STRESZCZENIE

rozprawy doktorskiej pod tytułem

„Wpływ funkcjonalizacji skrobi na procesy redukcji i sorpcji jonów chromu w środowisku wodnym oraz na jej stabilność termiczną”

wykonanej w Zakład Chemii Nieorganicznej Zespół Katalizy i Fizykochemii Ciała Stałego WCh UJ pod kierunkiem dra hab. Krzysztofa Kruczały prof. UJ.

Jadwiga Szczygieł

Głównym celem rozprawy doktorskiej było poznanie czynników, które rządzą oddziaływaniami jonów Cr(VI) z polisacharydami na przykładzie skrobi oraz wpływu modyfikacji materiału wyjściowego polegających na wprowadzeniu nowych grup funkcyjnych (np. poprzez fosforylację, hydrolizę, utlenianie) na mechanizm tego procesu. Podjęcie tematu usuwania jonów metali ciężkich w procesie biosorpcji jest związane z poszukiwaniem alternatywnych, biodegradowalnych i tanich materiałów sorpcyjnych.

Pobocznym celem pracy doktorskiej było zbadanie jaki wpływ na procesy termicznej degradacji skrobi mają zasorbowane jony chromu. Stabilność termiczna skrobi jest ściśle związana z generacją rodników. Trwałe to wskaźniki odzwierciedlające stabilność polimeru oraz zmiany zachodzące pod wpływem modyfikacji chemicznej skrobi, a krótkożyjące rodniki informują o mobilności elementów struktury skrobi.

W badaniach zastosowano trzy rodzaje modyfikacji chemicznej: fosforylację, hydrolizę i utlenianie skrobi. Ze względu na złożoność procesu modyfikacji stosowano próbki odniesienia, czyli próbki poddane tej samej procedurze co próbka właściwa, jedynie bez dodania czynnika, którego wpływ badano. Aby ocenić efektywność procesu modyfikacji wykonano analizę zawartości fosforu w skrobi fosforylowanej oraz analizę stężenia grup karbonylowych i karboksylowych w skrobiach hydrolizowanej i utlenionej. Wpływ modyfikacji na strukturę polikrystaliczną skrobi badano metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

Ocenę stabilności termicznej skrobi natywnej, modyfikowanej oraz po reakcji z jonami chromu przeprowadzono stosując obróbkę termiczną wymienionych materiałów. Generowane termicznie rodniki stanowiły czułe wskaźniki zmian zachodzących w skrobi pod wpływem ogrzewania. Ich ilość oraz rodzaj badano przy zastosowaniu spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR).

W celu określenia warunków reakcji skrobi ziemniaczanej i jonów Cr(VI) wykonano ich optymalizację warunków oddziaływania jonów Cr(VI) ze skrobią w roztworach wodnych wykonano w zależności od pH roztworu, czasu kontaktu, temperatury, stężenia początkowego Cr(VI) oraz ilości skrobi. Po każdej zakończonej reakcji analizowano stężenie chromu(VI) pozostałego w przesączu. Oznaczenia stężenia chromu w roztworach wodnych, w trakcie sorpcji chromu i po jej zakończeniu, wykonywano metodą kolorymetryczną. Ilość chromu całkowitego zasorbowanego w skrobi po reakcji z jonami chromu oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej po wcześniejszej mineralizacji próbek. Stężenie paramagnetycznych jonów chromu w skrobi po reakcji wyznaczono metodą EPR.

Skaningową mikroskopię elektronową z energodyspersyjną spektroskopią rentgenowską (SEM-EDX) wykorzystano w celu sprawdzenia czy jony chromu wiążące się podczas reakcji ze skrobią są obecne we wnętrzu granuli czy adsorbowane są tylko na powierzchni granuli skrobiowej. Oceniano również stopień degradacji granul skrobiowych.

Do stwierdzenia jaki ładunek posiadają granule skrobiowe podczas reakcji z jonami dichromianowymi w zależności od wartości pH roztworu wykonano pomiary zeta potencjału granul skrobiowych.

Dzięki zastosowaniu różnorodnej modyfikacji skrobi poznano rolę poszczególnych grup funkcyjnych polimeru w oddziaływaniu skrobi z chromem(VI) w środowisku wodnym. Mechanizm oddziaływania jonów Cr(VI) z natywną i fosforylowaną skrobią w roztworach wodnych o temperaturze pokojowej obejmuje redukcję Cr(VI) do Cr(III) i Cr(V), a następnie sorpcję tych jonów w skrobi. W obu przypadkach warunkiem efektywnej redukcji Cr(VI) do Cr(III) jest pH = 1. Jednak znaczenie określonego procesu (redukcja lub sorpcja) jest inne w przypadku skrobi natywnej i modyfikowanej. W natywnej skrobi dodatnia wartość potencjału zeta na powierzchni granuli ułatwia interakcje anionów Cr(VI) ($HCrO_4^-$ / $Cr_2O_7^{2-}$) z redukującymi grupami -OH skrobi. Równocześnie tworzone grupy karboksylowe służą, jako centra adsorpcyjne dla zredukowanych jonów chromu. Po fosforylacji powierzchnia skrobi nie jest naładowana dodatnio, ale zawiera grupy PO_4^{3-}, które są o wiele bardziej wydajnymi centrami adsorpcyjnymi dla kationów metali niż grupy karboksylowe obecne w natywnej skrobi. Zredukowane jony chromu są szybko usuwane z roztworu, co wymusza dalszą redukcję Cr(VI). Wykazano, że liczba jonów Cr(III) zaadsorbowanych na fosforylowanej skrobi i liczba grup fosforanowych w skrobi są bardzo zbliżone, co dowodzi, że przyczyną przewagi skrobi modyfikowanej nad skrobią natywną jest obecność grup fosforanowych.

Mechanizm działający w przypadku natywnej skrobi ułatwia pierwszy etap usuwania Cr(VI), podczas gdy fosforylowana skrobia zabezpiecza korzystne warunki dla obu etapów prowadzących do eliminacji Cr(VI). Właściwości fosforylowanej skrobi, ujawnione w oddziaływaniach z Cr(VI) w roztworach wodnych, można wykorzystać do usuwania niebezpiecznych sześciowartościowych jonów chromu z odpadów przemysłowych. Ważną zaletą jest to, że efektywność usuwania Cr(VI) przez fosforylowaną skrobię w temperaturze pokojowej jest podobna do efektywności natywnej skrobi w podwyższonych temperaturach. W związku z tym ten sam pożądany wynik można osiągnąć poprzez chemiczne modyfikacje struktury skrobi, co jest prostszym i tańszym sposobem poprawy procedury przemysłowej. Ponadto wykazano, że wysoka zawartość fosforu wbudowana w strukturę skrobi może umożliwić eliminację nawet bardzo małych ilości sześciowartościowego chromu.

Użycie odpowiedniej próbki referencyjnej wykazało, że preparatyka fosforanu diskrobiowego w środowisku zasadowym powoduje:

- zwiększenie zdolności sorpcji na skutek utworzenia reaktywnych centrów, jakimi są grupy karboksylowe, oraz równocześnie
- zmniejszenie reaktywności chemicznej fosforanu diskrobiowego poprzez większe usieciowanie łańcuchów polimerowych, co utrudnia dostęp jonów chromu z roztworu do wnętrza granuli skrobi.

Obie zmiany znoszą się wzajemnie, co wyjaśnia podobne działanie obu fosforanów (mono- i diskrobiowego) z wodnym roztworem Cr(VI) pomimo różnic w ich preparatyce i większe usieciowanie fosforanu diskrobiowego.

Skrobia hydrolizowana i utleniona zostały wykorzystane, jako materiały o zmodyfikowanych właściwościach redoksowych w celu zidentyfikowania wzajemnego wpływu redukcji Cr(VI) i sorpcji Cr(III) w procesie oddziaływania wymienionych jonów ze skrobią. Skrobia utleniona odznacza się wysoką efektywnością pod względem sorpcji jonów Cr(III), co spowodowane jest zwiększoną zawartością grup karboksylowych. Powstają one kosztem grup hydroksylowych jednocześnie zmniejszając ilość centrów redukcyjnych w skrobi. Przekształcenie grup –OH na drodze utlenienia lub hydrolizy zasadowej w grupy karboksylowe prowadzi do zmniejszenia liczby centrów redoksowych, ale działa na korzyść zwiększenia liczby efektywnych grup sorpcyjnych. Dodatkowa ilość miejsc sorpcyjnych w skrobi wpływa korzystnie na proces sorpcji jonów Cr(III). To właśnie wymusza efektywność pozostałych grup redukujących w celu utrzymania wartości stałej równowagi. Należy podkreślić, że stopień utlenienia skrobi jest istotny, gdyż po przekroczeniu pewnej granicy następuje zniszczenie struktury skrobi.

W aspekcie oddziaływania skrobi z jonami chromu w środowisku wodnym trzeba podkreślić rolę hydrolizy skrobi. Hydroliza kwasowa, w wyniku której następuje zerwanie wiązań α-1,4-glikozydowych i utworzenie rodników $C^{\bullet}$ oraz $CO^{\bullet}$, umożliwia naładowanie powierzchni skrobi dodatnio i sorpcję anionów dichromianowych(VI), a w następstwie redukcję jonów Cr(VI) do Cr(III) oraz sorpcję świeżo zredukowanych jonów Cr(III) na grupach karboksylowych. Jest to etap determinujący cały proces oddziaływania jonów Cr(VI) ze skrobią. Z kolei hydroliza zasadowa, w której następstwie otwierane są pierścienie glikozydowe w łańcuchu skrobi, tworzy reszty kwasowe będące centrami sorpcyjnymi Cr(III) i determinuje proces sorpcji.

Stabilność termiczna skrobi jest ściśle związana z generacją rodników. Trwałe rodniki stanowią wskaźniki odzwierciedlające stabilność polimeru oraz informują o zmianach zachodzących pod wpływem modyfikacji chemicznej skrobi. Rodniki krótkożyjące informują o mobilności elementów struktury skrobi. Komponenty średnio mobilna i powolna są odzwierciedleniem budowy wielowymiarowej struktury granuli skrobiowej opisywanej w literaturze.

Obecność jonów chromu w strukturze skrobi zwiększa jej stabilność termiczną, co wykazano dzięki obróbce izochronicznej i izotermicznej skrobi natywnej i próbek posorpcyjnych. Natomiast fosforylacja skrobi obniża jej trwałość termiczną.

Najważniejsze wnioski płynące z przeprowadzonych badań należy zaliczyć:

- usuwanie jonów Cr(VI) następuje na drodze mechanizmu sorpcji sprzężonej z redukcją;
- skrobia zawierająca jony chromu jest bardziej stabilna niż skrobia natywna;
- eliminacja jonów Cr(VI) z roztworów wodnych jest najbardziej skuteczna dla niskiego pH (równego 1), oraz podwyższonej temperatury (45°C);
- wprowadzenie grup fosforanowych zdecydowanie poprawia właściwości sorpcyjne i pozwala na efektywne usuwanie nawet małych ilości jonów chromu z roztworu;
- przekształcenie grup hydroksylowych w karboksylowe, pomimo zmniejszenia liczby centrów redoksowych, powoduje zwiększenie efektywności redukcji jonów Cr(VI).