравнение с безоловните, несъдържащи МТБЕ, и значително по-високо от еквивалентните оловни бензини [5].

При производството на горива се обръща особено внимание на техните технически свойства, за да се удовлетворяват повишените изисквания на съвременните двигатели с вътрешно горене. Едновременно с посочената поредица от технически показатели, производителите на горива са задължени да обезпечават определени химически и физически свойства на течните горива, които да ги правят максимално безопасни за околната среда и при дълговременно съхраняване да запазват първоначалните си отнасяния.

Удовлетворяването на тези три основни изисквания към горивата налага, от една страна, използването на специални технологии за производството им, които вече разгледахме, а от друга - употребата на специални добавки за горива, осигуряващи допълнително придаване на нови или установяване на такива свойства, които горивата притежават в недостатъчна степен, за да покриват посочените по-горе направления от химически, физически и моторни характеристики. Въпросът за подобряване на свойствата на автомобилните бензини с различни видове добавки е разгледан в литературата [6-8].

Добавките изпълняват няколко функции: дават възможност на производителите на горива да предлагат продукцията, съответстваща на спецификациите от една страна, а от друга - обезпечават необходимата чистота на детайлите на горивната апаратура и необходимото ниво на изпусканите вредни емисии в атмосферата [9].

ЕКСПЕРИМЕНТ

За да бъдат изчислени точно коефициентите на избирателност и групова избирателност, предварително бяха изчислени молните концентрации на серните съединения в рафинатата и в екстракта съответно. За целта с помощта на методите на газовата хроматография бяха определени молекулните маси на бензиновата фракция като цяло и на сумата от серните съединения, които се съдържат в нея. Приемаме, че получената молекулна маса на серните съединения за нас е работна и понеже ни е известно, че $MM_{\text{сф}} = 94,04 < MM_{\text{СС}} = 102,33$, то следователно, като знаем, че серните съединения не се различават много по плътност и молекулна маса от въглеродородния състав на горивото, следователно грешката ни ще бъде от порядъка на 2-3% [10].

На база на данните за молекулните маси сме калкулирали молните концентрации на получените при експериментите екстрактна и рафинатна фази. Данните за молните концентрации са представени в таблици от 1 до 8.

Полярните разтворители, използвани за извличане на серни и аренови въглеродороди от различни нефтени фракции, трябва да притежават висока селективност и разтваряща способност по отношение на целевите компоненти.

Информация за разтварящата способност на различните селективни разтворители ни дават коефициентите на избиращелност и групова избиращелност.

В таблици 1 до 8 са представени резултатите от изчисляването на коефициентите на избиращелност и групова избиращелност за различните използвани от нас селективни разтворители. Коефициентът на избиращелност е изчислен по формулата:

$$\beta = y(1 - x)/x(1 - y) \quad (1)$$

където:

x - съдържание на серни съединения в екстракта, % мол.;

y - съдържание на серни съединения в рафината, % мол.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В Таблици 1 и 2 са представени коефициентите на избиращелност, групова избиращелност, както и молните маси на рафината и екстракта, получени при екстракция на бензинова фракция с разтворител фурфурал. За изпълнение на целите на настоящата работа беше използвана бензинова фракция с интервал на кипене 45 – 212 °С, производство на „Българска Петролна Рафинерия“ ЕООД – гр. София

Таблица 1. Коефициенти на избиращелност и групова избиращелност на системата бензинова фракция – фурфурал

Време на контакт, t , min	x , % mol	y , % mol	β	$\log \beta$
30	0,0206	0,0024	0,11	-0,94
45	0,0208	0,0023	0,11	-0,98
60	0,0208	0,0022	0,10	-0,98
75	0,0207	0,0022	0,10	-0,99
90	0,0208	0,0021	0,10	-0,99
120	0,0209	0,0020	0,10	-1,00

съотношение суровина:разтворител = 1:1; температура на процеса = 18 °С

От така представените резултати се вижда, че коефициентът на избиращелност и съответно коефициентът на групова избиращелност, освен от концентрацията на серните съединения, температурата на провеждане на процеса, се влияе и от съотношението суровина: разтворител.

Таблица 2. Коефициенти на избиращелност и групова избиращелност на системата бензинова фракция – фурфурал

Време на контакт, min.	x , % mol	y , % mol	β	$\log \beta$
30	0,0207	0,0022	0,11	-0,98
45	0,0208	0,0021	0,11	-0,98
60	0,0211	0,0018	0,08	-1,08
75	0,0212	0,0017	0,08	-1,09
90	0,0214	0,0016	0,07	-1,13
120	0,0215	0,0015	0,07	-1,16

съотношение суровина:разтворител = 1:2; температура на процеса = 18 °С

Може да се заключи, че при повишаване на количеството на разтворителя, коефициентите намаляват правопрпорционално, което говори за една по-добра селективност на процеса.

В Таблици 3 и 4 са поместени получените експериментални резултати за коефициента на избиращелност и групова избиращелност на системата бензинова фракция:селективен разтворител, получени при екстракцията на суровината с разтворител диметил формаид /ДФА/.

Таблица 3. Коефициенти на избиращелност и групова избиращелност на системата бензинова фракция – ДФА

Време на контакт, min.	x , % mol	y , % mol	β	$\log \beta$
30	0,0206	0,0024	0,11	-0,94
45	0,0207	0,0023	0,11	-0,97
60	0,0207	0,0022	0,11	-0,97
75	0,0208	0,0022	0,11	-0,98
90	0,0208	0,0022	0,10	-0,99
120	0,0208	0,0022	0,10	-0,98

съотношение суровина:разтворител = 1:1; температура на процеса = 18 °С

От така получените резултати може да се направи заключението, че химичната природа на разтворителя е основният фактор, който оказва влияние върху коефициентите на избиращелност и групова избиращелност в сравнение с останалите фактори, които биха оказали влияние, а именно: температура, време на контакт, съотношение.

Таблица 4. Коефициенти на избирателност и групов избирателност на системата бензинова фракция – ДМФА

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,021	0,0023	0,11	-0,96
45	0,021	0,0022	0,10	-0,98
60	0,021	0,0019	0,09	-1,05
75	0,021	0,0018	0,09	-1,07
90	0,021	0,0017	0,08	-1,10
120	0,021	0,0016	0,08	-1,12

съотношение суровина:разтворител =1:1; температура на процеса = 18 °C

Най – добри коефициенти на избирателност и групов избирателност показва фурфуралят. Сравнително много добра селективност показва и ДМФА, сравнително добри коефициенти на избирателност и групов избирателност показва ДЕГ, а най-ниско селективен е аминокетанолът.

В следващите таблици са представени получените експериментални данни за коефициентите на избирателност и групов избирателност на системите бензинова фракция – диетиленгликол /ДЕГ/ и бензинова фракция – аминокетанол.

Таблица 5. Коефициенти на избирателност и групов избирателност на системата бензинова фракция – ДЕГ

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,010	0,013	1,09	0,04
45	0,011	0,012	1,12	0,05
60	0,012	0,011	0,93	-0,03
75	0,015	0,008	0,55	-0,26
90	0,016	0,007	0,38	-0,42
120	0,017	0,006	0,31	-0,51

съотношение суровина:разтворител =1:1 температура на процеса = 15 °C

Таблица 6. Коефициенти на избирателност и групов избирателност на системата бензинова фракция – ДЕГ

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,012	0,011	0,90	-0,04
45	0,015	0,008	0,52	-0,28
60	0,016	0,007	0,43	-0,37
75	0,016	0,007	0,41	-0,39
90	0,017	0,006	0,32	-0,50
120	0,018	0,005	0,24	-0,62

съотношение суровина:разтворител =1:2; температура на процеса = 15 °C

Таблица 7. Коефициенти на избирателност и групов избирателност на системата бензинова фракция – аминокетанол

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,017	0,006	0,38	-0,42
45	0,018	0,005	0,29	-0,54
60	0,019	0,004	0,22	-0,66
75	0,019	0,003	0,20	-0,71
90	0,020	0,003	0,19	-0,75
120	0,021	0,003	0,18	-0,77

съотношение суровина:разтворител =1:1; температура на процеса = 18 °C

Таблица 8. Коефициенти на избирателност и групов избирателност на системата бензинова фракция – аминокетанол

Време на контакт, min.	x, % mol	y, % mol	β	$\log \beta$
30	0,018	0,005	0,11	-0,94
45	0,019	0,004	0,11	-0,97
60	0,020	0,003	0,11	-0,97
75	0,020	0,002	0,11	-0,98
90	0,021	0,002	0,10	-0,99
120	0,022	0,002	0,10	-1,01

съотношение суровина:разтворител =1:2; температура на процеса = 18 °C

ЛИТЕРАТУРА

1. Plotkin, J.S., *Petroleum Technology Quarterly*, Q1, (2007), p.65.
2. Pospisil, M., Sebor G., Blazek, J., Macha, D., *Ecological aspects of use of alternative fuels in transport*, Proceedings 41 International

- Petroleum Conference Bratislava, October 6 – 8, 2003.
3. Dobrev, D., Stratiev, D., Kirilov, K., Ivanov, S., Ivanov, A., *Oxidation Com.*, 35, 3, (2007), p.654.
 4. Семеньчук, А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1, (2006), с. 45.
 5. Данилов, А. М., *Химия технологии топлив и масел*, 6, (2001), с. 43.
 6. Азеев, В. С. , Лебедев, С. Р. , Митусова, Т. Н. , Емельянов, В. Е., *Химия и технология топлив и масел*, 5, (1998), с. 5.
 7. Онойченко, С.Н. В.Е.Емельянов, И.А. Антипов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2, (2004), с.22.
 8. Cataluna, R., De Menezes, E.W., Samios, D., Piatnicki, D., *Fuel*, 84, (2005), p. 951.
 9. De Menezes, E.W., Cataluna, R., Samios, D., Da Silva, R., *Fuel*, 17, (2006), p. 2567.
 10. Ташева Й., *Дисертация*, ВАК, (2006), с. 143.

Представена за печат на 10. 10. 2012 г.

ВЛИЯНИЕ НА ПАРАМЕТРИТЕ НА ПРОЦЕСА НА ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ ВЪРХУ ДОБИВА НА ПИРОЛИЗНО МАСЛО

Милен Димов, Йорданка Ташева

THE EFFECT OF PARAMETERS OF THERMAL CRACKING PROCESS UNDER PIROLIZ OIL YIELD

Milen Dimov, Yordanka Tasheva
E-mail: jtasheva_2006@abv.bg

ABSTRACT

Thermal cracking of protected vulcanizates has long been a subject of investigation, and is currently attracting increased interest in the context of recovery of valuable products from rubber waste. Rubber wastes are not biologically degradable, which creates problems of disposal. One of the possible ways to treat this waste is thermal decomposition, a process, which yields both energy and gaseous and liquid products, which can be used in various ways.

Key words: thermal decomposition, rubber wastes, utilisation

ВЪВЕДЕНИЕ

Управлението на отпадъците е важна задача както за развитите, така и за развиващите се страни. Органичните отпадъци като каучук и пластмаса са сред отпадъците, които представляват, от една страна, проблематични отпадъци, а от друга са потенциални суровини.

В [1-5] авторите отбелязват, че ефективното оползотворяване на индустриални полимерни отпадъци е един от най-важните екологични проблеми в Северна Америка. Пластмасите и каучуците са компоненти, които не се препоръчва да се депонират поради факта, че част от тях са бионеразградими. Утилизирането на такъв вид отпадъци е неудачно да се подлага на изгаряне, тъй като при процесите на изгаряне се изхвърлят твърде много сажди и CO_2 . Установено е, че полиетиленът и полипропиленът не деполимеризират термично с достатъчна селективност до етилен и пропилен. От друга страна, отпадъците от пластмаса и каучук могат да бъдат превърнати в потенциално евтин източник на горива.

Химичното разграждане на полимерните отпадъци се осъществява по два начина: термично и каталитично. През 80-те години термично разлагане на твърди полимерни

отпадъци до получаването на газови продукти е осъществено в Япония [6-9]. През 90-те в Европа и Северна Америка рециклирането на полимери се осъществява чрез различни разновидности на термичния крекинг. Установено е, че при термичното разграждане на широка гама продукти температурата варира от 500 до 900 °C. При каталитичната пиролиза температурата се понижава значително, подходящият катализатор и реактор дават възможност да се контролира както добивът на продукт, така също и понижаването на температурата в зависимост от състава на получавания продукт, което води до икономически по-изгоден процес [10].

Известно е, че при термичното разлагане на полимерни отпадъци се получава течен продукт, които е източник на въглеводороди за нефтохимическата промишленост от една страна, а от друга се постига опазване на околната среда. Поради ниската термична проводимост на полимерните материали и ендотермичността на реакцията на термично разлагане на полимерите, процесите на термична деструкция се характеризират с високи топлинни разходи. За да се намали температурата на термичния процес на разлагане, се използват катализатори.

Разгледани са основни закономерности на термичен солволиз на мленки в органични

разтворители и варианти на тяхното приложение за утилизация на вулканизати. Показани са преимуществата на технологията на преработване на мленките с използването в качеството на разтворител тежки нефтени фракции.

Разработена е безотпадна технология за утилизация на мленки чрез прилагането на процеса термична солволиза в присъствие на тежки нефтени фракции за получаването на битумен остатък. Изяснени са основните закономерности на модификация на битумни продукти чрез термична солволиза на мленки. Съчетаването на процесите на термичен солволиз и термично окисление позволява да се контролират физико-химичните свойства на получения битум. Получените модифицирани битуми притежават отлично сцепление с мрамор и гранит и могат да се използват самостоятелно в пътното строителство или в качеството си на добавки към стандартни битуми за подобряване на адхезните им свойства [11].

При утилизация на шини и гумени отпадъци чрез термична деструкция основният продукт е суспензия от разтворена (деструктирана) гума, нямаща аналог до момента. Проведени са успешни изпитания по прилагането на този продукт в качеството му на модификатор за асфалтна смес, високотемпературна смазка и инхибитор на корозия.

Предлаганият метод за преработване на гумени отпадъци и използваният метод за приложението му в бита не само позволяват получаването на съществени приходи, но и позволяват ефективното използване на вторичните суровини, и решават сериозен екологичен проблем [9].

Един от тези методи е пиролизата. На пиролиз се подлагат от цели гуми до мленки от тях. Пиролизата се извършва в среда от недостиг на кислород, във вакуум, във водна атмосфера, в присъствие и отсъствие на катализатор, в реактори с периодично и непрекъснато действие, в псевдокипящ слой, при различни температури. Получават се смеси от олигомерни продукти, които се използват в качеството си на пластификатори. Например, при производството на каучуково-битумни хидроизолационни материали, вместо инден, хумаринови смоли, колофони и антраценови масла, се използват пиролизни пластификатори. Наред с пластификатора, при пиролизата на протекторните вулканизати се получава и въглерод, от който чрез до-

пълнителна обработка се получава активен въглен, притежаващ развита повърхност $150 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$ и пористост $0,6 - 1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ и по свойства е равностоеен на дървесния активен въглен. При нагряване на вулканизата над $500 \text{ }^\circ\text{C}$ без достъп на кислород протича пиролиз, при който се отделят около 25% пиролизен газ, 40% течни продукти и 35% кокс. Пиролизният газ се използва като гориво за поддържане на пиролизния процес. Течните продукти са богати на бензен, а коксът поради своята порьозна структура може да се използва като филтър за пречистване на води [12, 13].

Развитието на процесите по оползотворяване на полиетиленовите отпадъци придобива все по-голямо значение. Пиролизата на полиетилена е неспецифичен процес при обикновени условия, като в резултат се получават широка гама от продукти, включващи някои олигомери на етилена, предимно мономери. Пинто и колектив докладват, че при голямо количество полиетилен в отпадъците се формират главно алкани, и предполагат, че добивът на арени и алкени ще нарасне при добавяне на полистирен или полипропилен. Уемичи доказва, че добивът на арени се увеличава при въвеждане в системата на активиран въглерод съвместно с използване на катализатор платина или желязо. Сравнявайки различни научни изследвания заедно със своите собствени експериментални данни, Скот и колектив заключават, че краткото време на контакт и високите температури (над $700 \text{ }^\circ\text{C}$) водят до подобряване на добива на течен продукт. Камински и Ким също докладват за кратки времена на контакт при аналогични процеси на разграждане на полиетиленови отпадъци.

ЕКСПЕРИМЕНТ

В лабораторна инсталация за термичен крекинг бяха подложени на термично разлагане фино смлени мленки от каучукови отпадъци при различни условия на процеса – температура, налягане и време на контакт. Методиката на преработване и схемата на лабораторната инсталация са описани в [3].

Процесите на термичен крекинг на протекторните вулканизати се проведоха при различни условия на параметрите с цел установяване на влиянието на последните върху добива на пиролизно масло като целеви продукт, газ и кокс.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В следващите таблици са представени получените експериментални данни, както и основните параметри, при които бяха проведени отделните опити, а така също и материалният баланс на всеки отделен лабораторен експеримент.

Таблица 1. Материален баланс I на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент I	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	550
Суровина, g	51,20
Време на контакт, min	210
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	9,40
Течен продукт, g	23,50
Кокс, g	14,10

Таблица 2. Материален баланс II на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент II	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	590
Суровина, g	51,20
Време на контакт, min	210
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	9,60
Течен продукт, g	23,10
Кокс, g	14,10

Таблица 3. Материален баланс III на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент III	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	600
Суровина, g	51,20
Време на контакт, min	210
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	7,80
Течен продукт, g	23,60
Кокс, g	14,80

Таблица 4. Материален баланс IV на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент IV	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	650
Суровина, g	51,20
Време на контакт, min	210
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	10,50
Течен продукт, g	27,50
Кокс, g	18,20

Таблица 5. Материален баланс V на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент V	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	550
Суровина, g	50,00
Време на контакт, min	180
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	8,40
Течен продукт, g	23,80
Кокс, g	14,40

Таблица 6. Материален баланс VI на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент VI	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	590
Суровина, g	50,00
Време на контакт, min	180
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	8,70
Течен продукт, g	23,20
Кокс, g	14,70

Таблица 7. Материален баланс VII на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент VII	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	600
Суровина, g	51,00
Време на контакт, min	180
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	9,50
Течен продукт, g	23,60
Кокс, g	14,85

Таблица 8. Материален баланс VIII на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент VIII	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	650
Суровина, g	50,00
Време на контакт, min	180
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	9,95
Течен продукт, g	23,50
Кокс, g	13,50

От горепосочените материални баланси на отделните лабораторни процеси на термичен крекинг на използваните от нас каучукови мленки, може да се заключи, че при увеличаване на времето на контакт се увеличава добива на коксови сажди, а така също нараства количеството на отделения газ.

На основата на литературни източници и получените и представени по-горе експериментални резултати за добива на отделните продукти при термичната деструкция на използваната от нас суровина, ние осъществихме лабораторен процес на термичен крекинг на протекторен вулканизат при условия, посочени в следващата таблица.

Таблица 9. Материален баланс IX на термичен крекинг на протекторни вулканизати

Експеримент IX	Параметри на процеса
Температура в реактора, °C	600
Суровина, g	50,00
Време на контакт, min	150
<i>Продукти:</i>	
Газ, g	11,95
Течен продукт, g	24,10
Кокс, g	11,50

Трябва да се отбележи, че с намаляване на времето на контакт се повишава добивът на

газове, но същевременно намалява добивът на твърдия остатък – кокс, т.е. установено е по-експериментален път, че термичното разлагане на използваната от нас суровина се подчинява на механизма на взаимодействие при термичния крекинг на нефтопродуктите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anschutz A., Q. Wirtz, *Der Bunsen Ges Phys Chem.*, 18 (2006) p. 1947.
2. Barton D., D. Ollis, *Comprehensive organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, (2002).
3. Dimov M., Y. Tasheva, P. Petkov, *International conference HTMU – Sofia*, 19.05.2010.
4. Bertini F., G. Audisio, V.V. Zuev, *Polymer Degrad. Stab.*, 89 (2005) p. 233,.
5. Prato M., *Journal of Material Chemistry*, 7 (2001) p. 1097.
6. Fullana A., R. Font, J. Conesa, P. Blasco, *Environmental Scientific Technology*, 34 (2000) p. 2092.
7. Launhardt T., H. Thoma, *Chemosphere*, 40 (2000) p. 1149.
8. Cicciolelli P., E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Cecinato, L. Pinciarelli, *Anal. Letter*, 34 (2001) p. 937.
9. Friedli H., E. Atlas, V.R. Stroud, L. Giovanni, T. Campos, L.F. Radke, *Global Biogeochemistry Cycles*, 15 (2001) p. 435.
10. Mastral A., M.S. Calle'n, *Environmental Scientific Technology*, 34 (2000) p. 3051.
11. Richter H., J. Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.*, (2000) p. 565.
12. McKay G., *Chemical Engineering Journal*, 86 (2002) p. 343.
13. Wang Z., J. Wang, H. Richter, J.B. Howard, J. Carlson, Y.A. Levendis, *Energy Fuels*, 17 (2003) p. 999.

Представена за печат на 10.10.2012 г.

ТЕРМИЧНА ДЕСТРУКЦИЯ НА ПШЕНИЧНА СЛАМА, ОБРАБОТЕНА С АНТИПИРЕН - СРАВНИТЕЛЕН АНАЛИЗ

Светлана Ковачева

THERMAL DESTRUCTION OF WHEAT STRAW PROCESSED WITH ANTIPIREN: A COMPARATIVE ANALYSIS.

Svetlana Kovacheva
swetla_na@abv.bg

ABSTRACT

A large amount of unused straw remains and can be used as a component of composite materials. The research focuses on the behavior of straw treated with fire retardants during thermal destruction. There is a change of the characteristics of the treated straw and an increase of the carbon residue.

Keywords: thermal destruction, fire retardant, wheat straw.

ВЪВЕДЕНИЕ

Традиционните сламени култури (пшеница, ръж и царевица), маслодайната ленена слама, дървесните остатъци и слонската трева са най-евтините биофибри. Смята се, че световното производство на зърнени храни е около 880 мил. тона, които дават около 550 мил. тона слама от пшеница [4].

Естествените влакна имат добри топлоизолационни и акустични свойства, дължащи се на техните кухи цилиндрични структури. Те могат да заместват използваните стъклени влакна заради добрата си якост и твърдост [4, 7]. Това е потенциал за изработването на нови смесени материали, които инкорпорират фибри от биомаса като пълнители с други органични или неорганични компоненти.

Модерните технологии трябва да решат предизвикателството за рециклиране на отпадни продукти в нов употребяем продукт, без да се създава някаква опасност за здравето и да не оказват вредно влияние на околната среда.

-рециклирането е спестяване от необходимата енергия за производство;

-използване на по-малко плодородна земя за сметище;

-заводите за преработка на боклука произвеждат топлинна и електрическа енергия;

-рециклираните био-остатъци отново се използват за полезни продукти [1, 3, 4, 5, 7, 9].

Сламите, особено от ориз, и оризовите люспи са с по-добра термоокислителна стабилност, което е

вследствие повишеното съдържание на силиций в тях. [3,4,7].

Смесването на сламата с други отпадъци променя физическите качества на материали, изработени от тях [1-7].

Необходимо е да се подобри качеството негоримост на пълнителите.

За подобряване на термоокислителната стабилност на биокомпозитните продукти се използват т.нар. забавители на горенето (антипирени). Това са вещества, които, внедрени в материала, действат по различни механизми с цел подтискане или забавяне на процесите на топло- и масоотделяне при нагряване и горене. Обикновено при нагряване антипирените се разпадат ендотермично на негорими продукти в интервала на разпадане на защитавания материал, като го изолират от кислорода.

Антипирените подтискат екзотермичните реакции, изместват деструкцията на масата към високите температури и спомагат за увеличаване на твърдия остатък от деструкция [8]. Поради това за оценка на ефективността на антипирените в различни системи, наред с другите тестове за горимост, често се използват и термичните методи за анализ [8].

Целта на работата е да се проследи влиянието на пожарогасителното средство FLAMEX, използвано като антипирен, върху хода на термоокислителната деструкция на пшеничена слама в условия на динамично нагряване в широк температурен интервал с оглед на ефективността му като огнезабавител.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Извършена е обработка на пшенична слама с водни разтвори на пожарогасително средство – FLAMEX (търговска марка на фирма „Инхом”, гр. Белослав, област Варненска) с различна концентрация. Подготвени са 4 проби : № 1 – чиста изсушена слама, и проби № 2, № 3 и № 4, при които сламата е третирана с антипирена FLAMEX, съответно с концентрации 20 % ,40 % и 60 %.

Начин на извършване на експеримента

Всяка от третираните проби се потапя в съответния разтвор на антипирена за 5 мин. Отцеждат се и се сушат в електрическа сушилня при 110 °С в продължение на 6 часа, след което се смилат до едрина на частиците 0.125 мм. Съхраняват се във влагонепроницаема среда [6, 9].

Термичните изследвания са извършени на апарат за комплексен термичен анализ STA449 F3 JUPITER – NETZSCH, Германия. Използвани са проби с маса $5 \pm 0.5\text{mg}$, а за проба 5 (чист антипирен) масата е $12 \pm 0.5\text{mg}$, поради по-малкия обем. Пробите се поставят в корундов конусообразен открит тигел на DTA/TG държател с термодвойка Pt / Pt Rh. Изследването се провежда в поток на синтетичен въздух със скорост 30 ml/min. Скоростта на нагряване е 20 °С/ min. Получени са кривите TG, DTG, DTA в зависимост от температурата (20 – 900 °С), като впоследствие са обработени с програмния продукт NETZSCH Proteus software.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

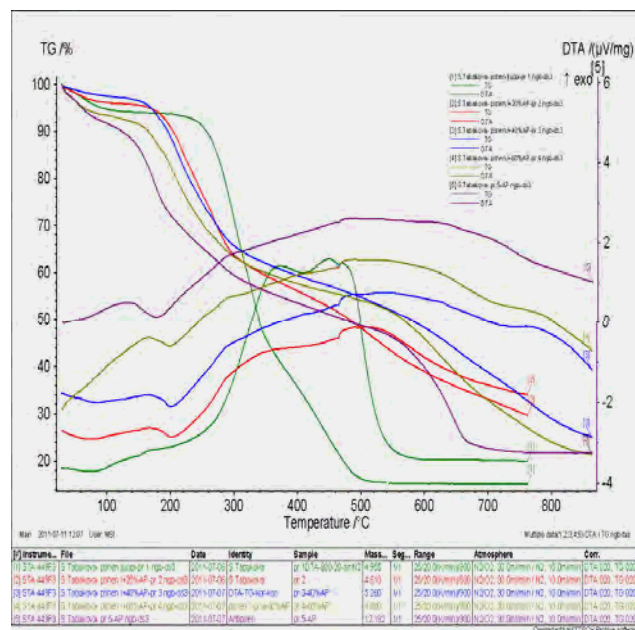
1. Сравнителен анализ на TG криви.

От TG и DTA кривите на изследваните обекти (фиг. 1) може да се направи сравнителен анализ на влиянието на антипирена върху масо - и топлоотделянето при нагряване на системите в широк температурен интервал.

Влагата, изпарила се през етапа на влагоотделяне, зависи от предварителната подготовка на пробите и в нашия случай е в рамките на 5-8 %.

От TG кривите се наблюдава процесът на окислителна деструкция на изходната слама. Тя протича условно на два етапа - 210-360 °С и 360-500 °С, което е една предпоставка за забавяне на деструкцията при избор на подходящ антипирен.

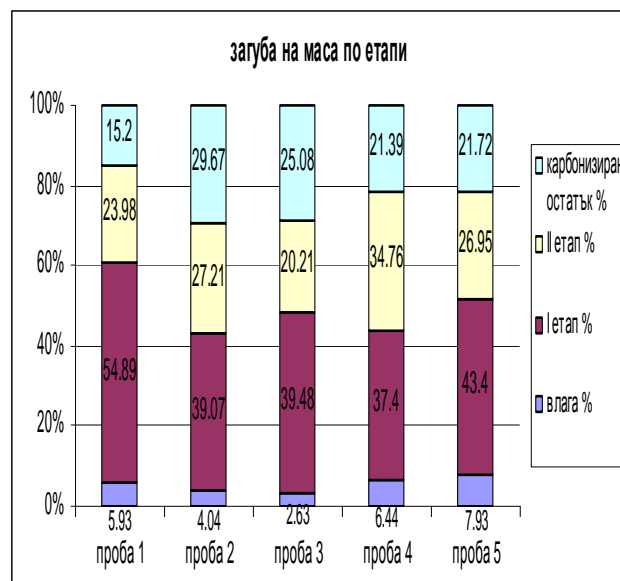
От друга страна, веднъж започнала при около 210 °С, деструкцията на сламата протича напълно до около 500 °С и завършва с 15% твърд остатък. Подобни резултати се наблюдават и при други изследвания на пшенична слама [5, 6, 9].



Фиг. 1. TG и DTA на изследваните проби

За чистия антипирен се регистрира газоотделяне в диапазона от 90 °С и до 700 °С, а твърдият остатък е 21.85 %.

При пробите, третираните със забавител на горене, се наблюдава тенденция към понижаване на началната температура на газоотделяне с нарастване съдържанието на антипирен. Вторият етап на деструкция за проби 1, 2 и 3 започва при 390 °С, а за проба 4 - при 430 °С. Краят на втори етап за еталонната проба 1 завършва при 550 °С, докато при третираните проби 2, 3, 4 процесът на деструкция продължава до 840-900 °С.

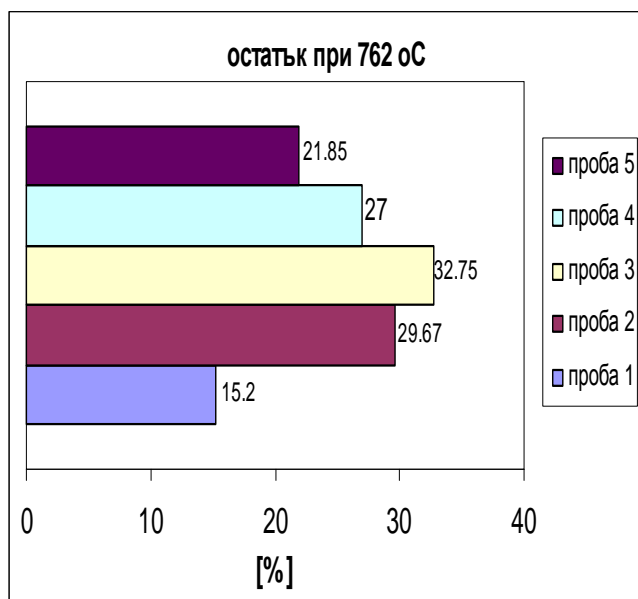


Фиг. 2. Загуба на маса по етапи

Газоотделянето по време на процеса на термична деструкция се изразява в загубата на маса,

показана на фиг. 2, според етапа на процеса. Като цяло загубата на маса през процеса на термична деструкция е 2/3 от масата на пробата. Максималната скорост на деструкция през първия етап за проба 1 е около 2 пъти по-голяма в сравнение със скоростта при проби 2, 3, 4, 5.

Сравнението на остатъците от нагряването при 762 °С (края на втори етап на термична деструкция на еталонната проба 1) показва, че най-малък е остатъкът от проба 1 - 15.2%, а при третираните проби коксовият остатък от термичния процес на разлагане е по-голям и е със стойности 27-33% (Фиг. 3).



Фиг. 3. Остатък при 762 °С в %

Обработката на пшеничена слама със забавител на горенето FLAMEX променя механизма на процеса на масоотделяне при термоокислителната деструкция на сламата. ТГ кривите се променят, тъй като при наличие на антипирен се забавя деструкцията, измества се температурният интервал на деструкцията на масата към високите температури и остатъчната маса в края на процеса нараства в зависимост от съдържането на антипирен.

2. Сравнителен анализ на ДТА криви.

ДТА кривите (фиг. 1) показват как се променя енталпията (топлосъдържанието) на системата в резултат на сумарните термоокислителни реакции и влиянието на антипирена върху тях.

Изходната слама изгаря със силен екзотермен ефект, регистриран на ДТА кривата ѝ между 200 и 600 °С, с максимален интензитет между 340 °С –

500 °С. Стойността на сумарната екзотермичната площ е $S_{exo} = 2768 \mu Vs/mg$.

ДТА кривата на изходния антипирен е преобладаващо в ендотермичната област, което спомага за охлаждането на системата.

От ДТА кривите на третираните проби е измерено, че сумарната площ на екзотермичния ефект намалява и границите му се разсейват в широк температурен интервал спрямо изходната проба:

- проба 2 е 61,78 % от еталонната проба 1;
- проба 3 е 70.16 % от еталонната проба 1;
- проба 4 е 68.28 % от еталонната проба 1.

При третираните проби относителната стойност на екзотермичната площ е с около 30% по-малка от тази на изходната слама.

При проби 2, 3 и 4 под влияние на антипирена се регистрира ендоефект на първия етап от разпадането, което има положителен ефект за охлаждане на системата и забавяне на термоокислението.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условията на динамично нагряване в широк температурен интервал е изследвано влиянието на обработката на проби от пшеничена слама с огнегасителя FLAMEX като антипирен в различни концентрации върху термоокислението на сламата.

Термогравиметричните и диференциално термоаналитичните криви на обработените проби показват съществено изменение в механизма и скоростта на масо - и топлоотделяне в сравнение с изходната слама.

Температурният интервал на основната деструкция и крайната температура на процеса значително се повишават. Намалява съществено нейната скорост с нарастване концентрацията на антипирена.

Твърдият остатък от нагряването нараства от 15% за изходната слама до над 30% от общата маса на третираните проби и може да се предвиди като възможност за получаване на пепел за вторични приложения [4, 5, 7].

При всички обработени проби се наблюдава нарастване дела на ендотермните реакции на първия етап на термична деструкция, докато относителната калоричност на сумарните екзотермни реакции намалява с около 30% в сравнение с тази на изходната слама.

Наблюдава се изместване на екзотермните ефекти към по-високи температури.

Установено е, че избраният антипирен подтиска екзотермичните разпадни реакции, забавя деструкцията на масата и оказва положителен

ефект за формиране на твърд остатък в края на деструкцията.

Предвижда се задълбочаване на изследванията за термоокислителната стабилност на вторични композитни продукти на базата на отпадъчна биомаса. Ще се изучава влиянието и на други забавители на горенето с по-голям набор от концентрации, които биха ни дали възможност да преценим оптималните концентрации за създаване на материал, неподдържащ горенето или като предложение за производство на пепел за вторична употреба.

Благодарности

Изказвам благодарността си към доц. д-р Любчо Любчев и доц. д-р Калинка Гюрова за съдействието и напътствията, които получавам в процеса на работата ми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Awal A., M. Sain, M. Chowdhury, Thermal analysis and spectroscopic studies of electrospun nanoscale composite fibers, *J Therm. Anal. Calorim.* DOI 10.1007/s10973-011-1875-0, online 01.09.2011.
2. Dweck J., C.M.S. Sampaio, Analysis of the Thermal Decomposition of Commercial Vegetable oils in Air by Simultaneous TG/DTG", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.75 (2004), 385-391.
3. Fei Yao, "Rice straw fiber polymer composites: Thermal and mechanical performance", *A Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy*, Graduate

Faculty of the Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, December 2008

4. Golbabaie M., "Applications of Biocomposites in Building Industry", *University of Guelph, Dec. 21, 2006.*

5. Heikkinen J. M., J.C. Hordijk, W. de Jong, H. Spliethoff, "Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 883-900.

6. Mengeloglu F., K. Karakus, "Thermal Degradation, Mechanical Properties and Morphology of Wheat Straw Flour Filled Recycled Thermoplastic", *Sensors* 2008, 8, 500-519. ISSN 1424-8220

7. „The Environmental Impact of Hard Fibers and Jute in Non-textile Industrial Applications”, *Consultation on Natural Fibers, ESC-fibers consultation no. 04/ 4, Rome, 15-16 December 2004.*

8. Гюрова К., Хр. Бечев. Върху кинетиката на термична деструкция на полимери в изотермична среда. - *Годишник на Университет "Проф. д-р А.Златаров", Бургас, 2002, XXXI, с. 27 - 31.*

9. Ковачева, Св., Д. Бенев, Л. Любчев, К. Гюрова, К. Бъндева. Изследване на възможностите за оползотворяване на сламата от зърнени култури.- *Международна научна конференция "ТХСИС'2009", 29-30 май 2009, Пловдив, vol.14(1) 2009, с. 611- 616.*

Представена за печат на 10.10.2012 г.

ЗАДАЧИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА АВТОМОБИЛНИЯ ПОТОК В ГР. БУРГАС, ЦЕНТРАЛНА ГРАДСКА ЧАСТ

Магдалена Дюлгерова, Васил Василев, Емил Богословов, Румяна Матева

TASKS FOR THE STUDY OF ROAD FLOW IN THE CENTRE OF BURGAS

Magdalena Dyulgerova, Vasil Vasilev, Emil Bogoslovov, Rumyana Mateva
E-mail: mdyulgerova@abv.bg

ABSTRACT

Road transport is an integral part of modern life. The use of road transport in cities, however, requires the evaluation of its unwanted consequences too. In this respect, the study of the state of road transport in cities is a definite problem. Tasks are assigned for the examination of road traffic in the central part of Burgas.

Key words: city transport, road transport

ВЪВЕДЕНИЕ

Автомобилният транспорт е неотменна част от съвременния живот, тъй като с него се реализира голям трафик във всички сфери на човешката дейност. Промислеността, строителството, земеделието, търговията, т.е. цялата икономика, не биха могли да функционират нормално без използването на автомобилите. Този вид транспорт има редица предимства пред другите типове превозни средства: висока мобилност, способност да доставят пътници и товари "от врата до врата", относителна простота на управление.

Използването на автомобилния транспорт в градовете обаче налага да се оценяват и нежелателните последици от тяхната експлоатация. Като по-значими за експлоатирането на автомобилите в градска среда могат да се посочат следните проблеми:

Широкото използване на автомобилите води до възможности за нарушаване на безопасността на движение.

В интервалите на повишен трафик скоростта на движение се намалява до 4-10 км/ч. Автомобилите изчакват на светофари, на пешеходни пътеки, за навлизане в паркинги, на кръстовища.

При работата на двигателите се отделят отработени газове, съдържащи канцерогенни

компоненти, оксиди на въглерода, олово, хлор, бром и др. Тези вещества имат вредно въздействие върху човешкото здраве, върху флората и фауната. Според направените в света изследвания, около 50 % от опасните вещества, изпуснати в атмосферата (в градовете – до 70 %), се дължат на автомобилния транспорт.

В тази връзка изследването на състоянието на автомобилния транспорт в градовете е актуален проблем. Налице са характерни предизвикателства: нов начин на застрояване на градските територии, уплътняване на централните части на градовете и значителното увеличение на тяхната територия; промени в екологичните изисквания и непрекъснато увеличаване на автомобилния парк.

Проблемите, възникващи от активното използване на автомобилния транспорт, многократно нарастват в централната градска част на големите градове в България. Показателен пример за това е гр. Бургас, в който трафикът на движение на превозните средства е значителен, като през активния летен сезон нараства до степен на невъзможност за нормално функциониране.

Действащата в момента транспортна схема на вътрешноградските комуникации в град Бургас е утвърдена с решение на Общински съвет - Бургас [3] .

Изследването на автомобилния поток в централната градска част на гр. Бургас е цел, която изисква преки измервания на трафика на движение на превозните средства и за тяхното оптимално провеждане е необходимо да се лимитират конкретни задачи и мероприятия по тяхното осъществяване.

ПОСТАНОВКА НА ЗАДАЧАТА

Изследванията са важна и неотделима част от процеса на управление на движението в градовете. Налице е необходимост за събиране на пълна и достоверна информация, която може да бъде получена от изследвания в реални условия.

Събирането на статистически данни за трафика на реални участъци от градската пътна мрежа е задача, изискваща голям ресурс от време и изследователски екип, както и добра организация между изследователските групи.

В специалностите от направление „Транспорт, корабоплаване и авиация” се изучават дисциплини, които запознават студентите с организацията на движението, както по пътищата, така и в градски условия.

Лабораторните упражнения могат да се провеждат, като се използват публикувани данни, както и да се извършват замервания в конкретни условия и в тази връзка е налице възможност за използване на изследователи с технически познания за провеждането на натурни изследвания.

Събирането на експериментални данни е насочено към изследване на автомобилния поток по основни улици в централната част на гр. Бургас, като са поставени задачи, които да дадат информация за най-важните параметри на автомобилния поток:

- Събиране на данни за интензивността на транспортните потоци.
- Изследване на задържането на ППС на регулирани и нерегулирани кръстовища.
- Изследване на задържането на ППС на пешеходни пътеки.
- Обработване и анализ на събраните данни.

Провеждането на натурните изследвания включва голям брой различни по характер мероприятия, които трябва да бъдат оптимално планирани.

Достоверността на изследванията се повишава с увеличаване на техния обем във времето. Провеждането на изследванията и като

форма на лабораторни упражнения може да даде възможност за натрупване на база данни за важни характеристики на автомобилния поток за конкретни улици в града.

ИНТЕНЗИВНОСТ НА ТРАНСПОРТНИЯ ПОТОК

Интензивността на транспортния поток се определя от броя на транспортните средства, които преминават през сечението на съответната транспортна артерия за единица време в едно или две направления. Интензивността може да се измерва в реални и приведени единици.

Реалните единици са различните видове транспорт: лекотоварни автомобили, товарни автомобили, автобуси, тролейбуси, велосипеди, мотопеди.

Като приведена единица за измерване е приет лекотоварният автомобил, а останалите пътно-превозни средства (ППС) са привеждат до нея с въвеждането на коефициенти [2].

Основните параметри за оценяване на транспортния поток са: приведената интензивност за един час, за едно денонощие, за един месец, за една година.

Изследването на автомобилния поток започва с оценяване на приведената интензивност за един час, като различните видове ППС участват с различна тежест в използвания математичен апарат, по формулата:

$$N_{pr} = \frac{(N_L \cdot K_L + N_T \cdot K_T + N_A \cdot K_A) \cdot 60}{\Delta t}, \quad (1)$$

където N_L , N_T , N_A , $N_{тр}$ – интензивност на леките, товарните автомобили, автобусите, тролейбусите, съответно брой;

Δt - време на наблюдението; min;

K_L , K_T , K_A , $K_{тр}$ - коефициент на привеждане за леки, товарни автомобили, автобуси, тролейбуси, съответно, и са показани в табл.1.

Формула (1) е получена за отчитане на интензивността на движението в централната градска част на гр. Бургас на базата на многогодишни наблюдения на структурата на транспортните потоци.

Таблица 1. Коефициенти на привеждане

ППС	Коеф.
Лек автомобил	1
Товарен автомобил до 6 т.	2
Автобус (75-100 пътника)	2,5

Автобус, съчленен (над 100 пътн.)	4
Тролейбус	3

Натурните изследвания на интензивността на транспортния поток се извършват статично. Броенето на ППС се извършва от групи, които са от двама или трима изследователи. Броят и разположението на групите трябва да се определи от конкретните характеристики на улиците, включени в изследванията – дължина на улицата, регулирани кръстовища, нерегулирани кръстовища, пешеходни пътеки и др.

Наблюдателите стартират отчитането в едно и също време, като ППС се броят и записват според техния вид. Интензивността на автомобилния поток зависи съществено от часа на денонощието и затова се препоръчва да се провеждат наблюдения през един час. Имайки предвид движението в гр. Бургас, наблюденията могат да започнат в 8 ч. и да завършат в 18 ч., като дължината на периода на отчитане да е равна на 15 мин.

Получените данни се записват във форма, показана в таблица 2.

Таблица 2. Интензивност и структура на автомобилния поток

Местоположение.....			
Дата.....Начален час.....			
Интервал на наблюдение.....			
Вид ППС	Интенз. брой	Коеф. на привеждане	Приведена интензивн.
Лек авт.			
Тов. авт.			
Автобус			
Тролейбус			

Като резултат от тези натурни изследвания се получава информация за приведената интензивност на автомобилния поток за различни периоди от денонощието, месеца и годината.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ЗАДЪРЖАНЕТО НА АВТОМОБИЛИТЕ НА РЕГУЛИРАНИ КРЪСТОВИЩА

Зоната от централната градска част, която е обект на изследването, включва регулирани и нерегулирани кръстовища. Кръстовищата са точки, които предизвикват спиране на автомобилите и задържане на автомобилния поток. Изискването за безопасност на пешеходците в района е наложило въвеждането на пешеходни пътеки, част от които са снабдени

с ограничители на скоростта тип „лежачи полицаи“.

Организацията на движение на транспорта в централната градска част има специфични характеристики, защото тя обхваща историческия център на града. Централната градска част на крайбрежните градове е оформена като зона за навлизане в приморски паркове, зона за достъп към плажната ивица и в много случаи части от нея са обособени като пешеходна зона на града. Градската част на Бургас от една страна включва обекти, които са любимо място на гражданите и туристите за спорт, отдих и развлечения, но от друга страна е център на административните услуги, място за офиси на фирми и магазини.

В тази връзка регулирането на движението се извършва със светофари, които са поставени на малки разстояния един от друг.



Фиг. 1. Кръстовища в ЦГЧ

Задържането на автомобилния поток на кръстовищата и пешеходните пътеки води до промяна на основните характеристики на автомобилния поток. В тази връзка събирането на информация е актуален проблем, но до момента данните не са достатъчни.

На фиг. 1 са показани основни кръстовища в централната градска част, от която се вижда, че задържането на автомобилите е на малки разстояния и на малки интервали от време. Натурните изследвания дават информация за спирането на ППС и задържането на потока.

Събирането на статистическа информация за задържането на автомобилния поток налага отчитане на различните посоки на движение и групите изследователи се сформират на ба-

зата на пропускателните режими на съответния светофар. Поради малките интервали на замерване, в които в пиковите часове се натрупват много ППС, за подобряване точността на измерванията е необходимо един участник да брои, а друг да записва информацията.

Данните се отчитат като функция на времето въз основа на режима на действие на светофара, което е показано в табл. 3.

Таблица 3. Задържане на автомобилния поток на регулирани кръстовища

№ на инт.	Задържани ППС, брой			Преминали ППС без задържане брой	Общ брой
	леки авт./ автоб.	1/3	2/3		
1	ЛА/ Авт.	ЛА/ Авт	ЛА/ Авт	ЛА/Авт.	ЛА/Авт.
2	ЛА/ Авт.	ЛА/ Авт	ЛА/ Авт	ЛА/Авт.	ЛА/Авт.
...					
10	ЛА/ Авт.	ЛА/ Авт	ЛА/ Авт	ЛА/Авт.	ЛА/Авт.

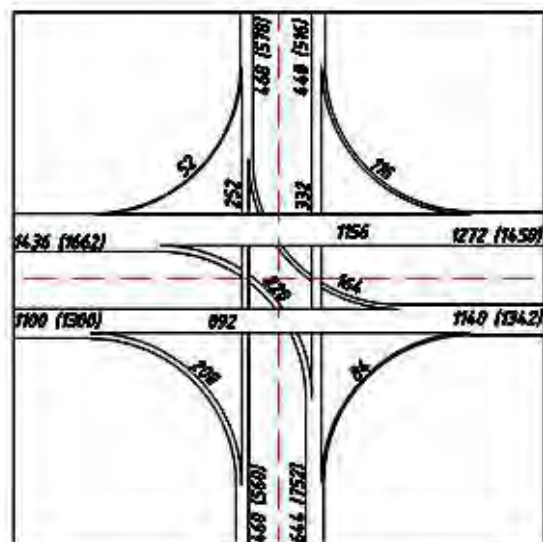
В таблицата се нанася броят на леките автомобили и автобусите (записват се в скоби).

Статистическата информация се събира за часовете на денонощието с пикови стойности, което дава информация за очаквани стойности на максимално замърсяване и шум.

ОБРАБОТВАНЕ И АНАЛИЗ НА СЪБРАНИТЕ ДАННИ

Статистическата информация се оформя таблично и графично. На фиг. 2 е представена примерна картограма на движението на кръстовище за даден интервал от време на денонощието.

Графичното представяне на информацията на фигурата е изчерпателно и може да се използва за подобряване на организацията на движение за съответното кръстовище. Събирането на необходимата информация за нейното построяване обаче е трудоемко.



Фиг. 2. Картограма на движението на ППС по направления [2]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Автомобилният транспорт е неотменна част от съвременния живот, но използването му в градовете налага да се оценяват и нежелателните последици от неговото използване. Изследването на автомобилния поток в градовете налага събиране на актуална информация от натурни изследвания.

Поставени са задачи за събиране на статистическа информация, насочена към определянето на важни характеристики на автомобилния поток. Задачите са конкретно насочени към оценяване на състоянието в централната градска част на Бургас.

Изследванията са структурирани дългосрочно с участието на групи студенти от специалност „Транспортна техника и технологии“.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клиновштейн, Г. И., М.Б.Афанасьев. *Организация дорожного движения*. М: Транспорт, 2001 – 247 с.
2. Пугачёв, И. Н. *Организация движения автомобильного транспорта в городах*. Хабаровск, Изд-во Тихоокеанского гос. ун-та, 2005, 196 с.
3. <http://www.burgas.bg/bg/info/index/88>

Предадена за печат: 10.10.2012 г .

ASSESSMENT OF THE WIND-ENERGY POTENTIAL IN SELECTED AREAS OF NORTHEAST BULGARIA: DOBRICH

Zoya Mateeva*, Anton Filipov**

*Section “Physical Geography”, Department of Geography,
National Institute of Geophysics, Geodesy and Geography – BAS
“Acad. G.Bonchev” street, bl.3, Sofia 1113

**Faculty of Geology and Geography, Sofia State University
Ryski boulevard 15, Sofia 1000

e-mail: zoyam@abv.bg

ABSTRACT

The present work studies the wind-energy resources in the area of Dobrich, Bulgaria. The resources are investigated by the daily, month and year average parameters of the wind at a standard height of the anemometer, as well as at 100-meters altimetric profile above the ground. Along with that the energy capacity of the wind is calculated for different altitude levels - at 50-meters hypsometric step and 10-meters altimetric step.

Key words: *wind-energy resources, wind speed & direction, North-East Bulgaria*

INTRODUCTION

The proven good wind-power potential of Northeast Bulgaria and the higher interest from practical viewpoint in the possibilities of using this potential for power generation purposes are the prerequisites to focus the present study on two localities, situated in the region of Dobrich. The aim is to characterize the parameters of the wind resource of this area in more detail, on a mesoclimatic level, and to evaluate it in the context of developing new “green” power generation practices.

The initially selected two localities in the investigated region are situated to the southwest and northeast of the town of Dobrich, covering respectively the land of the Stefan Karadzha and General Kolevo villages of the Valchi Dol municipality, and the land of the Svoboda, Ovcharovo, Paskalevo, Stefan Karadzha, Tsarevets and General Kolevo of the Dobrich municipality (Fig. 1).

The first locality is a part of the most northeast branch of the Ludogorie Plateau and comprises the hilly-plain relief to the east of the relatively well-expressed valley of the Dereto River. The altitude of the terrain reaches up to 310 m,

without clearly outlined positive forms. The electric power transfer network is basically represented by 20 kV lines and the nearest point of the connection to the 110 kV alignment is rather remote – at about 8,5 km along a straight line.

The second locality comprises significantly larger area in the land of 6 settlements. In terms of relief, the vertical dismemberment is considerably lower, without distinguishable river valleys. The only exception is the negative oval form in the northeast part of the terrain with a depth of 20 m and width of 2800 m along the minor axis and 4500 m – along the major axis. The altitude reaches up to 245 m. Together with the very good transport connections, several 110 kV power lines pass across the region, which allows the construction of large-scale wind power parks.

Based on the terrain survey of the available infrastructure in these both localities, the further exploration has been focused only on the second region, situated to the northeast of the town of Dobrich, which, unlike the first area, has the necessary transport and electric power transfer infrastructure.



Fig. 1. Map of the investigated area

BRIEF DESCRIPTION OF METHODOLOGY

The wind power resource is investigated by means of the average daily, monthly and annual wind parameters at the standard height of the wind gauge, as well as along a 100-m altimetric profile above the earth surface. Furthermore, the power capacity of the windstream has been calculated for different height levels, respectively for 50-m hypsometric and 10-m altimetric step.

The studied wind parameters were obtained on the basis of the initial meteorological information from reference meteorological stations of the National Meteorological Network (NMN), representative for the specific features of the area. The interpolation along the hypsometric levels of the area was made using the deduced monthly correlations, while a logarithmic relationship taking into account the roughness of the ground cover, the vertical stratification of the atmosphere and other local factors, was applied for the altimetric levels [6]. The used statistical series of wind climatic data refer to a 40-year observation period [1, 3].

The chronological sequence of the study includes the following steps:

1. Identification of appropriate reference meteorological stations from the national meteorological network in the area of the studied region. Preparation of a primary output data base for

wind velocity and direction from the selected reference meteorological stations;

2. Determination of correlation dependences for the hypsometric levels in the region;

3. Interpolation of the values from the reference meteo-network and calculation of the theoretical wind velocity along the hypsometric levels of the region;

4. Calculation of the theoretical wind velocity along the altimetric profile above the ground;

5. Investigation of the predominant wind direction in the region;

6. Calculation of the theoretical wind power capacity in the region along the hypsometric profile above the sea level and along the altimetric profile above the ground cover.

ESTIMATION OF WIND RESOURCES

The studied area is located at the boundary between two of the major climate regions in Bulgaria – moderate-continental and transitional-continental. Being in a similar macroclimatic position, this territory is subjected mainly to the circulation effect of the Icelandic cyclones and the Siberian/East European anticyclone, which predetermines the general direction of atmospheric transfer in the region – from the northern half of the horizon (Fig. 2).

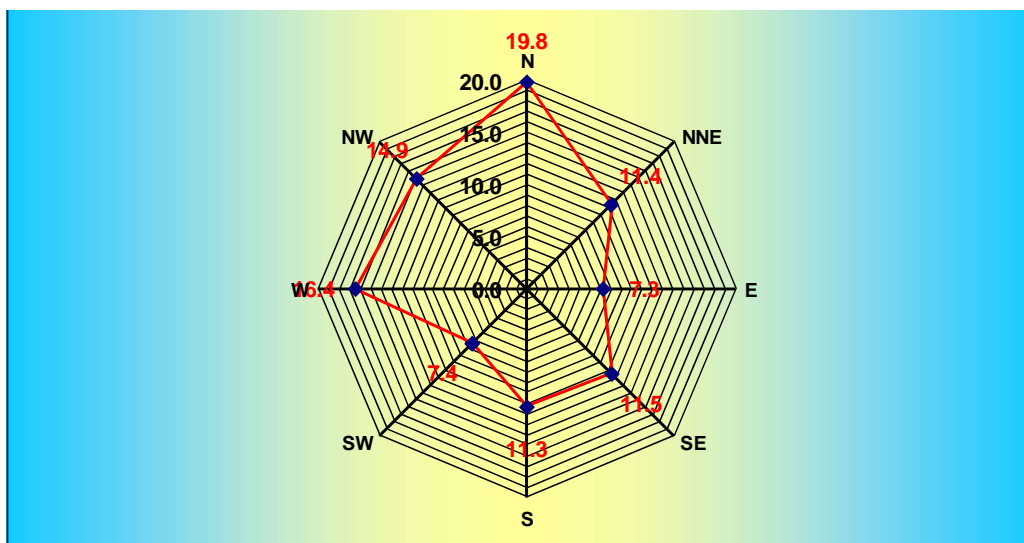


Fig. 2. Mean annual rose of the wind direction (%)

The average annual wind velocity in the 200-250 m hypsometric area is about 3,8 m/s at a height of 10 m above the ground, which is close to that of the III wind power region on Bulgarian territory – “very favourable” for the development of wind power generation. For information, the I region is characterized by average annual wind velocity less than 2 m/s (“unfavourable”), the II region – between 2 and 4 m/s (“moderately favourable”), and the III region – more than 4 m/s (“very favourable”) [2, 4].

The wind velocity in the studied locality exhibits a well expressed annual tenor, with a maximum in February – March (average monthly velocity exceeding 5 m/s). The mentioned values refer to a hypsometric level of 200-250 m a.s.l.,

which is the altitude of the investigated territory, and where the location of the wind power turbines is supposed to be. The rest of the results are also referred to the same hypsometric level, according to which the lowest wind velocities are in July and September with average monthly values of 2,7 m/s (Fig. 3).

Calm weather represents about 20% of the days in the year and strong winds are observed on the average during 12 days in the year.

The daily tenor of wind velocity exhibits a well expressed peak in the midday observation term, when the velocities are with 20-30% higher than in the morning or evening hours (Fig. 4)

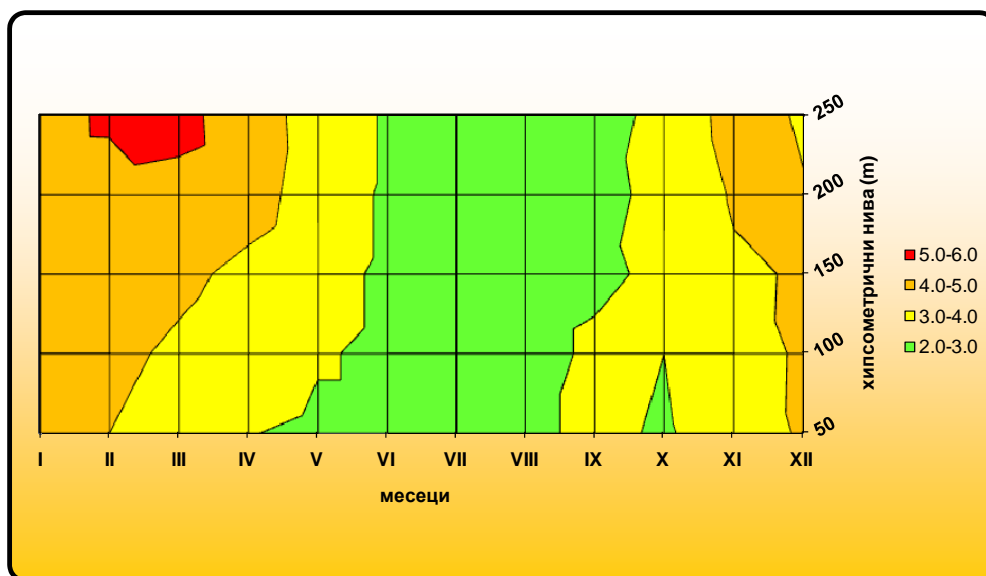


Fig. 3. Seasonal variation of wind speed (m/sec) by hypsometric profile

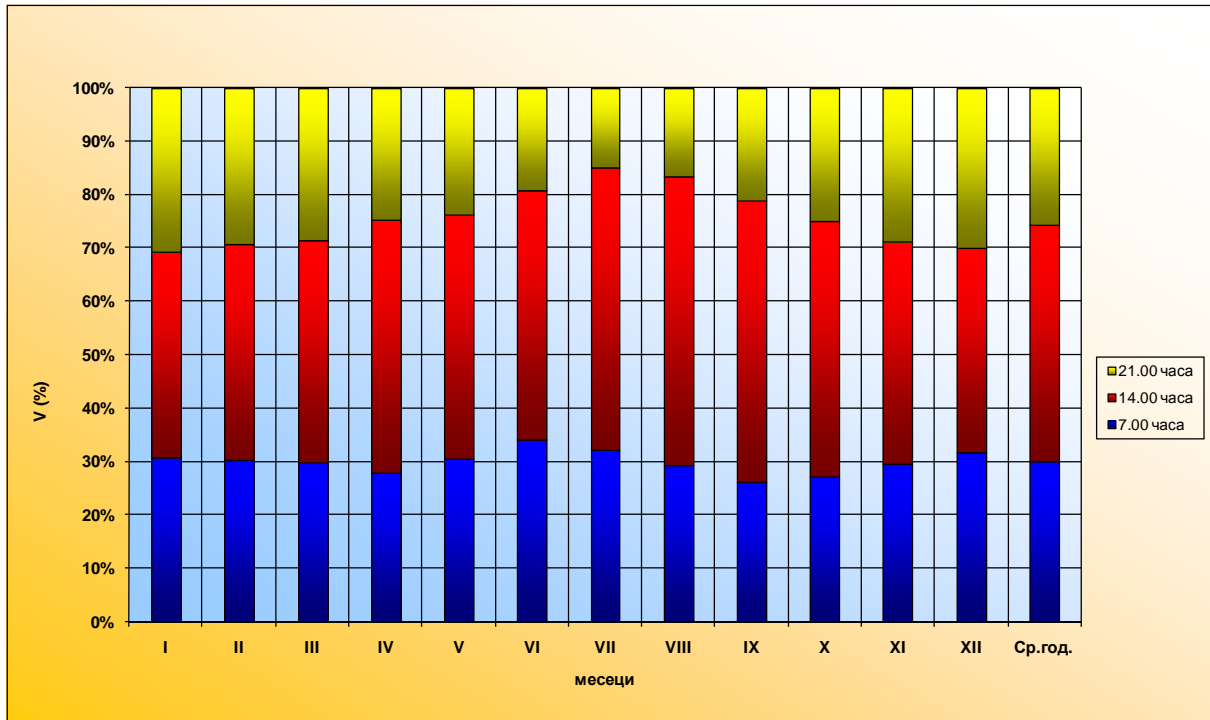


Fig. 4. Daily variation of the relative wind speed (V)

In altimetric respect wind velocity increases on the average by 0,2 – 0,3 m/s per each 10 m, which corresponds to the theoretical value of growth for this class of ground cover roughness (Fig. 5). Using the logarithmic function to approximate the vertical profile of wind velocity, it is established that at a height exceeding 80 m (which is the height of modern wind

power generators) the wind velocity is more than 5,2 m/s on the average for the year, and during the month with the maximum – March, this velocity increases to 7,2 m/s. In September, when the annual minimum is observed, wind velocity at the altimetric height of 80 m is about 3,6 m/s.

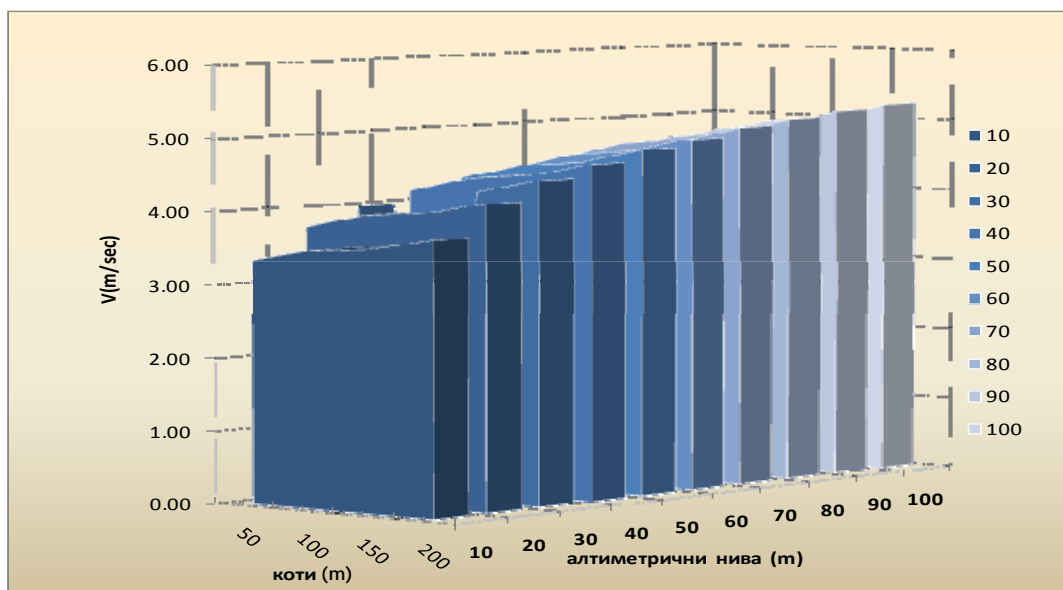


Fig. 5. Variation of mean annual wind speed (V) along altimetric profile, by 10m above the ground

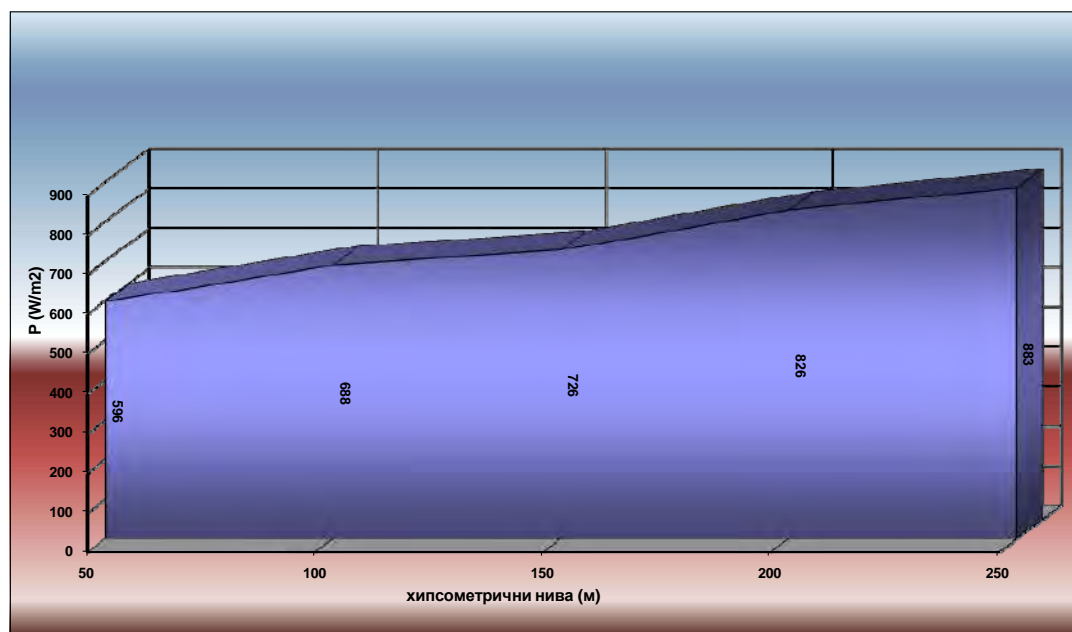


Fig. 6. Variation of mean annual wind-energy capacity (P) by hypsometric profile

The energy power of the windstream in the hypsometric zone of 200-250 m and at an altimetric height of 80 m is about 900 W/m² on the average for the year. In the months of maximum these values increase above 2300 W/m², and in the months of minimum they are about 300 W/m² (Fig. 6).

CONCLUSION

The present work proves that the studied region possesses a “moderate” to “very favourable” wind power potential, suitable for the construction of wind power generator parks. The more detailed study of the parameters of the wind power resources in the region may be achieved by means of additional measurements and analyses in microclimatic aspect. It is necessary to perform daily meteo-monitoring comprising at least one full annual cycle, with detailed measurement of the wind parameters at different altimetric levels. At the same time it is recommendable to conduct the following future investigations:

- 3-D studies of the identified locality and integration with the cadastral plans of the lands to determine the most suitable sites for construction of wind power parks;
- More comprehensive investigation of the locality in terms of land use and infrastructure completeness (proximity to roads, electric power transfer network, etc.);

- Investigation of the locality with respect to the existence of sites with a statute of protected areas.

REFERENCES

1. Велев, Ст. Климатът на България. Изд. „Херон прес“, София, 2010.
2. Иванов, П. Разпределение на преобладаващия вятър над България. - *Проблеми на географията*, кн. 3, 1985.
3. Климатичен справочник на НР България, IV том. *Вятър*. Под ред. на М.Кючукова. София, НИ, 1982.
4. Климатът на България. Монография. АИ „М.Дринов“, София, 2001.
5. Матеева, З. и А.Филипов. Среден годишен ветроенергиен потенциал. В: „България – Географски атлас“. Изд. Тангра ТанНакРа, София, 2010.
6. Матеева, З. и А.Филипов. Оценка на ветроенергийния потенциал в избрани райони от Североизточна България: Крумово.- *Проблеми на географията*, изд. на БАН, София (под печат).

ТАНДЕМЪТ “ВСЕЛЕНА – ВОДОРОДЕН АТОМ” – КЛЮЧОВ ИЗТОЧНИК ЗА
ВЗАИМОВРЪЗКАТА “МИКРО - МЕГА МИР”

Иван Добревски

TANDEM “UNIVERSE – HYDROGEN ATOM” – A KEY SOURCE FOR THE
INTERDEPENDENCE OF MEGA- AND MICRO- WORLD

Ivan Dobrevski

E-mail: ivdobrevski@inrne.bas.bg

ABSTRACT

The study of the tandem “Universe – hydrogen atom” allows us to find out that:

The value of the large number $A = \frac{e^2}{Gm_p m_e} = 2.27 \cdot 10^{39}$ is possible to be expressed as

$$A = \sqrt{\frac{M_U}{m_p}}, \text{ i.e. as an exclusive function of gravitation parameters – } M_U, m_p;$$

The value r_e of the classical radius of the electron in the hydrogen atom is equal also to the
 $r_e = \frac{G}{c^2} \sqrt{M_U m_p}$, *i.e. r_e is also an exclusive function of gravitation parameters – M_U, m_p ;*

The value of e^2 is possible to be expressed excluding the large number “A” with the expression
 $e^2 = Gm_e \sqrt{M_U m_p}$, *i.e. the power of electrostatic attraction between proton and electron in the*
hydrogen atom is equal to the power of the gravitational attraction between the mass of electron - m_e
and $\sqrt{M_U m_p}$ in the hydrogen atom;

The value of the expression $\frac{e^2}{Gm_p m_e}$ is equal to the value of $\frac{GM_U m_e}{e^2} = A$.

In all of these expressions the value of the Universe’s mass – M_U takes part. Practically, these are the first examples which show directly the dependence of the micro-world parameters on the mass of Universe - M_U .

Key words: tandem, Universe, hydrogen atom, mega- micro world interaction, Universe’s mass, large numbers

Забележителното прозрение на Ернст Мах [1] за ролята на масата на Вселената върху инерцията на конкретните материални обекти постави въпроса за взаимодействието между мегасвета и съставлящите го компоненти (в частност микросвета).

Развитието и достиженията на атомната физика, на астрономията и на космологията стимулира през XX и XXI век усилията за

изясняване на същността и ролята на гравитацията в мащабите на Вселената и атомните й структури.

В тази ситуация, опитите за установяване на взаимовръзките и взаимозависимостите между мега- и микросветовете стават все по-актуални.

В настоящата работа се представят основните резултати от изследванията ни върху

ролята и значението на едно от най-интригуващите големи безразмерни числа, констатирано в тандема “Вселена – водороден атом”.

Както отбелязва Едингтон [2], Херман Вейл [3], [4] е първият, който обърна внимание на безразмерното голямо число “ A ”, което отразява отношението на силите на електростатичното и гравитационното привличане между протона и електрона във водородния атом:

$$A = \frac{e^2}{Gm_p m_e} = 2.2714 \cdot 10^{39} \quad (1)$$

където

$e^2 = 23,0712 \cdot 10^{-20}$ Fr, а “ e ” е елементарният електрически заряд;

G – гравитационната константа; $G = 6,679 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$;

$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-24}$ g е масата на протона;

$m_e = 9,1096 \cdot 10^{-28}$ g е масата на електрона.

На Вейл [3] принадлежи допускането, че голямото число “ A ” е корелационен фактор между размерите на радиуса на Вселената и на класическия радиус на електрона - r_e във водородния атом, където:

$$r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.8179 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad (2)$$

(Предполага се, че стойността на радиуса на Вселената, която е имал предвид Вейл, е тази, предложена през 1917 г. от астронома Де Ситер [5]). Впоследствие в литературата като радиус на Вселената - R_U (cm), се означава гравитационният радиус на масата на Вселената - M_U (g), т.е.:

$$R_U = \frac{G}{c^2} M_U \quad (3)$$

В този случай предлаганата от Вейл връзка между стойностите на радиуса на Вселената - R_U и на класическия радиус на електрона във водородния атом следва да се изрази като:

$$\frac{R_U}{r_e} = A \quad (4)$$

Оказва се, че голямото число “ A ” присъства и в един друг израз, а именно - като корелационен фактор в зависимостта между стойностите на класическия радиус на

електрона - r_e и масата на протона - m_p , респ. гравитационния радиус на последния -

$$R_p = \frac{G}{c^2} m_p, \text{ т.е. следва, че:}$$

$$r_e = A \frac{G}{c^2} m_p = A R_p \quad (5)$$

От изразите (4) и (5) следва, че:

$$\frac{R_U}{A} = r_e = A R_p \quad (6)$$

Очевидно е, че

$$R_U = A^2 R_p \quad (7)$$

От изразите (3), (5) и (7) следва, че:

$$A^2 = \frac{R_U}{R_p} = \frac{M_U}{m_p} \quad (8)$$

респ.

$$A = \sqrt{\frac{R_U}{R_p}} = \sqrt{\frac{M_U}{m_p}} \quad (9)$$

Ако в израза (5) се замести “ A ” от израза (9), се получава, че:

$$r_e = \sqrt{\frac{R_U}{R_p}} R_p = \sqrt{R_U R_p} \quad (10)$$

или че:

$$r_e = \sqrt{R_U R_p} = \frac{G}{c^2} \sqrt{M_U m_p} \quad (11)$$

Изразите (10) и (11) показват ясно, че стойността на класическия радиус на електрона - r_e във водородния атом е равна на средногеометричната стойност от гравитационните радиуси на Вселената - R_U и на протона - R_p .

Изразът (11) е на практика първият случай, когато се показва пряко, че масата на Вселената M_U участва във формирането на стойността на един показател от микромира - r_e – класическият радиус на електрона във водородния атом. Впрочем, това е и един запис, отразяващ същностно принципа на Мах.

От изразите (2) и (11) се получава, че:

$$\frac{e^2}{m_e c^2} = \frac{G}{c^2} \sqrt{M_U m_p}, \text{ респ.}$$

$$e^2 = Gm_e \sqrt{M_U m_p} \quad (12)$$

Вижда се, че от връзката на силата на електростатичното привличане между електрона и протона във водородния атом и гравитационното им привличане, параметърът “ e^2 ” може да се изрази и се оказва равен на произведението гравитационна константа, маса на електрона и средногеометричната стойност от масата на Вселената M_U и масата на протона m_p . Очевидно е, че стойността на “ e^2 ” се изразява чрез параметрични гравитационни величини, без да се налага използването на т.нар. голямо число “ A ”.

Съществува и възможността “ e^2 ” да се представи с израза:

$$e^2 = Gm_p m_e \sqrt{\frac{M_U}{m_p}} \quad (13)$$

Очевидно е, че с израза (13) е възможно стойността на отношението на силите на електростатичното и гравитационното привличане между протона и електрона във водородния атом да се представи и по начин, който изключва голямото число “ A ”.

Ако величините в израза (13) се повдигнат на квадрат, се получава, че:

$$(e^2)^2 = G^2 M_U m_p m_e^2 = (GM_U m_e)(Gm_p m_e) \quad (14)$$

Последният израз позволява да се установи, че:

$$\frac{e^2}{Gm_p m_e} = \frac{GM_U m_e}{e^2} = A \quad (15)$$

От израза (15) следва, че:

$$A^2 = \frac{e^2}{Gm_p m_e} \frac{GM_U m_e}{e^2} \quad (16)$$

След съответни съкращения на G , m_e и e^2 се потвърждава зависимостта:

$$A^2 = \frac{M_U}{m_p} \quad (17)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гореизложеното потвърждава тезата, отразена в заглавието на настоящия труд, а именно, че тандемът “Вселена – водороден атом” е действителен ключов източник за взаимовръзката “микро – мегамир”, защото именно с разглеждането на взаимовръзки, проявяващи се при този тандем, стана възможно да се установи:

-пряката връзка на стойността на класическия радиус на електрона във водородния атом с такъв параметър на мегасвета като масата на Вселената M_U ;

-голямото число “ A ”, което отразява отношението на силите на електростатичното и гравитационното привличане между протона и електрона във водородния атом, се оказва, че може да бъде представено и като корен квадратен от отношението между масата на Вселената M_U и масата на протона m_p , т.е. изключвайки влиянието, респ. ефекта на електростатичното взаимодействие, респ. намесата на електрически компонент.

Установената зависимост $M_U = A^2 m_p$ позволява от вече известните и с голяма точност определени стойности на голямото число A и на масата на протона - m_p , да се изчисли по-прецизно и достатъчно коректно стойността на масата на Вселената - M_U , а именно:

$$M_U = 8,6288 \cdot 10^{54} g$$

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Mach, E. *Die Mechanik in ihrer Entwicklung. Historisch-kritisch dargestellt.*, Brockhaus Leipzig, 1094.
- 2.Eddington A.S. *Space, Temps e Gravitation*, Paris, *Librarie Scientifique*, J Herman, p.215, 1921.
- 3.Weyl, H. *Ann. Phys*, Bd.54 S. 117-145, 1917.
- 4.Weyl, H. *Ann. Phys.*, Bd 59, S. 101-133, 1919.
- 5.De Sitter, *Mon. Not. Roy. Astronom. Soc.*, pp. 3-28, 1917.

Представена за печат на 11.06.2012г.