



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”

инж. Надежда Георгиева Рангелова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ПОЛУЧАВАНЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИЛОЖЕНИЕ НА
БИОПОЛИМЕР/SiO₂ ХИБРИДНИ МАТЕРИАЛИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

5.10. Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на целулозната
и хартиената промишленост)

Научни ръководители:

проф. дтн Санчи Ненкова

проф. д-р Бисерка Самунева

Научно жури:

1. Проф. дхн Янко Димитриев – председател
и рецензент
2. Проф. дтн Санчи Ненкова
3. Проф. дхн Михаил Евстатиев - рецензент
4. Доц. д-р Рени Йорданова
5. Доц. д-р Красимир Савов

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 142 страници и съдържа 120 фигури и 4 таблици. Цитирани са 239 източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата не съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научно звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ при ХТМУ–София, състояло се на 01.XII. 2011 г.

Публичната защита на дисертацията ще се проведе на 09.IV.2012 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А“ на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности“, стая 406, етаж 4, сграда „А“ на ХТМУ.

Изказвам най-сърдечната си благодарност към научните си ръководители проф. д-н С. Ненкова и проф. Б. Самунева за предоставената възможност да работя и развивам тази тематика. Също така благодаря на доц. Л. Радев и доц. Н. Георгиева за помощта и подкрепата в съвместната ни работа.

I. Въведение

Органо-неорганичните хибридни материали, получени по зол-гел метода, бързо се превръщат в доста перспективно поле на интензивни изследвания в сферата на материалознанието. Засиленият интерес на изследователите през последното десетилетие в тази област значително засяга напредъка, като изяснява същността на зол-гелния процес и използването му за синтез и приложение на получените органо-неорганични хибридни материали. В литературата съществуват данни за наличието на относително широка област от хибриди/нанокомпозити с различни свойства, които могат да бъдат получени чрез комбиниране характеристиките на неорганичните прекурсори с тези на природните полимери. За пълното изясняване на тяхното поведение „структура-свойства“, трябва да бъдат използвани много от стандартните и нестандартни методи за охарактеризиране на материали (ИЧ, Раман, РФА, XPS, ЯМР, XANES, електронна микроскопия, СЕМ, TEM, AFM, термичен анализ и много други).

Като обект на бъдещи проучвания се очертава използването на полизахариди или протеини като темплейти за биомиметичното образуване на SiO_2 . Въпреки, че броят на реално използваните зол-гелни хибридни продукти в практиката все още е относително малък, предвиденото им използване в бъдещи технологии остава високо. Очаква се, че през следващото десетилетие множество от такива материали ще излязат на пазара и ще играят важна роля във все по-голямата област на развитие в материалознанието.

II. Цел и задачи на дисертационния труд

Основната цел е синтез и охарактеризиране на нова генерация хибридни материали съдържащи ябълков пектин или метилцелулоза и различни източници на силициев диоксид (TEOS, TMOS, ETMS и MTES).

За изпълнение на така поставената цел трябва да бъдат изпълнени следните задачи:

- ✓ Разработване на вероятен структурен модел, показващ основните механизми за образуване на хибриди на база структурни изследвания.
- ✓ Изследване влиянието, вида и количеството внесен полимер и източниците на силициев диоксид върху възможността за синтез на хибридни материали и техните свойства.

✓ Изследване възможностите за приложение на синтезираните хибриди като матрици за имобилизация на филаментозни дрожди с цел извличане на медни и кадмиеви йони от разтвори.

III. Методика на експеримента

1. Получаване на хибридни материали

Основният метод, който бе използван в настоящата дисертация за синтез на силициево диоксидни хибридни материали, съдържащи пектин или метилцелулоза е зол-гел технологията. Меките условия за протичане на зол-гелните процеси позволяват въвеждането на органични молекули в неорганичната решетка.

Синтезите бяха извършени след последователно реализиране на няколко етапа при непрекъснато разбъркване и стайна температура:

Първи етап: Получаване на силициево диоксиден зол (зол А) посредством прехидролизиране на различните източници на силициев диоксид. Към необходимото количество прекурсор бяха добавени етанол и дестилирана вода. Като катализатор на процеса хидролиза бе използвана солна киселина. Съставът на силициево диоксидния зол е в молно съотношение (мол. %) $\text{SiO}_2: \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: \text{H}_2\text{O}: \text{HCl} = 1:2:8:1 \times 10^3$.

След хидролизиране рН на средата бе коригирано с фосфатен буфер до 7, с цел по-нататъшното използване на получените хибридни материали.

Като източници на SiO_2 за получаване на силициево диоксиден зол бяха използвани тетраетокси силан (TEOS), тетраметокси силан (TMOS), етилтриметокси силан (ETMS) и метилтриетокси силан (MTES). Тези материали бяха използвани поради няколко причини: не са токсични и прехидролизирането им се извършва лесно, за относително кратко време.

Втори етап: Получаване на полимерен разтвор (Зол В): необходимото количество пектин или метилцелулоза бе разтворено при непрекъснато хомогенизиране в дестилирана вода до получаване на хомогенен разтвор. Количествата необходими за получаването на хибриди с 5, 20 и 50 тегл. % са изчислени към SiO_2 допускайки, че всички прекурсори се хидролизират напълно.

Трети етап: Получаване на смесен зол (Зол С): полученият зол А бе добавен към зол В чрез непрекъснато разбъркване при стайна температура в продължение на 1,5-2 часа.

Процесите на гелиране и сушене на получения зол С бяха извършени при температура 50 °C в продължение на 12h.

2. Приложение на получените хибридни материали

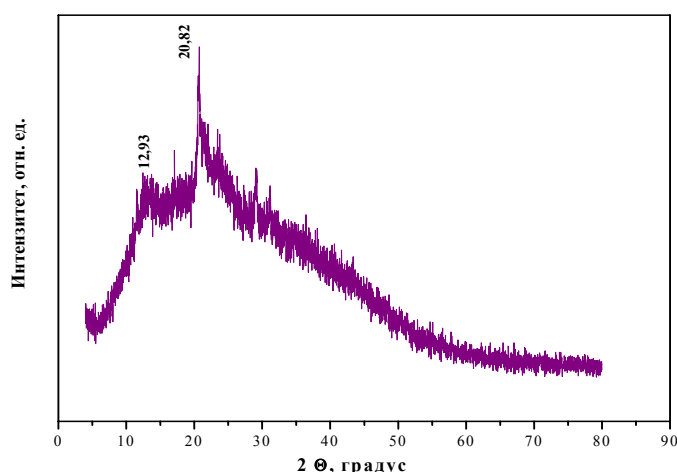
Синтезираните хибридни материали бяха използвани като матрици за имобилизация на филаментозни дрожди *Trichosporon cutaneum* щам R57. След имобилизацията бе тествана и възможността за извличане на медни и кадмиеви йони от моделни отпадъчни води. За целта бяха проведени серия от експерименти.

IV. Резултати и дискусия

1. Охарактеризиране на хибридни материали получени от пектин и различни източници на SiO₂

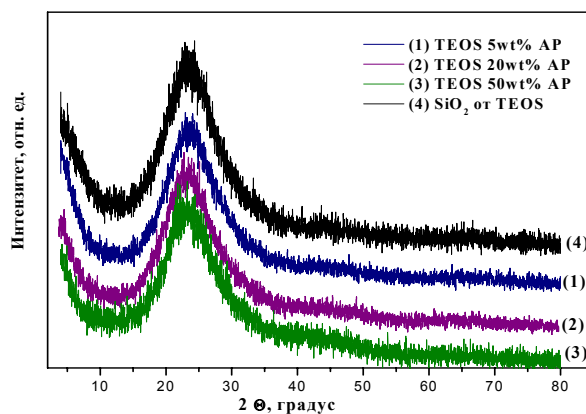
1.1. Рентгенофазов анализ

Дифрактограмата на чист пектин е представена на Фиг. 1. Както повечето природни полимери, така и пектинът е с частично кристална природа, характеризиращ се с два основни пика позиционирани съответно при ~12.93 ° и ~20.82 ° (2θ).



Фигура 1. Рентгенова дифрактограма на ябълков пектин

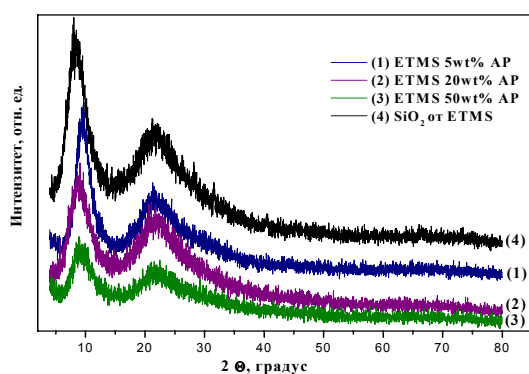
Рентгенограмите на хибридни материали получени при използването на TEOS, като източник на SiO₂, са представени на Фиг. 2. Рентгенофазовият анализ показва типични рентгенограми на аморфни образци от силициев диоксид с аморфно хало позиционирано при ~23° (2θ). Отсъствието на двете основни ивици, типични за пектина в получените хибридни материали (дори и при 50 тегл. %), може бъде указание за наличие на Н-свързване между органичната и неорганичната компонента в разглежданите материали.



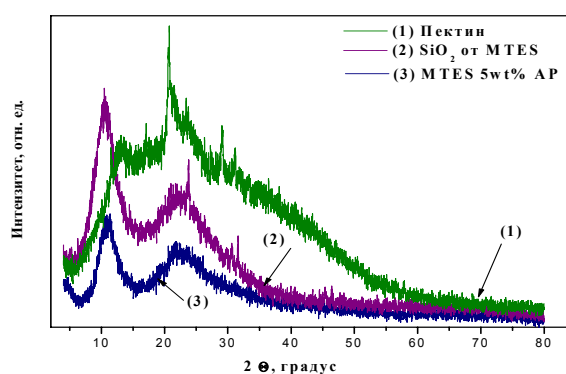
Фигура 2. Рентгенови дифрактограми на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) пектин, както и SiO₂ получени от TEOS (4)

Идентични резултати бяха получени и за синтезирани хибридни материали при използването на TMOS като източник на SiO₂.

Дифрактограмите на образци, получени при използването на ETMS и MTES като източници на SiO₂, са представени на Фиг. 3 и 4. Получените резултати показват наличието на два пика при ~9° и ~21° (2θ). Аморфното хало позиционирано ~21° (2θ) е характерно за силициево-аморфната мрежа. Малкоъгловият пик при ~9° (2θ) може да се отнесе към образуването на микро-хибриди в структурата на синтезирания материал. Друга възможност за наличие на пик при малки ъгли в рентгенограмата на материала е образуването на микро-порьозна повърхност. Също така се наблюдава, че с увеличаване процентното съдържание на пектин в материала, интензитета на аморфното хало намалява, което може да се свърже с различната степен на вграждане на пектиновите молекули в силициевата мрежа.



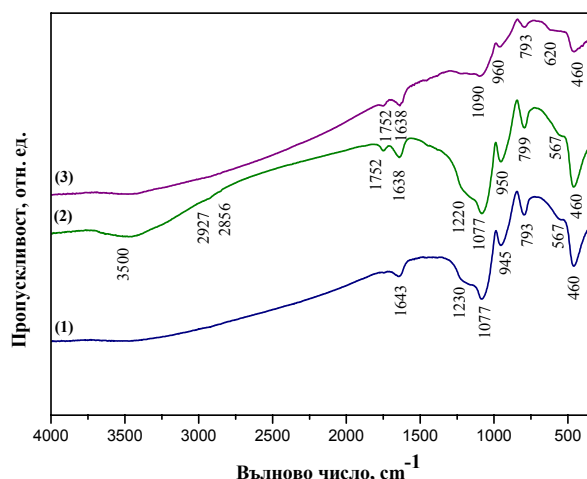
Фигура 3. Рентгенови дифрактогарми на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) пектин и SiO₂ получени от ETMS (4)



Фигура 4. Рентгенови дифрактогарми на пектин (1), SiO₂ получени от MTES (2) и силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (3) пектин

1.2. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация

На Фиг. 5 са представени ИЧ спектри на хибридни материали получени от TEOS като източник на SiO₂. При сравняване ИЧ спектрите на хибридните материали с тези на силициев диоксид се наблюдава характер на подобие между тях. От друга страна, при сравняване ИЧ спектъра на пектин и тези на хибридните материали се наблюдава припокриване на ивицата при 1080 cm⁻¹, типична за Si-O-Si връзките, с тази при 1100 cm⁻¹ характерна за трептенията (C-O-C и C-C) на глюкозидните връзки.

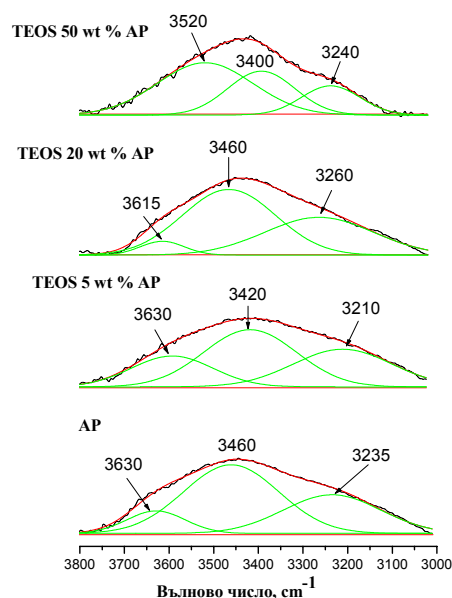


Фигура 5. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) пектин получени от TEOS

Ивицата при ~ 950 cm⁻¹, отнасяща се за силанолните групи се припокрива с тази на метоксилните групи от пектиновата макромолекула при 974 cm⁻¹. От друга страна при анализа на ИЧ спектрите се забелязва отместване на ивицата при 1740 cm⁻¹ до 1752 cm⁻¹, отнасяща се до COOCH₃ групите в пектина, както и отместване на ивицата, характерна за свободните карбоксилни групи, при 1620 cm⁻¹ до ~1640 cm⁻¹, което може да бъде указание за наличието на водородородно свързване в синтезираните хибриди. От друга страна в спектрите се наблюдава, че ивицата при 3440 cm⁻¹ характерна за O-H групите се измества до ~3500 cm⁻¹. Според някои автори ивиците над 3500 cm⁻¹ могат да се свържат с наличието на водородни връзки в синтезираните материали. Увеличаването на количеството пектин в пробите води до намаляване интензитета на ивиците при ~3500 cm⁻¹ и ~950 cm⁻¹, отнасящи се до -ОН групи. Това от една страна може да се свърже с намаляване броя на свободните хидроксилни групи, както и появата на по-силните COOH групи. Също така се наблюдава и намаляване на интензитета на всички характеристични ивици за Si-O-Si връзките в проба с 50 тегл. % пектин. Вероятно при тази проба е налице начало на фазово разслояване между

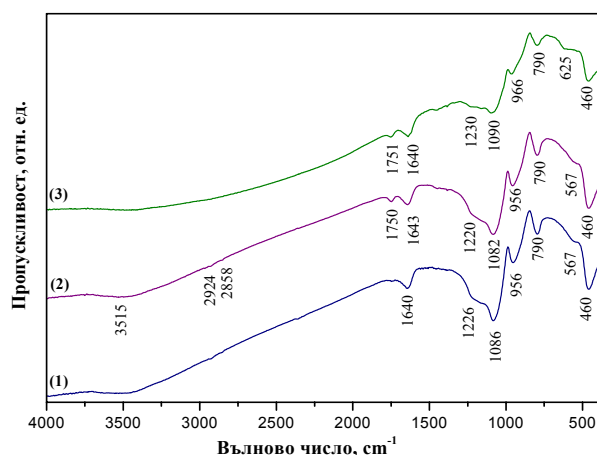
пектиновата молекула и силициевата мрежа. Друго възможно обяснение за намаляване интензитета на ивиците на Si-O връзките, с увеличаване количеството внесен пектин в хибрида, е разкъсването им.

С цел по-детайлно изясняване вероятния механизъм на взаимодействие между SiO_2 скелета и пектиновата макромолекула, сегменти от ИЧ спектрите на хибридите и пектина са представени на Фиг. 6. Абсорбционните спектри са разложени в интервала между $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ с три Gaussian пика позиционирани съответно при $3210\text{--}3240$, $3400\text{--}3460$ и $3520\text{--}3630\text{ cm}^{-1}$. Ивицата при 3630 cm^{-1} в пектиновия спектър, се отнася към водородно свързване между –ОН групите от две съседни звена. Силно интензивният пик при 3460 cm^{-1} и ивицата при 3235 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към вибрациите на свободните –ОН групи в пектина и/или междумолекулно водородно свързване.



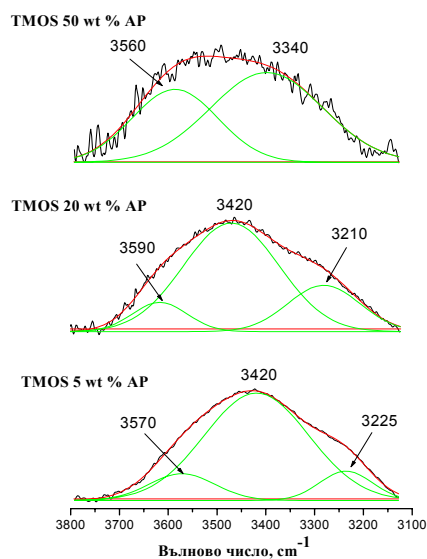
Фигура 6. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt%, 20 wt% и 50 wt% пектин получени от TEOS, разложени в областта $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$

Инфрачервените спектри на хибридни материали получени при използването на TMOS като източник на силициев диоксид са представени на Фиг. 7. Основно спектрите не се различават от ИЧ спектри на образците получени от TEOS с характерични ивици позиционирани съответно при ~ 460 , 560, 790, 956, 1082, 1640, 1750 и 3515 cm^{-1} .



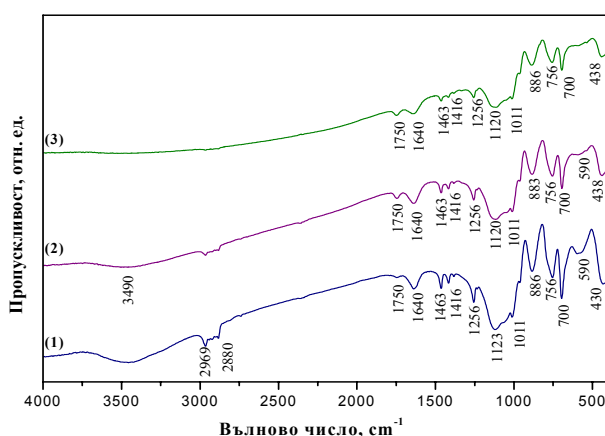
Фигура 7. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) пектин получени от TMOS

На Фиг. 8 са представени разложените ИЧ спектри ($3100\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) на хибридни материали получени от TMOS. Отместването на високовълновата ивица от 3630 до $\sim 3580\text{ cm}^{-1}$, както и тази при 3235 cm^{-1} до $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$ (виж Фиг. 6, AP и Фиг. 8) предполага, че начина на омрежване протича чрез разкъсване и на двата вида водородно свързване в пектиновата макромолекула. В спектъра на хибрида с 50 тегл. % пектин се наблюдава отсъствие на ивицата при $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ и $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$ и появява нова при 3340 cm^{-1} , дължаща се вероятно на комбинираното въздействие на новоформиралите се връзки между органичната и неорганичната част и рязкото намаляване на свободната вода в образеца. Това явление може да обясни силното намаляване интензитета на ивицата при $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ в спектъра на хибрида (Фиг. 7, 3).



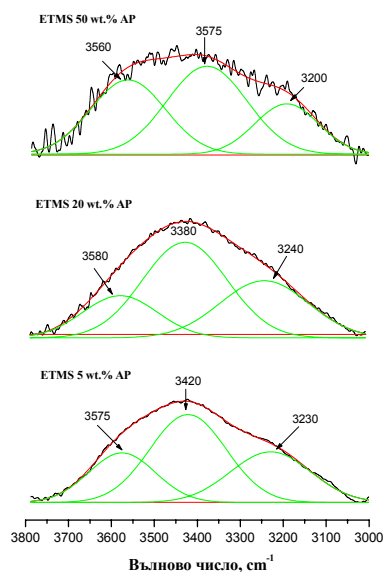
Фигура 8. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt%, 20 wt% и 50 wt% пектин получени от TMOS, разложени в областта $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$

На Фиг. 9 са представени ИЧ спектри на хибридни материали получени от ETMS като източник на SiO_2 . Сравняването на ИЧ спектрите между пектин, хибридни материали и SiO_2 показват, че са налице типични ивици за Si-O връзки в $[\text{SiO}_4]$ тетраедри. Част от тези ивици се припокриват с характеристичните ивици на пектина. Наблюдава се появата на ивица при 1750 cm^{-1} , характерна за пектина, отговаряща на валентните колебания на двойната C=O връзка. Също така се появява ивицата при 886 cm^{-1} , която може да се свърже с наличието на Si-C връзки. И тук, както при хибридните материали получени от TEOS или TMOS, се наблюдава отместване на характеристичните ивици при 1740 до 1750 cm^{-1} и 1620 до 1640 cm^{-1} , което предполага включване на пектиновата молекула в силикатната мрежа посредством водородни връзки. Ивиците при 3500 и 1642 cm^{-1} , подобно на проби синтезирани с TEOS или TMOS, също намаляват с увеличаване съдържанието на пектин. Това предполага намаляване количеството на свободни -ОН връзки.



Фигура 9. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) пектин получени от ETMS

На Фиг. 10 са представени разложените ИЧ спектри, в областта 3000 - 3800 cm^{-1} , на хибриди получени от ETMS. От спектрите се вижда, че пектиновите молекули успешно се вграждат в SiO_2 мрежата чрез разкъсване на Н-връзките между молекулите и съседните звена с образуването на нови такива (позиционирането на ивиците при ~ 3570 и 3230 cm^{-1}).



Фигура 10. Инфрачервени спектри на силицево диоксидни хибридни материали с 5 wt%, 20 wt% и 50 wt% пектин получени от ETMS, разложени в областта 3000-3800 cm^{-1}

В ИЧ спектрите на хибридни материали с участието на MTES бе наблюдавана разлика в отнасянията на абсорбционните ивици в сравнение със спектрите на хибридите получени от ETMS като източник на SiO_2 .

1.3. Твърдофазна спектроскопия на ^{13}C -ядрено магнитен резонанс (^{13}C CP/MAS ЯМР)

^{13}C CP/MAS ЯМР спектри на ябълков пектин и хибридни материали получени от TEOS са представени на Фиг. 11. Химичните отмествания (δ) на въглеродните атоми и техните съответствия са представени в Таблица 1.

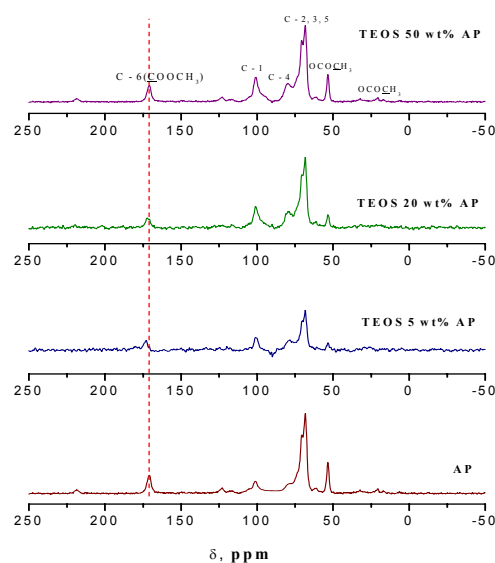
Таблица 1. ^{13}C CP/MAS ЯМР химични отмествания (в ppm) за ябълков пектин и хибридни материали получени от TEOS и MTES, като източници на SiO_2

Образец	химично отместване, ppm							
	C-1	C-2,3,5	C-4	C-6	OCH ₃	CH ₃	Si-OC ₂ H ₅	Si-CH ₃
AP	101,19	68,27	79,64	170,52	53,13	20,21	-	-
TEOS 5 wt% AP	100,70	68,27	79,64	173,03	53,13	-	-	-
TEOS 20 wt% AP	100,17	68,27	79,64	172,30	53,13	-	-	-
TEOS 50 wt% AP	101,19	68,27	79,64	170,52	53,40	20,21	-	-
MTES 5 wt% AP	100,73	67,93	71,03	-	53,26	-	43,71	-3,86
MTES 50 wt% AP	101,20	68,17	71,30	171,43	53,49	-	-	-3,86

ЯМР спектърът на пектин (Фиг. 11) показва наличието на сигнал ~ 171 ppm, отнасящ се за C-6 въглеродни атоми на галактурановите звена. Гликозидното свързване между C-1 и C-4 въглеродни атоми се доказва с наличието на пикове при ~ 101 ppm и ~ 79 ppm. Сигналите, намиращи се в областта между 67-72 ppm се реализират от другите въглеродни атоми в пирановия пръстен (C-2,3,5). Сигналът при ~ 53 ppm се

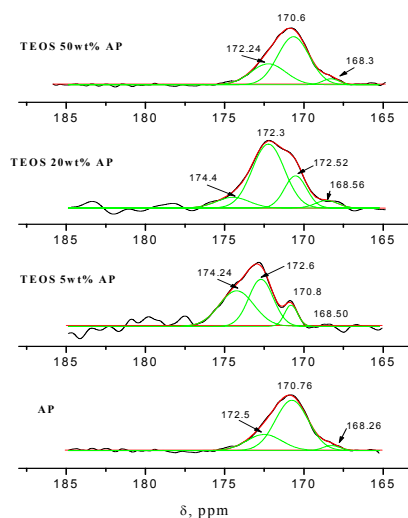
отнася за въглеродния атом от метоксилната група. Сигналят при 219 ppm може да се отнесе към карбоксилните групи.

Сравнението на ЯМР спектъра на пектин със спектрите на хибридни материали, получени при използването на TEOS като източник на силициев диоксид (Фиг. 11), показва характер на подобие. Химичното отместване на C-1, C-2,3,5 и C-4 въглеродни атоми е незначително, докато това при C-6 е с около ~3 ppm за проби, съдържащи 5 и 20 тегл. % пектин. Наличието на това отместване предполага образуване на водородни връзки между пектина и SiO₂ мрежата в хибрида, като подобни резултати са докладвани и за други хибридни материали.



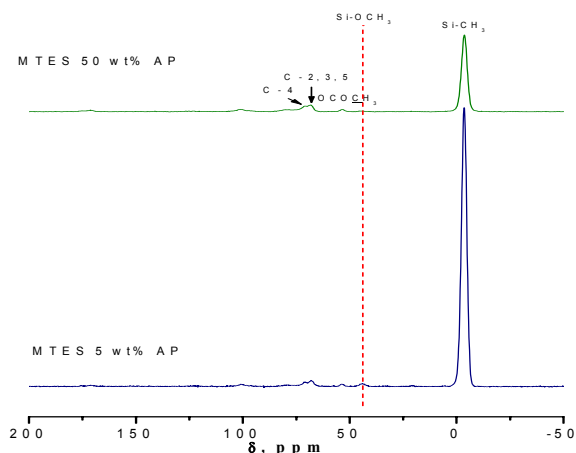
Фигура 11. ¹³C ЯМР спектри на ябълков пектин и силициево диоксидни хибридни материали с 5, 20 и 50 wt % пектин получени от TEOS

За по-подробно интерпретиране на химичното отместване на сигнала позициониран около ~170 ppm, отнасящ се за COOCH₃ групите, спектъртът бе деконвулиран с 3 или 4 Gaussian пика в зависимост от процентното съдържание на пектин в пробите (Фиг. 12). Сигналите при ~168 и ~170 ppm се отнасят към метоксилните групи. Ивиците при 172.24-172.5 ppm могат да се отнесат към COOH групите. Пиковите при ~174 ppm се дължат на OCOCH₃ групите, а също така се припокриват с COO⁻ групи. От разложените спектри се наблюдава, че сигналят при ~174 ppm е характерен само за проби с 5 и 20 тегл. % пектин, докато при изходния пектин и проба с 50 тегл. % не се наблюдава наличието на този сигнал, имащи характер на подобие между тях. Тези резултати предполагат, че най-вероятно не е протекло пълно омрежване между пектина и SiO₂ мрежата, което би могло да се обясни с протичането на фазово разслояване, което бе дискутирано в ИЧ спектрите.



Фигура 12. ^{13}C ЯМР деконвулирани спектри на ябълков пектин и силициево диоксидни хибридни материали с 5, 20 и 50 wt % пектин получени от TEOS

ЯМР спектрите на силициево диоксидни хибридни материали получени от MTES са представени на Фиг. 13. Въпреки, че получените сигнали са с малък интензитет, е налице силен и остър пик около 0 ppm отнасящ се за Si-CH₃ връзките. От спектрите се вижда, че с намаляване количеството MTES, за сметка на внесения пектин, интензитета на пика при около 0 ppm намалява. Това може да бъде косвено доказателство за нарастване количеството на Si-OH връзки за сметка на Si-CH₃ групите. Явлението се потвърждава и от факта, че интензитетите на пиковите характерни за C-2, 3, 5 нарастват в спектъра на проба с 50 тегл. % пектин. Още повече в спектъра на проба с 5 тегл. % пектин се забелязва слабо интензивната ивица при ~50 ppm характерна за Si-OR групите, което може да се свърже с непълната хидролиза на SiO₂ прекурсора. В спектъра на пробата с 50 тегл. % не се наблюдава ивица при ~50 ppm, което е указание за протичането на пълна хидролиза. Това бе потвърдено и от ИЧ спектроскопията.

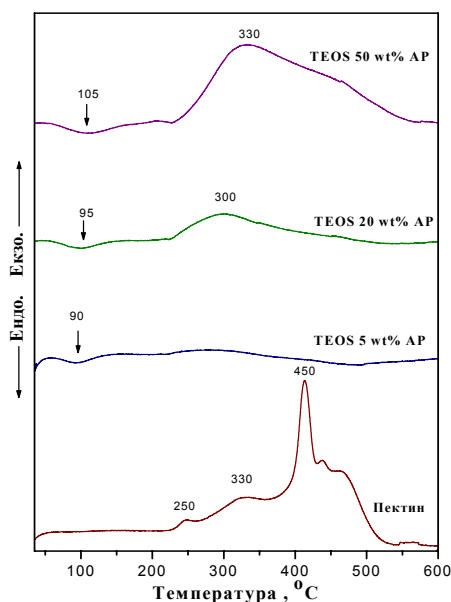


Фигура 13. ^{13}C ЯМР спектри на ябълков пектин и силициево диоксидни хибридни материали с 5 и 50 wt% пектин получени от MTES

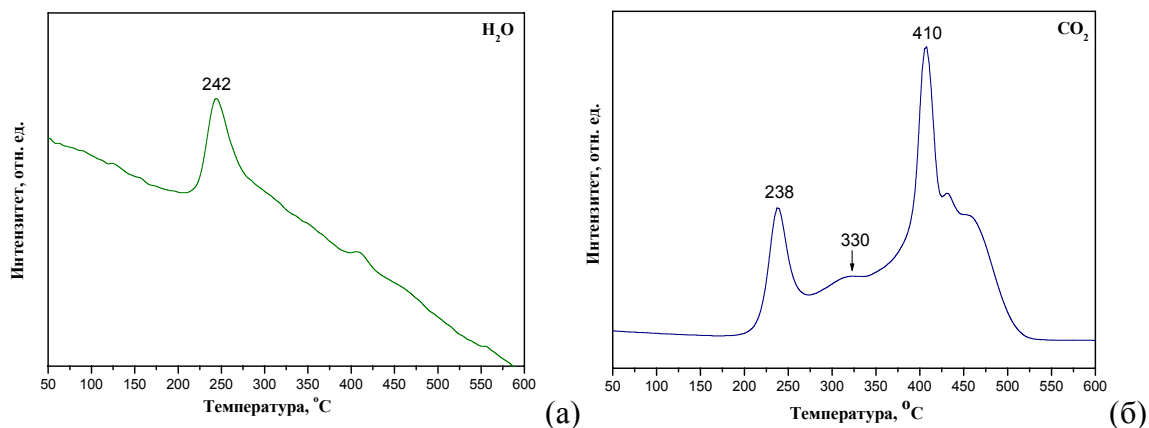
1.4. Термичен анализ

На Фиг. 14 са представени ДТА кривите на чист пектин и хибриди, получени при използването на TEOS като източник на SiO_2 . Фиг. 15 а и б представят спектрите на отделящите се газове при нагряване на ябълковия пектин.

При сравняване ДТА кривата на пектин със спектъра на отделящия се газ (CO_2) се наблюдава характер на подобие. Тези резултати показват, че в по-голяма степен, фазовите преходи протичат главно с отделянето на CO_2 вследствие разлагане и изгаряне на пектина. В областта 100-250 $^{\circ}\text{C}$, се наблюдава екзотермичен ефект при 250 $^{\circ}\text{C}$, който може да се свърже с едновременното въздействие на отделяне на свързаната вода или хидроксилните групи от глюкозидните звена (C-2,3), както и начало на разпадане на пектиновата молекула.



Фигура 14. ДТА криви на ябълков пектин и силициево диоксидни хибридни материали, получени от TEOS

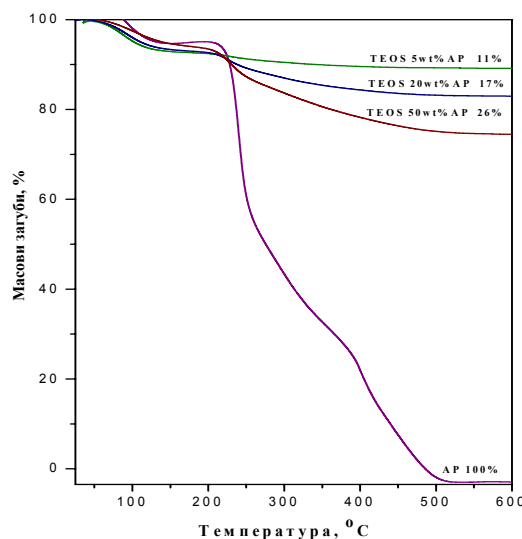


Фигура 15. Спектър на отделящите се газове (H_2O и CO_2) при нагряване на чист ябълков пектин

В интервала 250-350 °C, пектина претърпява разлагане. Екзотермичният ефект при около 330 °C се дължи на деполимеризацията на пектиновата верига. Последният остър екзотермичен пик с максимум ~410 °C се дължи на окислителното разпадане на пектина.

Термичното поведение и устойчивост на хибридните материали се различават от това на пектина. Например, ДТА кривата на хибрид с 5 тегл. % пектин, се наблюдава ендотермичен ефект при ~90 °C, свързващ се с отделянето на свободната вода, като остатъчен продукт от непълната хидролиза на SiO₂ прекурсора. В интервала от 100 до 600 °C не се наблюдават други фазови преходи и ефекти. Хибридите, съдържащи 20 и 50 тегл. % пектин, освен ендотермични пикове в областта 95-105 °C, се наблюдава и широка интензивна ивица при 300-330 °C. Последните могат да се отнесат към деполимеризацията на пектиновата макромолекула, а също така и на етанола образувал се като вторичен продукт от протеклите хидролизно-кондензационни процеси.

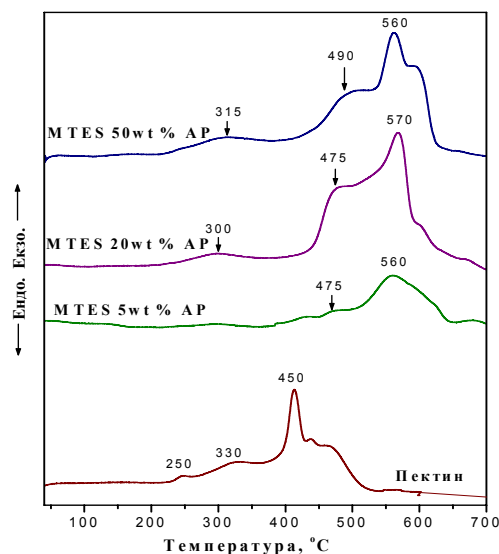
Фиг. 16 представя масовите загуби на чист пектин и хибридни материали получени от TEOS. Както се вижда, за пектина загубите от стайна температура до 600 °C са 100 мас. %, поради пълното изгаряне.



Фигура 16. TG криви на ябълков пектин и хибридни материали получени от TEOS

Най-интензивни загуби се наблюдават в областите 250-350 °C и 380-450 °C. В първата област загубите могат да бъдат свързани с отделянето на химически свързаната вода, както и на деполимеризацията на пектиновите вериги. Вторият интервал може да се отнесе към изгарянето на пектина. TG кривите на хибридите показват загуба на тегло от 11 до 26 мас. %, в зависимост от концентрацията на пектин.

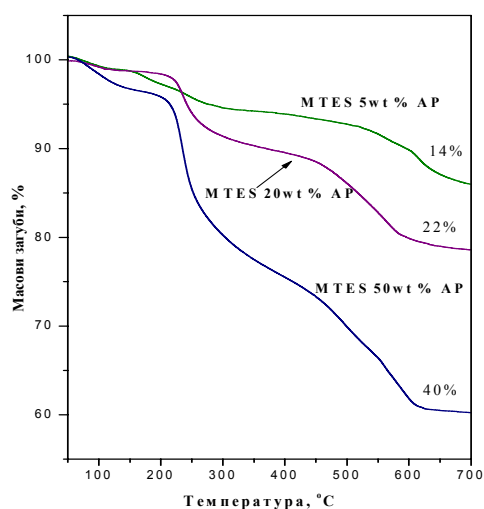
Термичното поведение на пектин-SiO₂ хибридните материали получени от MTES, използван като източник на силициев диоксид, са показани на Фиг. 17.



Фигура 17. ДТА криви на ябълков пектин и силициево диоксидни хибридни материали, получени от MTES

От ДТА кривите се наблюдава отсъствието на ендо ефекта при ~100 °C, характерен за свободната вода, което е указание за протеклата пълна хидролиза на използвания прекурсор. Екзо пикът при ~300-315 °C може да се свърже с отделянето на свързаната вода и на –ОН групите от глюкозидните звена, както и на изгарянето на етанола образуван като вторичен продукт от протичащите хидролизни процеси. Екзотермичните ефекти в интервалите 475-490 °C и 560-570 °C могат да се свържат с деполимеризацията и последващо изгаряне на пектиновата макромолекула.

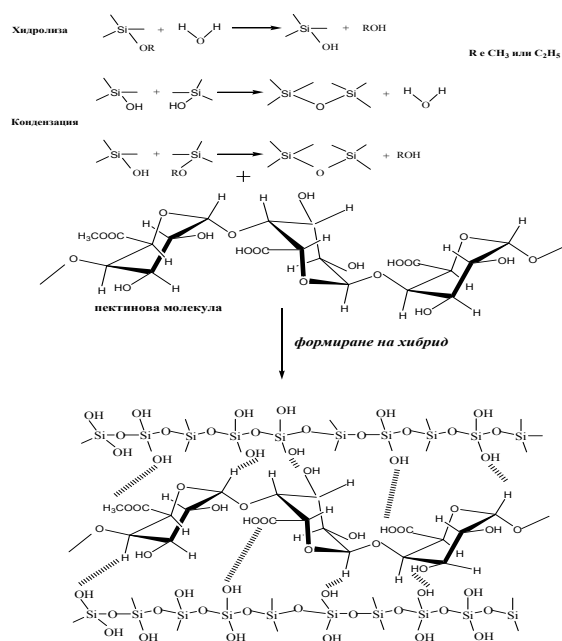
Масовите загуби на получените хибриди (Фиг. 18) показват загуба в интервала от 14 до 40 мас. % в посока увеличаване количеството включен пектин.



Фигура 18. TG криви на хибридни материали получени от MTES

1.5. Теоретични модели за вграждане на пектиновата молекула в хибридните материали получени от различни SiO₂ източници

Възможността за успешно синтезиране на хибридни материали в системата биополимер-SiO₂, в действителност зависи от природата на взаимодействията, възникващи между макромолекулата и неорганичната част. В този контекст, използвайки структурната информация, получена от РФА, ИЧ, ЯМР и ДТА анализи, както и въз основа на съществуващите в литературата данни, можем да предположим най-вероятния начин на омрежване между пектиновата макромолекула и SiO₂ скелета при използването на различни източници на SiO₂ (Фиг. 19 и 20). На Фиг. 19 са представени хидролизно-кондензационните реакции на прекурсора, както и вероятния структурен модел на взаимодействие между пектин и силициев диоксид, получен от TEOS или TMOS.

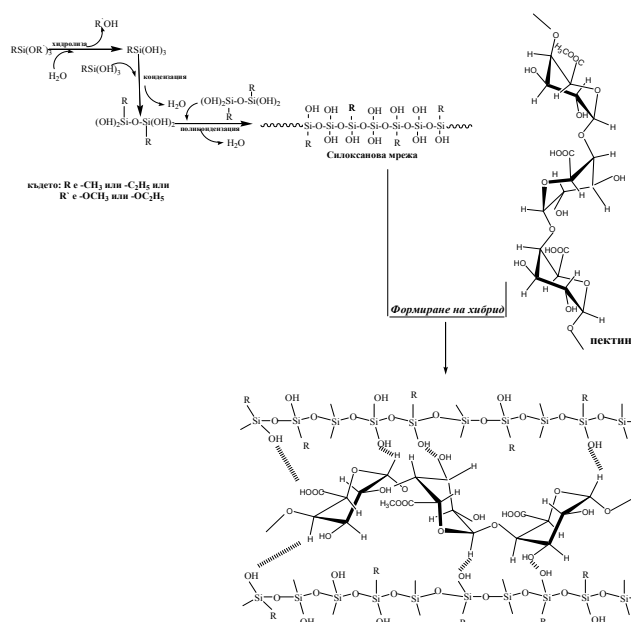


Фигура 19. Вероятен структурен модел на фрагмент от взаимодействието между пектиновата макромолекула и SiO₂ мрежата при използване на TEOS или TMOS, като източници на SiO₂

На Фиг. 20 е представен вероятния структурен модел на взаимодействие между пектин и силициев диоксид, получен от ETMS или MTES, заедно с хидролизно-кондензационните реакции на прекурсора.

Механизмът на взаимодействие между силаните и природните полимери може да бъде обяснен с адсорбцията между тях, при смесване на хидролизиралите силанови разтвори с природния полимер. Силно реакционно способните силанолни (Si-OH) групи имат голям афинитет една към друга, с образуването на -Si-O-Si- връзки, а също

така и към хидроксилните групи на полимера, като свързването може да бъде осъществено посредством водородни връзки.



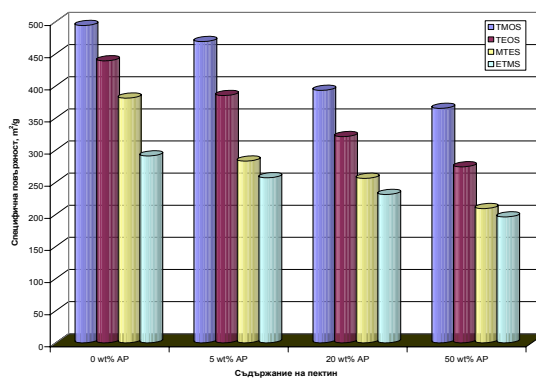
Фигура 20. Вероятен структурен модел на фрагмент от взаимодействието между пектиновата макромолекула и SiO₂ мрежата при използване на ETMS или MTES, като източници на SiO₂

От друга страна поради коригиране до неутрално рН на средата, пектиновата макромолекула претърпява частична хидролиза и заедно с получения силициев диоксид придобива отрицателен заряд. Съгласно литературните данни, в този случай единственият възможен начин на свързване между пектина и SiO₂ мрежата се реализира посредством водородни връзки.

1.6. BET анализ

От получените резултати, представени на Фиг. 21 се вижда, че с увеличаване процентното съдържание на включен пектин специфичната повърхност намалява, което предполага уплътняване на структурата в синтезираните материали и вероятно увеличаване размера на порите.

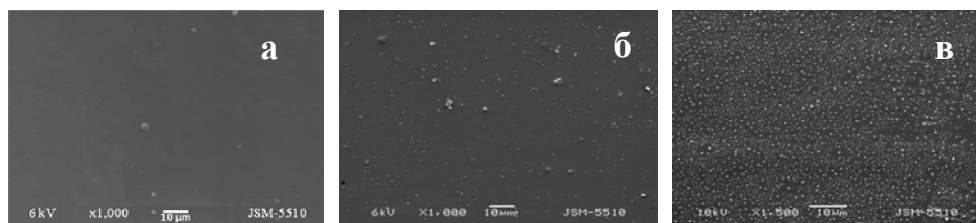
Най-голяма специфична повърхност се получава при хибридни материали с 5 тегл. % пектин получени от TMOS, достигаща до 469 m²/g, а най-малка е при образци на основа ETMS- 257 m²/g за 50 тегл. % пектин.



Фигура 21. BET анализ на силициево диоксиди хибридни материали с 0 wt%, 5wt%, 20 wt% и 50 wt% пектин получени от различни прекурсори

1.7. Микроскопски анализи

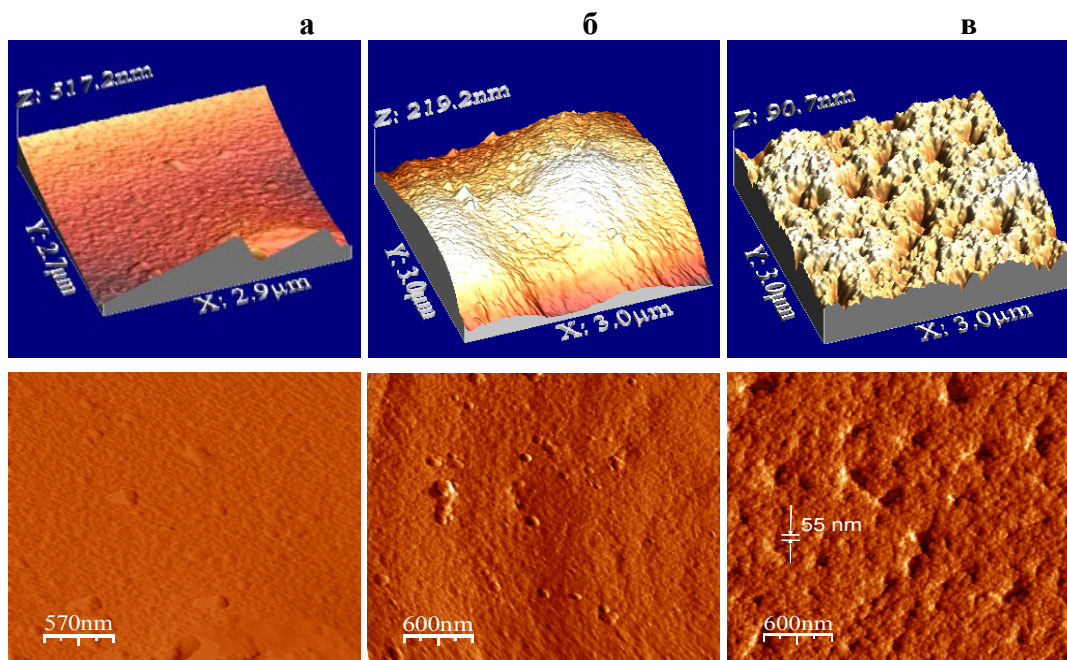
Повърхностната морфология на синтезираните SiO_2 хибридни материали бе изследвана със сканираща електронна микроскопия. Направените микрографски снимки на хибридите с 5 тегл. % пектин и TEOS (Фиг. 22, а) показват, че повърхността на хибрида е хомогенна и гладка, типична за аморфни образци. С добавянето на 20 тегл. % пектин (Фиг. 22, б) се наблюдават малко на брой микрохетерегености, но структурата все още запазва характерната гладката повърхност. Добавянето на 50 тегл. % пектин (Фиг. 22, в) води до образуване на голям брой микронееднородности с размер в интервала 0.2-0.5 μm , равномерно разпределени в аморфната матрица.



Фигура 22. SEM изображения на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(а) , 20 wt%(б) и 50 wt%(в) пектин получени от TEOS

Повърхностната топология на получените силициево-диоксидни хибридни материали бе изследвана и с атомно силова микроскопия (AFM).

На Фиг. 23 са представени 3D и 2D AFM изображения на хибридни материали, получени при използването на TEOS. Топографиите показват образуване на наноструктури с добре оформени наноединици (от 10 до 18 nm), както и агрегати (кълъстери) с размери от 34 до 55 nm, образувани по време на самоорганизационните процеси. AFM изображенията на хибридите, съдържащи 5 тегл. % пектин, аналогично на резултатите от сканиращата електронна микроскопия, показват присъствието на без пореста и гладка повърхност със средна грапавост от порядъка на 2,9 nm (Фиг. 23, а).

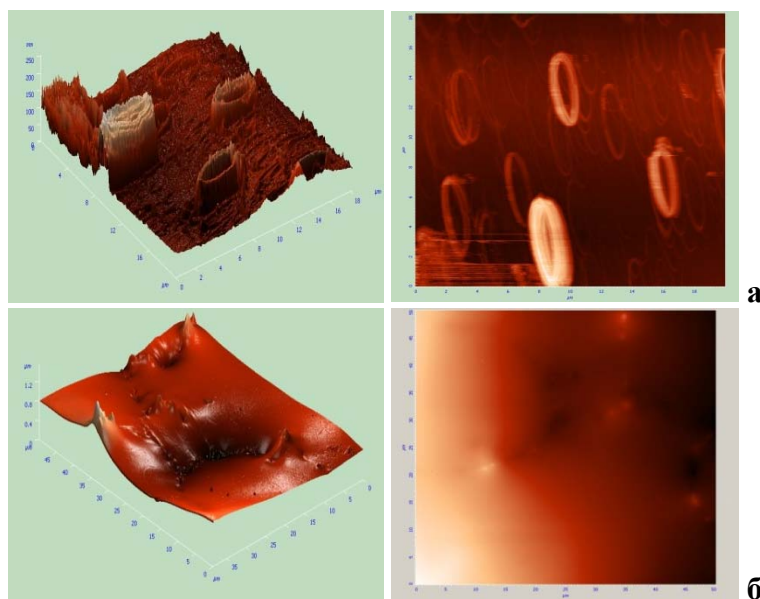


Фигура 23. AFM изображения (3D и 2D) на силицево диоксиди хибридни материали с 5wt%(а), 20 wt%(б) и 50 wt%(в) пектин получени от TEOS

При хибридите получени с 20 тегл. % пектин, се наблюдава хетерогенна, но все още гладка повърхност със средна грапавост, достигаща в границите около 9.8 nm. Напълно различна топография се наблюдава при образците с 50 тегл. % пектин. Повърхността на хибрида е видимо по-грапава (~21.9 nm) с ясно изразена хетерогенна структура. Морфологията се характеризира с наличието на голямо количество кухини (пори), както и с формирането на отделни агрегати. Средната грапавост на хибридите показва, че имат повърхност с неравномерна и твърде малка височина.

Аналогично на хибридни материали получени от TEOS и при хибриди синтезирани с TMOS като източник на SiO_2 , се наблюдава тенденцията, че с увеличаване количеството внесен пектин, грапавостта нараства.

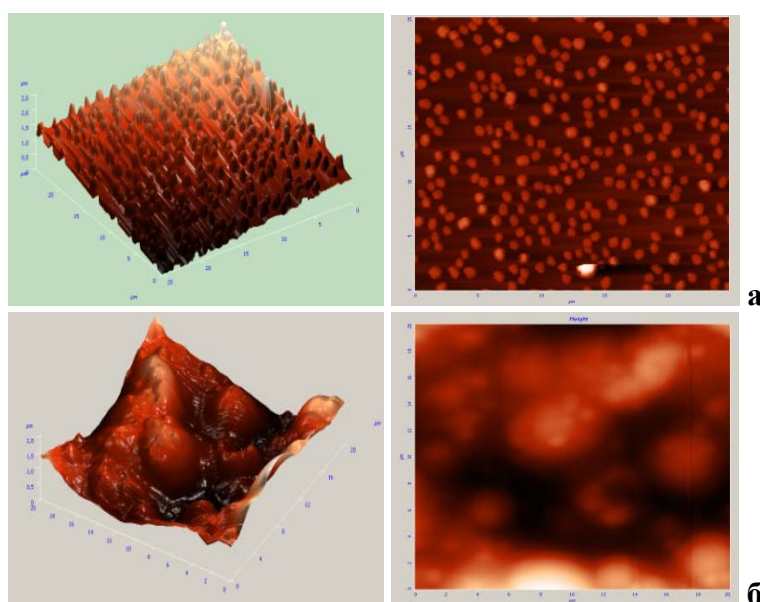
Представените на Фиг. 24, AFM изображения онагледяват повърхността на хибриди получени с 5 тегл. % пектин и ETMS, като източник на SiO_2 . Топографското изследване показва, че повърхността на образца е изградена от равномерно разположени овални агрегати, формирани вследствие на взаимодействието между пектиновите вериги и SiO_2 скелета. Хибридите, получени с 50 тегл. % пектин (Фиг. 24, б), показват относително грапава повърхност, клоняща към гладка, с неравномерно разположени вдлъбнатини и кухини, притежаващи средна височина ~1,25 μm .



Фигура 24. AFM изображения (3D и 2D) на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(a) и 50 wt%(б) пектин получени от ETMS

AFM изследванията на хибриди, получени при използването на MTES като източник на SiO_2 , са представени на Фиг. 25. Повърхността на образец с 5 тегл. % пектин (Фиг. 25, а) се характеризира с набраздена структура и съдържа равномерно разпределени игловидни агрегати, ориентирани в едно направление със средна височина ~ 617.5 nm. Диаметъра на агрегатите варира между 0.391 и 1.134 μm .

Повърхността на хибридите с 50 тегл. % пектин (Фиг. 25, б) се характеризира с образуване на по-големи агрегати, наподобяващи клъстери, неравномерно разпределени в силикатната матрица. Размерите на агрегатите са: диаметър, изменящ се от 2 до 4 μm и средната височина ~ 96.5 nm.

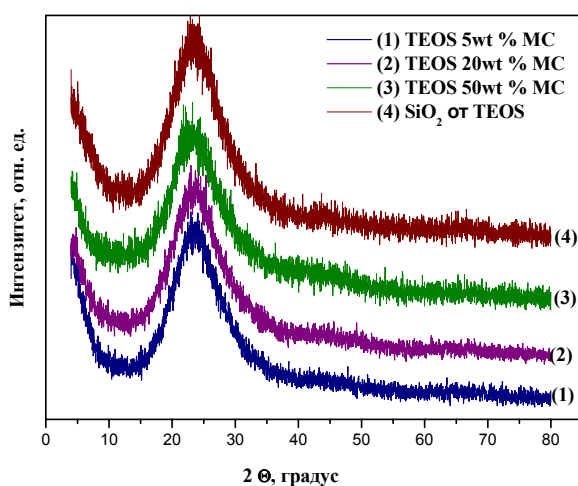


Фигура 25. AFM изображения (3D и 2D) на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(a) и 50 wt%(б) пектин получени от MTES

2. Охарактеризиране на хибридни материали получени от метилцелулоза и различни източници на SiO_2

2.1. Рентгенофазов анализ

Рентгенограмите на хибридни материали получени при използването на TEOS, като източник на SiO_2 , са представени на Фиг. 26. Рентгенофазовият анализ показва типични рентгенограми на аморфни образци от силициев диоксид с аморфно хало позиционирано при $\sim 23^\circ$ (2θ). Отсъствието на ивицата около 9° , характерна за метилцелулозата в получените хибридни материали (дори и при 50 тегл. % MC), може бъде указание за успешното вграждане на макромолекулата в SiO_2 мрежата посредством водородни връзки.

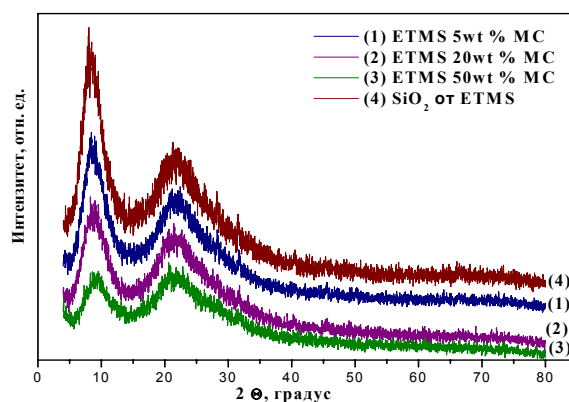


Фигура 27. Рентгенови дифрактограми на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) метилцелулоза, както и SiO_2 получени от TEOS (4)

Идентични резултати бяха получени и за синтезираните хибридни материали при използването на TMOS, като източник на SiO_2 . Рентгеноструктурният анализ отново показва типични рентгенограми на аморфни образци с хало характерно за силициев оксид и наличие на близък порядък в структурата на хибридите.

Дифрактограмите на образци, получени при използване на ETMS или MTES, като източници на SiO_2 , са идентични. На Фиг. 28 са представени рентгенограмите на хибрите синтезирани на основа ETMS. Получените резултати показват наличието на два пика при $\sim 9^\circ$ и $\sim 21^\circ$ (2θ). Аморфното хало позиционирано $\sim 21^\circ$ (2θ) е характерно за силициево-аморфната мрежа. Малкоъгловият пик при $\sim 9^\circ$ (2θ) може да се отнесе към образуването на микро-хибриди в структурата на синтезирания хибрид. Друга възможност за наличие на пик при малки ъгли в рентгенограмата е образуването на микро-порьозна повърхност. Също така се наблюдава, че с увеличаване процентното съдържание на метилцелулоза в хибрида, интензитета на аморфното хало намалява.

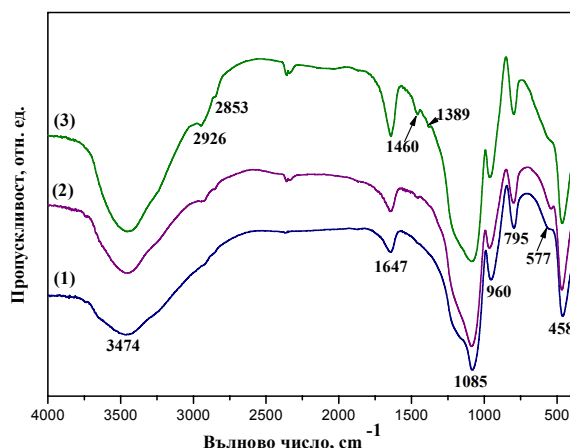
Този факт може да се дължи от различната степен на вграждане на метилцелулозните молекули в силициевата мрежа и формиране на фаза богата на метилцелулоза в микрохибридите.



Фигура 28. Рентгенови дифрактограми на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) метилцелулоза и SiO_2 получени от ETMS (4)

2.2. Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация

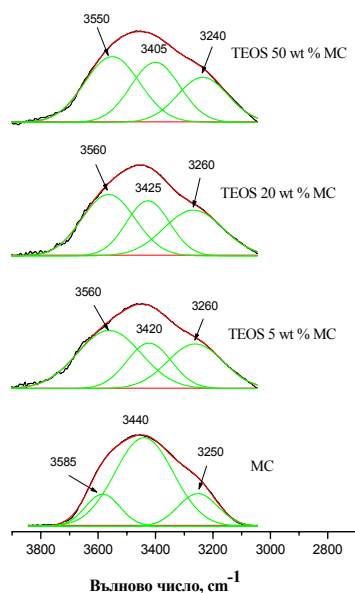
ИЧ спектрите на хибридни материали получени от TEOS, използван като източник на SiO_2 и метилцелулоза (5, 20 и 50 тегл. %) са представени на Фиг. 29. Спектрите се характеризират с основни ивици при ~ 460 , 580, 795, 960, 1085, 1650 и 3480 cm^{-1} . Прави впечатление, че с увеличаване количеството внесено целулозно производно в спектрите се наблюдава нарастване интензитета на ивиците при ~ 2930 , 2850 и 1460 cm^{-1} , което се свързва с увеличаване на C-H групите (дължащо се на влиянието от метилцелулозата макромолекула).



Фигура 29. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) метилцелулоза, получени от TEOS

С цел изясняване взаимодействието между SiO_2 скелета и метилцелулозната молекула, сегменти от ИЧ спектрите на хибридите (Фиг. 30) бяха разложени в интервала между $3000\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ с три Gaussian пика позиционирани в съответните

интервали 3240-3260, 3400-3440 и 3550-3585 cm^{-1} . Ивицата при 3585 cm^{-1} в спектъра на метилцелулозата, се отнася към водородно свързване между –ОН групи от две съседни звена. Силно интензивният пик при 3440 cm^{-1} и ивицата при 3250 cm^{-1} могат да бъдат отнесени към вибрациите на свободните –ОН групи в метилцелулозната молекула и/или междумолекулно водородно свързване.



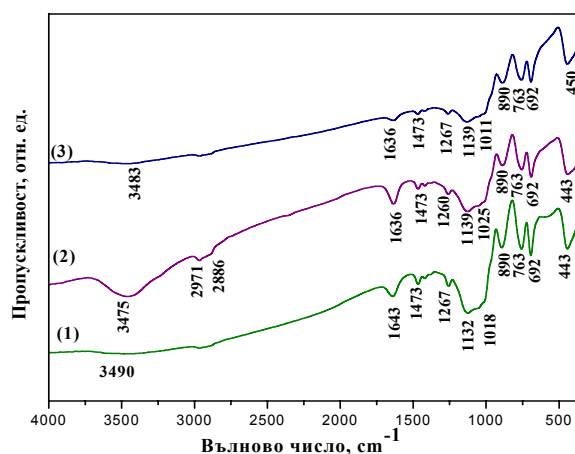
Фигура 30. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt%, 20 wt% и 50 wt% метилцелулоза получени от TEOS, разложени в областта 3000-3800 cm^{-1}

Отместването на силно интензивната ивица от 3585 cm^{-1} до 3560-3550 cm^{-1} вероятно се дължи на формирането на водородни връзки в разглежданите хибридни материали.

На Фиг. 31 са представени ИЧ спектри на синтезираните хибридни материали с помощта на ETMS, като източник на силициев диоксид и метилцелулоза. Широката ивица центрирана около 3480 cm^{-1} отговаря на валентните трептения на –ОН групите от свързаната вода и от метилцелулозната молекула, както и на Si–ОН връзки. Ивицата при ~1640 cm^{-1} се отнася към деформационните трептения на адсорбираната вода. Ивицата при 890 cm^{-1} може да се отнесе към Si–O деформационните трептения на силанолните групи. Интензивните Si–O трептения при ~1020 cm^{-1} предполагат съществуването на плътни SiO₂ структури. Ивицата при ~1140 cm^{-1} се отнася към надлъжното оптично влияние на Si–O–Si връзките. Деформационните трептения на силоксановата връзка се откриват и при ~450 cm^{-1} . Рамото при ~580 cm^{-1} може да се отнесе към $\nu(\text{Si–O})$ на SiO₂ мрежови дефекти, докато ивицата центрирана при ~690 cm^{-1}

се отнася към $\nu_s(\text{Si-O})$. Абсорбционните ивици при $\sim 1267 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 2970 \text{ cm}^{-1}$ се дължат на Si-C връзките и $-\text{CH}_3$ групите от силициево-диоксидния прекурсор.

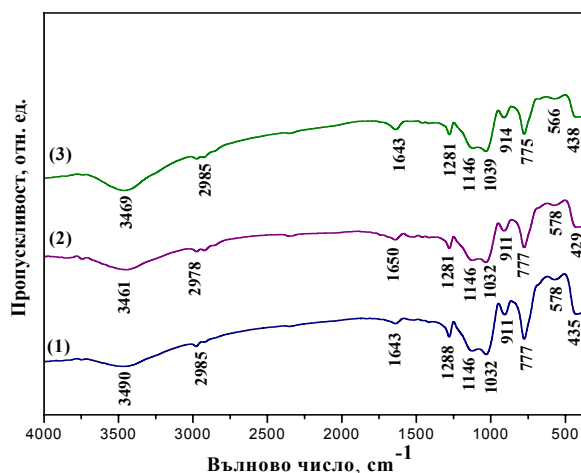
Силното намаляващият интензитет на ивицата при $\sim 3480 \text{ cm}^{-1}$ в спектъра на образци с 5 и 50 тегл. % целулозно производно може да се свърже с протеклата пълна хидролиза на прекурсора или с намаляване количеството свободни $-\text{OH}$ групи, поради омрежването между метилцелулозната молекула и SiO_2 скелета.



Фигура 31. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) метилцелулоза получени от ETMS

ИЧ спектрите на получените хибриди също бяха разложени с 3 Gaussian пика в интервала $3000\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ и показаха същия механизъм на омрежване, както при хибридите синтезирани на основа ябълков пектин и ETMS.

Инфрачервените спектри на хибридни материали, получени при използването на MTES като източник на силициев диоксид, са представени на Фиг. 32. Като цяло спектрите не се различават от тези на хибридите получени от ETMS с характерни ивици позиционирани при $\sim 430, 580, 777, 911, 1032, 1146, 1288, 1640, 2985$ и 3490 cm^{-1} .

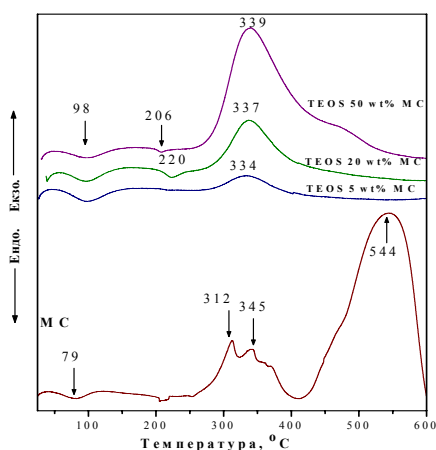


Фигура 32. Инфрачервени спектри на силициево диоксидни хибридни материали с 5 wt% (1), 20 wt% (2) и 50 wt% (3) метилцелулоза получени от MTES

Разлагането на спектрите в областта $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, отново показва наличието на характеристични ивици в областта над 3500 и $\sim 3240\text{ cm}^{-1}$, отнасящи се към наличието на водородно свързване в разглежданите хибридни материали.

2.3. Термичен анализ

На Фиг. 33 са представени ДТА криви на изходната метилцелулоза и хибридни материали, получени при използването на TEOS, като източник на SiO_2 .



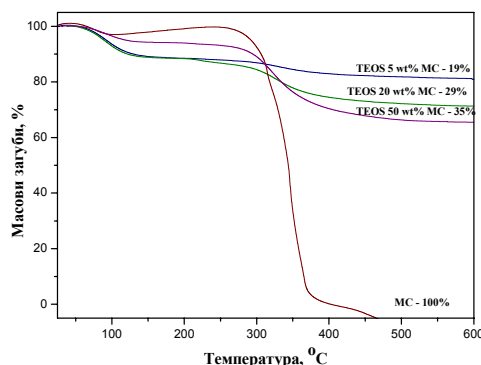
Фигура 33. ДТА криви на метилцелулоза и силициево диоксидни хибридни материали получени от TEOS

ДТА кривата на метилцелулозата се характеризира с широк ендотермичен пик, позициониран при $\sim 79\text{ }^{\circ}\text{C}$, дължащ се на отделянето на абсорбираната на повърхността вода в образца. В интервала $300\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ метилцелулозата претърпява разлагане. Екзотермичните пикове при 312 и $345\text{ }^{\circ}\text{C}$ се дължат на деполимеризирането на целулозното производно. Интензивният, широк екзотермичен пик при $544\text{ }^{\circ}\text{C}$ се свързва с изгарянето на целулозното производно.

ДТА кривите на хибридни материали с 5, 20 и 50 тегл. % метилцелулоза показват напълно различно термично поведение. И при трите образца се наблюдават широки и малки по интензитет ендотермични ефекти при $\sim 98\text{ }^{\circ}\text{C}$, отнасящи се към изпарението на свободната вода в образца, аналогично на изходната метилцелулоза. Вторият ендотермичен пик ($205\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$) може да се свърже с отделянето на химически свързана вода в пробите. За разлика от ДТА кривата на целулозния етер, термичният анализ на хибридните материали показва наличието само на един екзотермичен ефект в интервала $334\text{--}339\text{ }^{\circ}\text{C}$, дължащ се най-вероятно на разлагането на целулозната част в синтезираните материали.

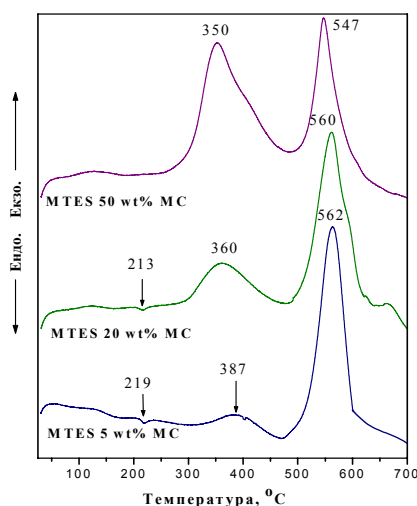
На Фиг. 34 са представени масовите загуби на метилцелулозата и хибридни материали получени от TEOS. От кривите се вижда, че всички проби претърпяват най-

големи загуби в интервала 300-350 °C, където е налице деполимеризация на целулозните производни. В зависимост от внесеното количество метилцелулоза се наблюдава увеличаване на масовите загуби, вариращи в интервала 19-35% за синтезираните хибриди.



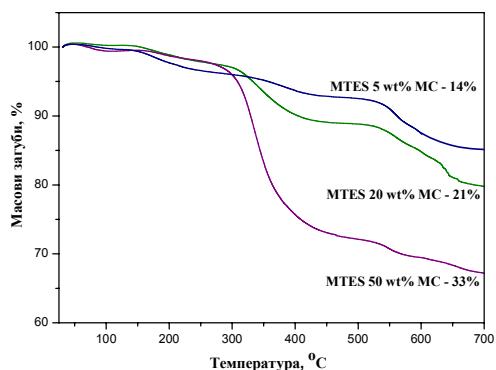
Фигура 34. TG криви на метилцелулоза и хибридни материали получени от TEOS

Термичното поведение на хибридите, синтезирани от MTES е представено на Фиг. 35. Липсата на ефекти в областта около 100 °C, показва отсъствието на свободна вода в хибридните материали, което предполага, че кондензационните процеси са протекли до край. Ендотермичните пикове ~215 °C, наблюдавани в ДТА кривите на синтезираните материали, се свързва с отделянето на химически свързаната вода. Екзотермичните ефекти настъпващи в интервала 350-387 °C, се дължат на деполимеризацията на метилцелулозната макромолекула. Силно интензивните екзотемични пикове при ~550 °C, се свързва с последващото изгаряне на целулозния етер в хибрида.



Фигура 35. ДТА криви на метилцелулоза и силициево диоксидни хибридни материали получени от MTES

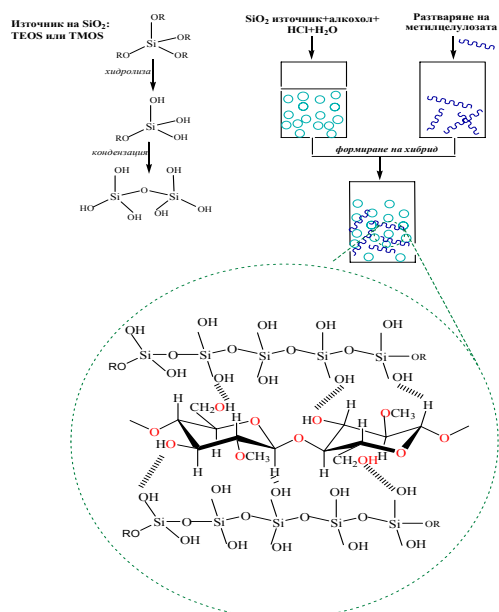
Аналогично на предходните системи и тук се наблюдава тенденция за увеличаване загубата на маса с увеличаване количеството на внесена метилцелулоза в пробите – варираща в интервала 14-33 мас. % (Фиг. 36).



Фигура 36. TG криви на метилцелулоза и хибридни материали получени от MTES

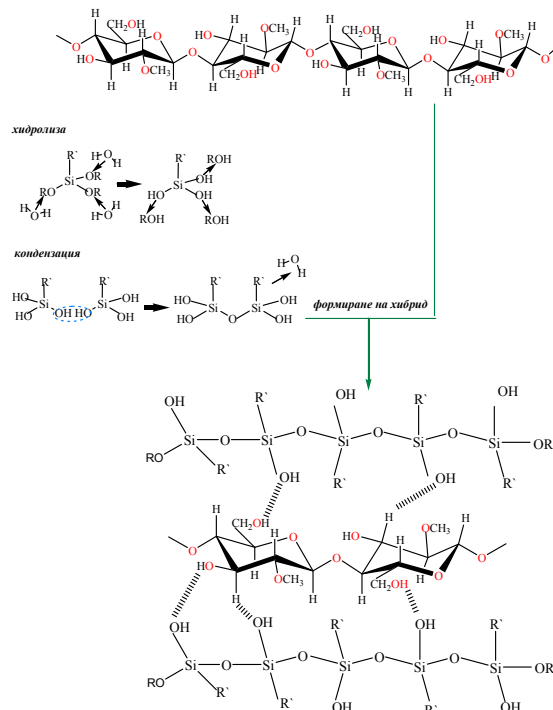
2.4. Теоретични модели за вграждане на метилцелулозната молекула в хибридните материали получени от различни SiO_2 източници

Използвайки получената структурна информация за новосинтезираните хибридни материали и основавайки се на съществуващите в литературата данни като база за сравнение, можем да предположим най-вероятния начин на омережване между метилцелулозната макромолекула и SiO_2 скелета (Фиг. 37 и 38). На Фиг. 37 са представени хидролизно-кондензационните реакции на прекурсора, както и вероятния структурен модел на взаимодействие между целулозно производно и силициев диоксид, получен от TEOS или TMOS.



Фигура 37. Вероятен структурен модел на фрагмент от взаимодействието между метилцелулозната макромолекула и SiO_2 мрежата при използване на TEOS или TMOS, като източници на SiO_2

На Фиг. 38 е представен вероятен структурен модел на взаимодействие между метилцелулозата и представители на прекурсори с нехидролизуема група, каквито са ETMS и MTES. И тук, може да се предположи, че омрежването между органичната и неорганичната компонента се осъществява посредством водородни връзки.



Фигура 38. Вероятен структурен модел на фрагмент от взаимодействието между метилцелулозната макромолекула и SiO_2 мрежата при използване на ETMS или MTES, като източници на SiO_2

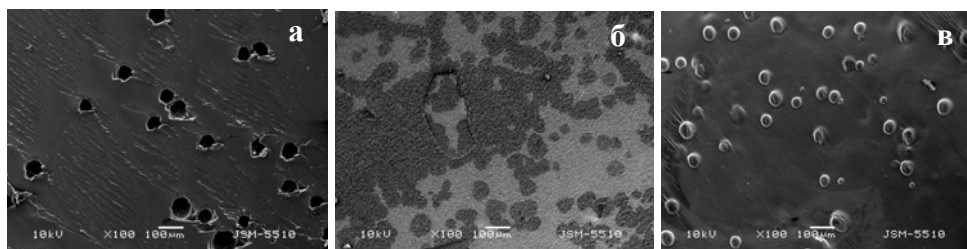
2.5. BET анализ

За проследяване влиянието на използвания SiO_2 източник, както и количеството включена метилцелулоза върху специфичната повърхност на материалите, бе използван BET анализът. От получените резултати бе установено, че с увеличаване процентното съдържание на целулозно производно, специфичната повърхност намалява. Следователно е налице уплътняване на структурата в синтезираните материали и вероятно увеличаване размера на порите.

В зависимост от типа SiO_2 прекурсор изменението на специфичната повърхност е различно. Най-голяма специфична повърхност се получава при хибридни материали с 5 тегл. % метилцелулоза получени от TMOS, достигаща до $497 \text{ m}^2/\text{g}$, а най-малка е при образци получени от ETMS – $198 \text{ m}^2/\text{g}$ за 50 тегл. %. Също така, изменението на специфичната повърхност е в незначителна степен при хибридите, получени след използване на TEOS и TMOS в сравнение с ETMS и MTES.

2.6. Микроскопски анализи

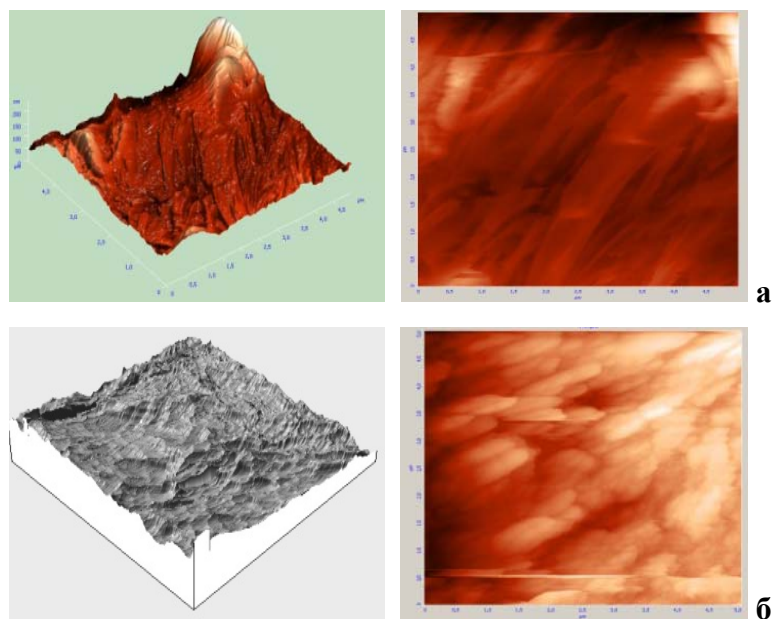
Повърхностната структура на SiO_2 хибридни материали, получени от TEOS, бе изследвана с помощта на сканираща електронна микроскопия (Фиг. 39). От направените микрографии се вижда, че хибридите имат напълно различна морфология в зависимост от количеството включена метилцелулоза. Материал, съдържащ 5 тегл. % целулозно производно (Фиг. 39, а), показва равномерна, порьозна повърхност със средната големина на порите $\sim 30 \mu\text{m}$. Морфологията на образец съдържащ 20 тегл. % метилцелулоза е представена на Фиг. 39, б. Изображението показва очертаваща се граница между органичната и неорганичната компонента, което може да бъде предпоставка, че е налице неравномерно фазово разслояване. При максимално съдържание на метилцелулоза (Фиг. 39, в) ясно се вижда наличието на сферични микроструктурни хетерогенности.



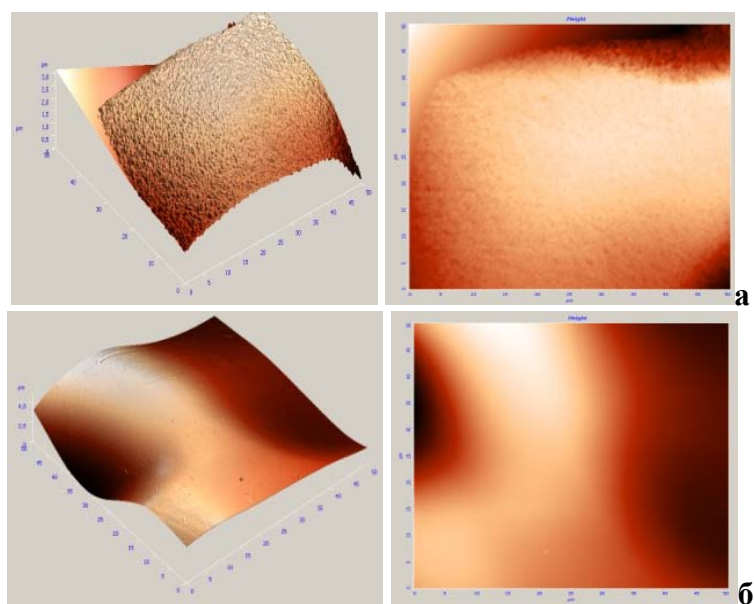
Фигура 39. СЕМ изображения на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(а) , 20 wt%(б) и 50 wt%(в) метилцелулоза получени от TEOS

AFM изображенията на хибридни материали получени от TEOS, са представени на Фиг. 40, а и б. Повърхността на хибрид с 5 тегл. % метилцелулоза се характеризира с набраздена структура от неравномерно разпределени единици, преминаващи в клъстерен тип образувания. Средната височина на образувалите се агрегати в процеса на самоорганизция е около 120 nm. От друга страна хибридният материал с 50 тегл. % метилцелулоза показва израстване на елипсовидни образувания (клъстери), формирани на повърхността, ориентирани в едно направление. Средният диаметър на образувалите се клъстери варира в интервала 60-300 nm, като средната им височина е $\sim 1.3 \mu\text{m}$.

На Фиг. 41 са представени AFM изображения на хибридни материали получени от TMOS. Топографиите показват, че е налице уплътняване на структурата с увеличаване количеството внесено целулозно производно, подобно на образците получени от TEOS.



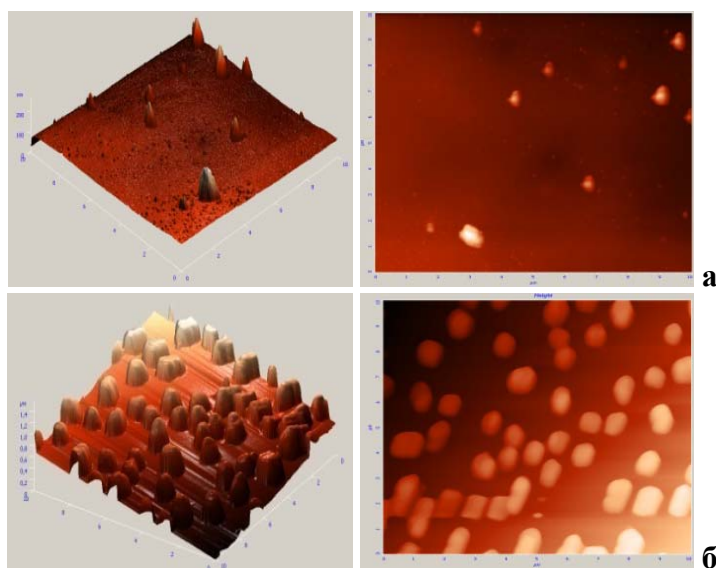
Фигура 40. AFM изображения (3D и 2D) на силициево диоксиди хибридни материали с 5 wt% (а) и 50 wt% (б) метилцелулоза получени от TEOS



Фигура 41. AFM изображения (3D и 2D) на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(а) и 50 wt%(б) метилцелулоза получени от TMOS

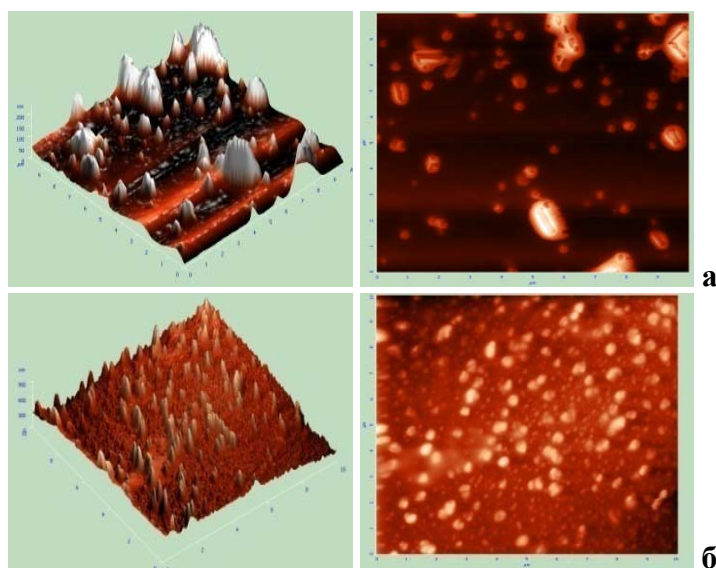
AFM изображенията на хибридни материали, синтезирани от ETMS са представени на Фиг. 42. Хибридите с 5 тегл. % метилцелулоза се характеризират с неравномерно разпределени конусовидни агрегати с размери, вариращи в широк интервал от 65 nm до 900 nm (Фиг. 42, а). Максималната височина на образувалите се агрегати е 250 nm. Различна топография се наблюдава за образци, съдържащи 50 тегл. % метилцелулоза (Фиг. 42, б). Като цяло и тук тенденцията е към уплътняване на структурата с образуване на равномерно разпределени конусовидни агрегати

(кълъстери). Диаметърът на формираните се агрегати варира между 0.1 и 0.4 μm , а средната височина е $\sim 780\text{ nm}$, ориентирани в едно направление.



Фигура 42. AFM изображения (3D и 2D) на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(a) и 50 wt%(б) метилцелулоза получени от ETMS

На Фиг. 43 са представени AFM изображения на хибридините материали синтезирани от MTES. Хибридите с 5 тегл. % метилцелулоза се характеризират с неравномерно разпределени и различни по размер (40-200 nm) конусовидни кълъстери (Фиг. 43, a). Височина им достига до 250 nm. AFM анализът на образци, съдържащи 50 тегл. % метилцелулоза, са представени на Фиг. 43, б. В този случай структурата се характеризира с равномерно разпределени и различни по големина конусовидни агрегати (кълъстери), отново ориентирани в едно направление с височина достигаща до 900 nm.



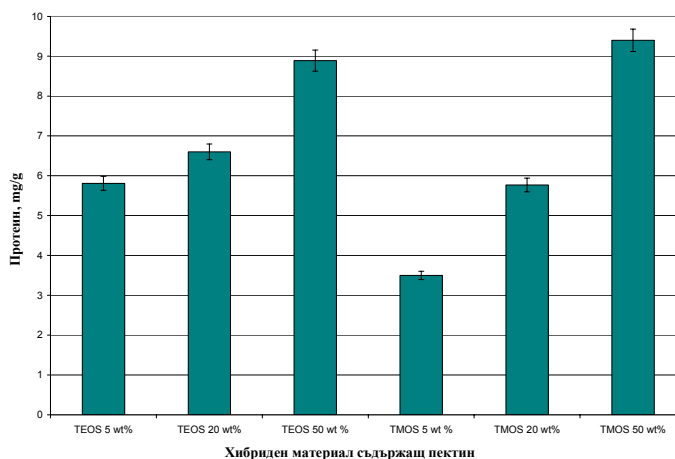
Фигура 43. AFM изображения (3D и 2D) на силициево диоксиди хибридни материали с 5wt%(a) и 50 wt%(б) метилцелулоза получени от MTES

3. Потенциално приложение на синтезираните силициево диоксидни хибридни материали

В настоящия дисертационен труд е разгледана възможността за акумулиране и биосорбция на медни и кадмиеви йони от имобилизирани клетки на *Trichosporon cutaneum* щам R57 при използването на моделни води.

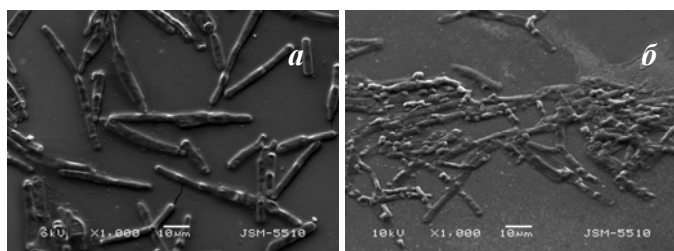
3.1. Хибридни материали съдържащи ябълков пектин

На Фиг. 44 са представени данни за количеството имобилизирани клетки върху хибридни материали получени при използването на различни SiO_2 източници. От представените данни се открояват с най-голямо количество имобилизирани клетки хибридите, съдържащи 50 тегл. % пектин. Това явление може да бъде обяснено с наличието на повече функционални групи по повърхността на хибрида, както и с повишената грапавост, които резултати бяха дискутирани в предходните глави на база данните от сканиращата електронна микроскопия и атомно силовата микроскопия.



Фигура 44. Количество имобилизирани клетки върху пектин/ SiO_2 хибридни материали, получени от различни източници (TEOS и TMOS)

Сканиращата електронна микроскопия бе използвана за изследване микроструктурата на свободните клетки (Фиг. 45, а), а също така и за онагледяване разпределението на микроорганизмите по повърхността на използваните матрици (Фиг. 45, б).



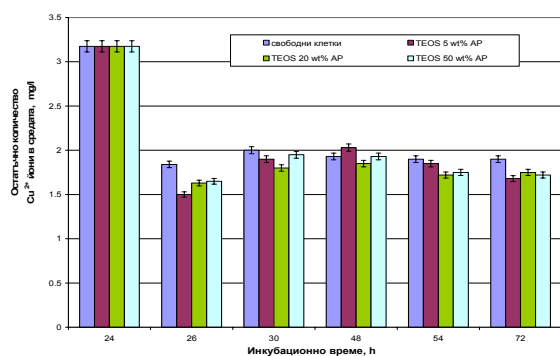
Фигура 45. СЕМ изображения: (а) свободни дрождеви клетки от *Trichosporon cutaneum* R57; (б) имобилизирани клетки върху силициево диоксиди хибридни материали с 20 wt% пектин получени от TEOS

Резултатите от направените микрографски снимки показват успешното закрепване на микроорганизмите, както и формиране на биофилм по повърхността на матриците.

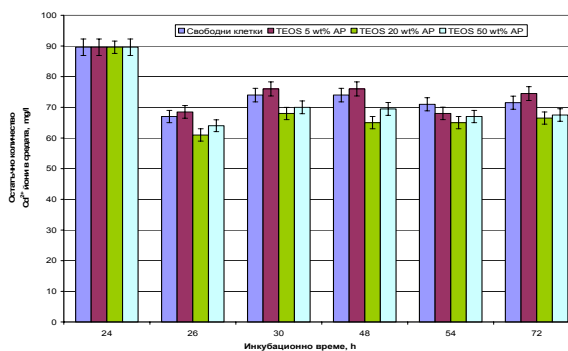
Следващият етап от изследванията бе свързан с установяване способността на имобилизираните клетки да сорбират метални йони. Направено е сравнение спрямо свободните клетки. За целта бяха проведени серия от експерименти. Изследваният щам бе култивиран при едновременно присъствие на медни и кадмиеви йони.

На Фиг. 46 са представени данните за количеството извлечени медни йони от средата при хибридни материали на основа TEOS. Остатъчното количество Cu^{2+} йони в средата е най-малко на втория час от добавянето на металите – 1.5 mg/l при хибриден материал, съдържащ 5 тегл. % пектин. Тази стойност отговаря на ~53 % извличане. При свободните клетки извличането на медни йони е най-ефективно също на вторият час ~42 % , като това ниво се запазва до края на култивирането.

Биосорбцията на кадмиеви йони от свободни клетки и имобилизираните върху пектин/ SiO_2 хибриди, получени от TEOS са представени на Фиг. 47. От данните представени на графиката се вижда, че най-ефективна биосорбция е налице при хибриди с 20 тегл. % пектин на втория час от добавянето на металите, достигаща в границите на ~32 %, като за същото време свободните клетки достигат едва ~25 %.



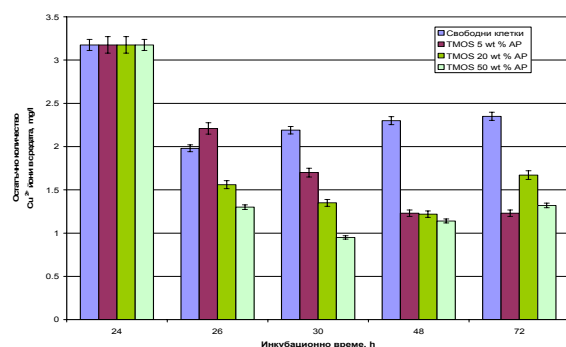
Фигура 46. Остатъчно количество на медни йони в средата за свободни и имобилизирани клетки върху различни пектин/ SiO_2 хибридни материали, получени от TEOS



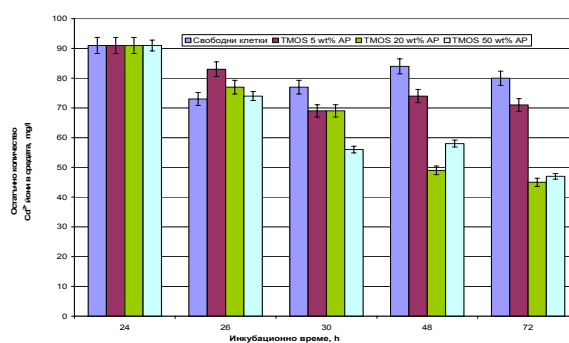
Фигура 47. Остатъчно количество кадмиеви йони в средата за свободни и имобилизирани клетки върху различни пектин/ SiO_2 хибридни материали, получени от TEOS

Използваните биосорбенти получени от TMOS като източник на SiO_2 показват, че биосорбцията е най-ефективна при хибридни материали получени с 50 тегл. % пектин. Най-висока степен на извличане на медта (Фиг. 48) се достига на шестия час от добавянето на металите ~70 %. При извличането на кадмий, отново най-ефективен биосорбент се явяват хибридите с 20 тегл. % пектин (Фиг. 49). Най-малко съдържание

на кадмиеви йони в средата има на 48-ят час от добавянето на металните соли, достигащо до ~51 %.

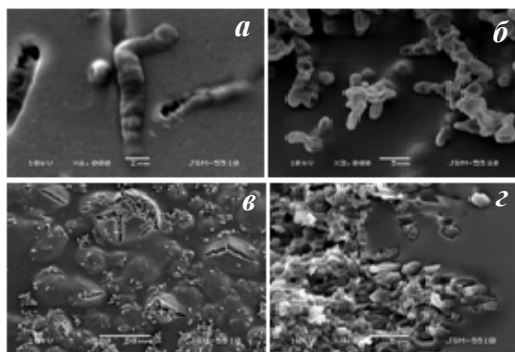


Фигура 48. Остатъчно количество медни йони в средата за свободни и имобилизирани клетки върху различни пектин/SiO₂ хибридни материали, получени от TMOS



Фигура 49. Остатъчно количество кадмиеви йони в средата за свободни и имобилизирани клетки върху различни пектин/SiO₂ хибридни материали, получени от TMOS

Освен като матрици за имобилизация чрез адсорбция на шам R57, хибридните материали получени от TEOS бяха използвани и като матрици за имобилизация на дрождеви клетки от *Trich. cut.* R57 и *Candida intermedia* PL 50, чрез включване в обем (Фиг. 50). Както се вижда от фигурата, клетките са равномерно разпределени в обема. По-добре се развиват и запазват виталността си в хибриди с 5 тегл. % пектин, вероятно поради по-голямата специфична повърхност и не уплътнената структура на хибрида, в сравнение с тези съдържащи 50 тегл. % природен полимер.



Фигура 50. СЕМ изображения на дрождеви клетки шам R57 включени в обема на хибриди с 5 wt% (а) и 50 wt% (б) пектин, както и клетки шам PL 50 включени в обема на хибриди с 5 wt% (в) и 50 wt% (г) пектин

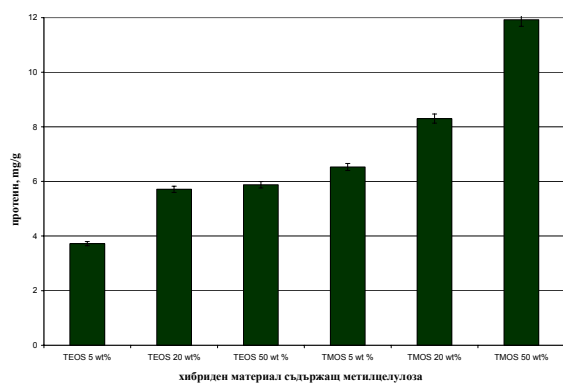
От друга страна дрождевите клеки от *Candida intermedia* шам PL 50, при сравняване с тези на *Trichosporon cutaneum* шам R57 по-добре се включват и развиват в обема на хибридните матрици, поради по-малките си размери.

Хибридните материали, получени от ETMS или MTES, като източници на SiO₂ не бяха използвани за имобилизация на *Trichosporon cutaneum*. Причината за това е

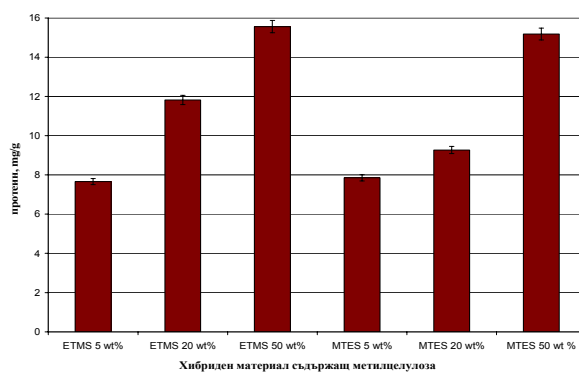
разтворимостта им във вода, което дава възможност за потенциалното им приложение във фармацията като носители на активни субстанции.

3.2. Хибридни материали съдържащи метилцелулоза

Количеството имобилизирани клетки върху хибридните материали, получени при използване на различни SiO_2 източници и метилцелулоза, е представено на Фиг. 51 и 52. Аналогично на резултатите за хибриди на база пектин, отново с най-голямо количество имобилизирани клетки се открояват хибридните материали съдържащи 50 тегл. % органичен компонент.

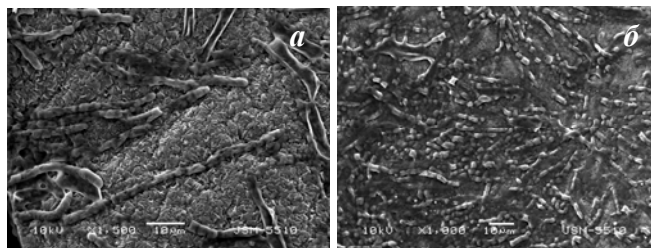


Фигура 51. Количество имобилизирани клетки върху метилцелулоза/ SiO_2 хибридни материали, получени от различни източници (TEOS и TMOS)

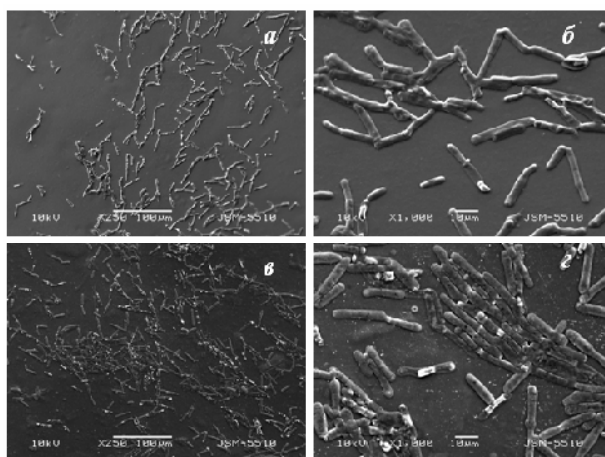


Фигура 52. Количество имобилизирани клетки върху метилцелулоза/ SiO_2 хибридни материали, получени от различни източници (ETMS и MTES)

На Фиг. 53 и 54 са представени CEM изображенията на хибридните материали след имобилизация на *Trichosporon cutaneum* R57. От микрографиите се вижда, че с увеличаване съдържанието на метилцелулоза до 50 тегл. % се увеличава и количеството на имобилизираните клетки, респективно и формирането на биофилм. Това се потвърждава както от данните получени за количеството протеин, така и от тези за извличане на металните йони.



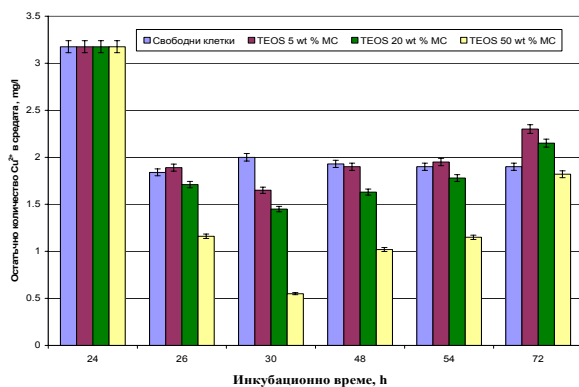
Фигура 53. CEM изображения на имобилизирани клетки върху силициево диоксида хибридни материали с 5 wt% (а) и 50 wt% (б) метилцелулоза получени от TEOS



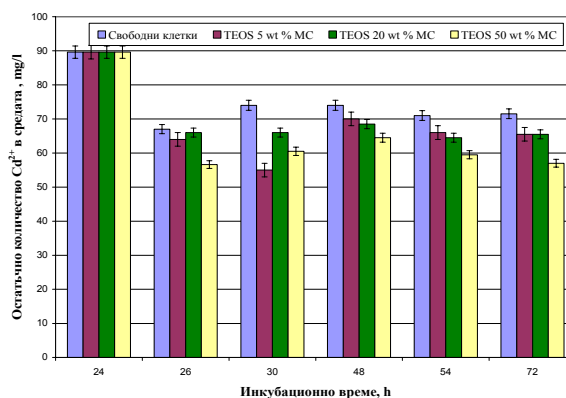
Фигура 54. СЕМ изображения на имобилизирани клетки върху силициево диоксиди хибридни материали с 5 wt% (а, б) и 50 wt% (в, г) метилцелулоза получени от MTES, при различни увеличения

На Фиг. 55 са представени данните за количеството на извлечените медни йони от средата за хибридни материали, получени от TEOS. Остатъчното количество Cu^{2+} йони в средата е най-малко на шестия час от добавянето на металите – 0.55 mg/l за хибриден материал, съдържащ 50 тегл. % метилцелулоза. Тази стойност отговаря на ~83 % извличане на Cu^{2+} йони от средата. При свободните клетки извличането на медни йони е най-ефективно на втория час ~42 %, което ниво се запазва до края на култивирането.

На Фиг. 56 са представени данните за количеството на извлечените кадмиеви йони от средата за хибридни материали, получени от TEOS. Най-малко количество остатъчни Cd^{2+} йони в средата – 55 mg/l, се получава на шестия час от добавянето на металите за хибриден материал съдържащ 5 тегл.% метилцелулоза. В случая имаме ~39 % извличане на кадмиевите йони, а до края на култивирането стойността намалява до ~26 %. При хибриден материал със съдържание на метилцелулоза 50 тегл. %, нивото на извличане на Cd^{2+} йони на втория час е ~37 % и се запазва в течение на култивирането до 72-ят час. Нивото на извличане за свободните клетки също е ниско и остава постоянно за цялото култивиране в границите 20-25 %.



Фигура 55. Остатъчно количество на медни йони в средата за свободни и имобилизирани клетки върху различни метилцелулоза/SiO₂ хибридни материали, получени от TEOS



Фигура 56. Остатъчно количество на кадмиеви йони в средата за свободни и имобилизирани клетки върху различни метилцелулоза/SiO₂ хибридни материали, получени от TEOS

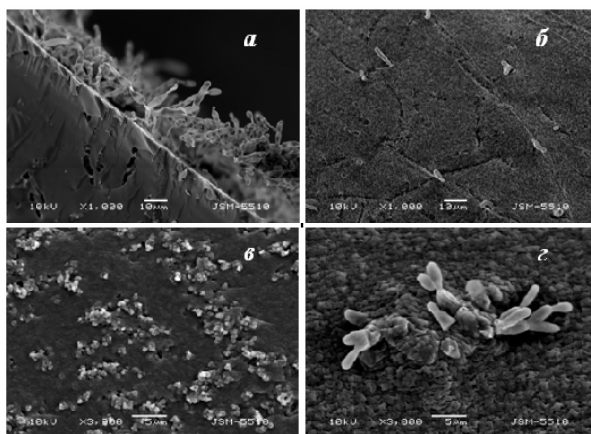
Данните за извличането на медни и кадмиеви йони за имобилизираните клетки върху хибридни материали синтезирани с TMOS показват, че отново хибридите с 50 тегл. % метилцелулоза, сорбират най-голямо количество метални йони на шестия час. За Cu²⁺ йоните достигат до ~65 %, а за Cd²⁺ йоните ~ 23 %.

Поради факта, че хибридните материали синтезирани между метилцелулоза и ETMS или MTES, като източник на силициев диоксид не са водоразтворими, бе проведена имобилизация на дрождеви клетки с последваща биосорбция на метални йони. Резултата показва, че сорбирането на Cu²⁺ йони е в границите ~66 %, докато за Cd²⁺ йони е едва ~26 %, като тези стойности се достигат при вторият час от добавянето на металните йони.

Последната група хибридни материали, които бяха използвани за имобилизация на дрождевите клетки *Trich. cut.* с последваща сорбция на тежки метали са метилцелулоза/SiO₂, получени от MTES. Най-малко количество медни йони са задържани при проба със съдържание на 50 тегл. % метилцелулоза на шестия час, достигаща до ~56 % извличане. От гледна точка, сорбирането на кадмиеви йони, най-добри резултати се получават отново за хибриди съдържащи 50 тегл. % метилцелулоза, с максимално извличане ~45 %, също на шестия час от добавянето на металите.

Визуализацията на включените в обем дрождеви клетки от *Trich. cut.* R57 и *Candida intermedia* PL 50 (Фиг. 57), отново показва еднородното им разпределение в обема на използваните матрици. И тук, както при матриците с пектин, най-подходящи са хибридните материали с 5 тегл. % органичен компонент. Отново се потвърждава

факта, че по-малките по размер дрожди са по-подходящи за този имобилизационен метод.



Фигура 57. СЕМ изображения на дрождеви клетки щам R57 включени в обема на хибриди с 5 wt% (а) и 50 wt% (б) метилцелулоза, както и клетки щам PL 50, включени в обема на хибриди с 5 wt% (в) и 50 wt% (г) метилцелулоза, при различни увеличения

V. Обща дискусия

Рентгеноструктурният анализ показва, че водоразтворимите полимери (пектин и метилцелулоза), използвани за синтез на хибридните материали, се характеризират с частично кристална природа.

При сравняване рентгенограмите на изходния пектин с тези на хибридите и SiO_2 получени от TEOS или TMOS, се вижда, че са рентгено аморфни с характерно хало. Отсъствието на малкоъгловият пик, който може да бъде отнесен към водородно свързване между пектиновите макромолекули, е причина да се смята, че омрежването между органичната и неорганичната част се осъществява чрез деполимеризация на съществуващите Н-връзки (между пектиновите вериги) и образуването на нови такива.

Подобна тенденция за начина на свързване, бе наблюдавана и при получените хибриди с участието на метилцелулоза.

Различна рентгенографска картина бе наблюдавана за материалите получени от ETMS или MTES. Основната разлика се състои в наличието на малкоъглов пик, дължащ се на използвания SiO_2 източник. С увеличаване количеството включен полимер бе наблюдавано намаляване на интензитета на аморфното хало и на пика при ниски ъгли, както и изместването му. Тези явления вероятно се дължат на настъпилото взаимодействие между полимерите и SiO_2 прекурсорите и/или образуване на нано-хибриди в новоформирания хибриден материал.

Подобна зависимост за механизма на омрежване бе анализирана и с помощта на ИЧ спектроскопия. Отместването на високочестотните ивици от 3235 до $\sim 3240 \text{ cm}^{-1}$ и

3630 до 3615 cm^{-1} (за пектин), съответно и тези на метилцелулозата от 3250 до 3260 cm^{-1} и 3685-3660 cm^{-1} , в разложените спектри, е вероятна причина да се смята, че начина на взаимодействие между съответния полимер и SiO_2 (получен от TEOS или TMOS) се осъществява първоначално с деполимеризиране на междумолекулните Н-връзки в полимера и последващо разкъсване на $-\text{OH}$ групите от две съседни звена (с увеличаване количеството на органичния компонент).

Ивицата при 3520 cm^{-1} в спектъра на хибрида с 50 тегл. % пектин в сравнение с останалите хибриди е силно изместена. Този факт може да се обясни с едновременното въздействие на новообразуваните се връзки в прекурсорите или вероятно е налице фазово разслояване, което предполага наличието на излишък от свободни $\text{Si}-\text{OH}$ групи и абсорбирала се вода на повърхността.

Хибридите синтезирани от ETMS или MTES показват, че начина им на омрежване протича с едновременно разкъсване на водородното свързване между макромолекулите и съседни глюкозидни звена. В резултат на това разкъсване се образуват нови, по-силни Н-връзки между полимерните макромолекули и силанолните групи от SiO_2 мрежата.

ЯМР резултатите (за хибриди с пектин) потвърждават даните дискутирани по-горе за успешното омрежване (отместване на сигнала при ~ 170 ppm, отнасящ се за метилестерифицираните групи). По подобие на резултатите от ИЧ спектроскопия, спектърът на проба с 50 тегл. % пектин, не показва отместване на сигнала отговарящ на COOCH_3 групи, което поставя под въпрос напълното вграждане на пектиновите макромолекули в SiO_2 мрежата.

Термичният анализ показва, че синтезираните хибридни материали притежават сравнително висока термична стабилност в сравнение с изходните полимери. Впечатление прави, че термограмата на хибрид получен от TEOS и 5 тегл. % пектин не претърпява фазови промени в целия температурен интервал (от стайна температура до 600 $^{\circ}\text{C}$). С увеличаване съдържанието на биополимер в хибридите, се наблюдават екзотермични ефекти, поради разпадането му.

Деполимеризацията на хибридните материали синтезирани от MTES (и при двата полимера) се отмества с 50 до 100 $^{\circ}\text{C}$. Това би могло да се обясни с факта, че начина на омрежване, както бе споменато по-горе, се осъществява с едновременното разкъсване на съществуващите Н-връзки в молекулата на полимера и образуване на по-стабилни връзки между полимерите и SiO_2 мрежата.

Проведеният BET анализ показва идентични резултати и за двете групи хибридни материали. Най-висока специфична повърхност притежават хибридите получени от TMOS, а най-ниска от ETMS. Получената висока специфична повърхност на материалите повишава химичната им активност, което позволява тяхното приложение и в катализата. Допълнителното им химично модифициране разширява областите на тяхното приложение. Високата специфична повърхност предполага наличието на малки по размер, но много на брой пори в разглежданите материали.

С помощта на AFM и SEM бе установено настъпването на промени в повърхностните морфологии на хибридите, получени при използване на различни източници за SiO_2 и при промяна на внесеното количество водоразтворими биополимери. Бе наблюдавана тенденцията, че с увеличаване количеството внесен полимер структурата на хибридите се уплътнява. Също така се наблюдава самоорганизиране на отделни включения и клъстери в едно направление. Впечатление прави SEM изследването на хибриди с 50 тегл. % пектин и TEOS, където се образуват микронееднородности с размери 0.2-0.5 μm , равномерно разпределени по повърхността на матрицата. Наличието на тези микрообразувания могат да бъдат обяснени с образуване на сол по повърхността на материала, дължаща се на използвания буфер. Друго възможно обяснение, изхождайки от данните дискутирани за ИЧ и ЯМР спектроскопията, е протичане на микрофазово разслояване. Бе установено увеличаване на средната грапавост и размера на получените агрегати с увеличаване количеството внесен пектин. Както бе споменато, изключение правят пробите с ETMS, където с увеличаване количеството на пектин средната грапавост се запазва, а като цяло структурата се изглажда. Хибриден съдържаш 5 тегл. % пектин и MTES показва добре развита повърхност с ясно изразени агрегати, равномерно разпределени в силикатната мрежа.

За хибридите, синтезирани с метилцелулоза, се наблюдава точно обратната зависимост, при която с увеличаване количеството внесено целулозно производно се намалява средната грапавост на хибридите с изключение на пробите с участието на MTES. Образувалите се клъстери са доста по-равномерно разпределени в сравнение с тези при пектиновите хибриди.

В заключение, от получената структурна информация и онагледявайки морфологията на синтезираните хибридни материали, може да се предположи, че единственият вероятен начин на взаимодействие между органичната и неорганичната част се осъществява посредством новоформирани Н-връзки, вследствие

деполимеризиране на наличните водородни връзки в използвания полимер и свързването му със силанолните групи от SiO₂ мрежата.

Проведените експерименти и получената структурна информация ни даде основание и мотивация да предположим, че синтезираните хибриди биха могли да намерят практическо приложение в различни технологични области и за опазване на околната среда.

В настоящия дисертационен труд бе изследвана възможността за биосорбция на медни и кадмиеви йони от клетки на *Trichosporon cutaneum* R57 имобилизирани върху хибридни материали получени от различни SiO₂ прекурсори – TEOS, TMOS, ETMS и MTES, съдържащи ябълков пектин и метилцелулоза в различна концентрация – 5, 20 и 50 тегл. %. Бе установено, че най-голям биосорбционен капацитет от имобилизираните клетки се получава за хибриден материал, съдържащ TEOS и 50 тегл. % метилцелулоза, където извличането на медни йони от средата достига максимална стойност от ~83 %, а при кадмиевите йони се постига ~39 % извличане. Също така добри резултати за извличането на кадмиеви йони, показаха хибридите между TMOS и 50 тегл. % пектин, където извличането достига до 70 %. Като цяло извличането на медни и кадмиеви йони от имобилизираните клетки на изследвания щам показват по-високи стойности в сравнение със свободните клетки, където извличането на медта достига до ~42 %, докато при кадмия максималните стойности на извличане са едва ~25 %.

Изследванията за свързан протеин и сканираща електронна микроскопия показаха, че използваният щам филаментозни дрожди *Tr. cutaneum* R57 успешно бе имобилизиран върху хибридните материали, съдържащи пектин или метилцелулоза в комбинация от различни източници на силициев диоксид (TEOS, TMOS, ETMS и MTES). В допълнение може да се заключи, че от изследваните хибридни материали най-подходяща матрица за имобилизация чрез адсорбция на клетки от щам R57 и последваща биосорбция на медни и кадмиеви йони, се получава при хибриден материал, съдържащ 50 тегл. % метилцелулоза и TEOS.

В заключение на проведените изследвания и получените резултати може да се каже, че акумулацията на метални йони от отпадъчни води в микробните клетки и използването на биотехнологични методи може да спомогне за получаване на алтернативни методи за детоксикация и пречистване на индустриални замърсители.

VI. Основни изводи и приноси на дисертационния труд

1. За първи път успешно са синтезирани аморфни хибридни материали с участието на ябълков пектин или метилцелулоза и различни източници на силициев диоксид (TEOS, TMOS, ETMS, MTES).

2. За първи път е предложен най-вероятният механизъм на омрежване в синтезираните хибриди в зависимост от типа на използвания SiO_2 източник, в резултат на формиране на по-стабилни водородни връзки.

✓ Установено е, че свързването между органичната и неорганична част при използването на TEOS и TMOS се осъществява първоначално с деполимеризиране на междумолекулните Н-връзки в полимера и последващо разкъсване на –ОН групите от две съседни звена (с увеличаване концентрацията на биополимера) в макромолекулата.

✓ Начинът на омрежване за хибриди, получени от ETMS или MTES, протича с едновременно разкъсване на водородното свързване между съседни глюкозидни звена и междумолекулните Н-връзки в полимерната молекула.

3. Определени са термичните параметри на синтезираните хибриди като е установено, че са термично по-стабилни. Загубите на маса се изменят в интервала 14-40 тегл. % в зависимост от количеството и вида на изходните вещества.

4. Установени са промени в повърхностните морфологии на изследваните хибриди, получени при използването на различни SiO_2 източници и с вариране количество природен полимер в пробата. Като цяло тенденцията е, че с увеличаване на процентното количество органичен компонент, грапавостта се увеличава за проби на основа ябълков пектин, докато за образци съдържащи метилцелулоза се наблюдава обратния ефект.

5. Доказано е, че с промяна количеството внесен пектин или метилцелулоза в пробите, специфичната повърхност на хибридите намалява, свързано с уплътняване на структурата и увеличаване размера на порите в изследваните материали.

6. Проведени са приоритетни изследвания върху възможността за практическото приложение на новосинтезираните материали. Получените хибриди успешно бяха използвани като матрици за имобилизация на филаментозни дрожди с цел извличане на медни и кадмиеви йони от разтвори.

✓ Разгледана е възможността за имобилизация на клетки от *Trichosporon cutaneum* чрез адсорбция. Установено е, че най-голямо количество имобилизирани клетки се осъществява при хибридни материали съдържащи 50 тегл. % природен полимер.

✓ Най-висока стойност за извличане на медни и кадмиеви йони проявяват хибриди съдържащи ябълков пектин и TMOS като източник на SiO_2 . За проба с 50 тегл. % пектин на 6^{-ят} час от добавянето на металите се достига до 70 % извличане. Най-ефективен биосорбент за Cd^{2+} се явява хибрид с 20 тегл. % пектин. Достигнато е извличане 51% на 24^{-ят} час от добавянето на металите.

✓ Най-ефективно извличане на Cu^{2+} и Cd^{2+} йони се осъществява за хибриди съдържащи 50 тегл. % метилцелулоза и TEOS, където извличането достига до 83 % за медни йони и 39 % за кадмиеви йони на шестия час от добавянето на металите.

✓ Установено е, че за имобилизация чрез включване в обем на дрождеви клетки от *Trichosporon cutaneum* R57 и *Candida intermedia* PL 50 по-ефективни са хибриди съдържащи 5 тегл. % природен полимер, поради по-голямата специфична повърхност.

СПИСЪК

на научните трудове на инж. Надежда Рангелова

1. Georgieva N., **Rangelova N.**, Nenкова S., Yotova L., Samuneva B.; Heavy metal absorbtion of *Trihosporon cutaneum* R 57 Cells immobilized tohybrid matrices containing pectin and methylcellulose – BioPS'08, November 4-5 2008, Sofia, Bulgaria; *Proceeding* 188-195.
2. **Rangelova N.**, Georgieva N., Peshev D., Yotova L., Nenкова S.; Immobilization of *Trichosporon cutaneum* R 57 cells onto methylcellulose/SiO₂ hybrids: kinetic of cadmium and copper biosorption; *Bioautomation* 13 (4), 221-230 (2009).
3. **N. Rangelova**, S. Nenкова, G. Chernev, N. Georgieva, L. Yotova, I. M.M. Salvado, M. Herzog; Synthesis, characterization and application of SiO₂- methylcellulose hybrid materials; *Nanoscience & Nanotechnology* 10, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press Sofia, 172-174 (2010).
4. **Rangelova N.**, Georgieva N., Nenкова S., Chernev G.; Entrapment of yeasts cells in sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials; *XVIII International Conference on Bioencapsulation*, October 1-2, 2010, Portugal; *Proceeding* 186-187.
5. **N. Rangelova**, L. Radev, S. Nenкова, I. M.M. Salvado, M.H.V. Fernandes, M. Herzog; Methylcellulose/SiO₂ hybrids: sol-gel preparation and characterization by XRD, FTIR and AFM; *Cent. Eur. J. Chem.* 9(1), 112-118 (2011).

Забелязани цитати

N. Rangelova, L. Radev, S. Nenкова, I. M.M. Salvado, M.H.V. Fernandes, M. Herzog; Methylcellulose/SiO₂ hybrids: sol-gel preparation and characterization by XRD, FTIR and AFM; *Cent. Eur. J. Chem.* 9(1), 112-118 (2011).

1. P. Aminayi; Imparting Super Hydro/Oleophobic Properties to Cotton Fabric by Means of Molecular and Nanoparticles Vapor Deposition Methods; A Thesis (Master of Sciences), Texas Tech University, p. 43, 2011.

СПИСЪК

на докладите, изнесени на наши и международни симпозиуми и конференции с участие на инж. Надежда Рангелова

1. **N. Rangelova**, L. Radev, S. Nenкова, B. Samuneva- Cellulose and pectin in silica based materials, *III Научна постерна сесия за студенти, докторанти, млади преподаватели и учени*, Май, 2006, София.
2. **N. Rangelova**, S. Nenкова, B. Samuneva, L. Yotova, N. Georgieva, I.M. M. Salvado- Fabrication, characterization and application of pectin/silica hybrid materials, *V^{ma} Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени*, Май, 2008, София.
3. **N. Rangelova**, S. Nenкова, B. Samuneva, N. Georgieva, L. Yotova, I. M. M. Salvado- Pectin/ Silica hybrid materials. 6th *International conference of the chemical societies of the South-East European countries and 16 National Symposium "Polymers 2008"*, September 10-14, 2008, Sofia.
4. **N. Rangelova**, S. Nenкова, B. Samuneva, N. Georgieva, L. Yotova, I. M. M. Salvado- Preparation of Silica- Methyl Cellulose Hybrids via Sol- Gel Route, *Fourth Balkan conference on glass science and technology, 16th Conference on glass and ceramic*, 27 September– 01 October, 2008, Varna.
5. N. Georgieva, **N. Rangelova**, S. Nenкова, L. Yotova, B. Samuneva- Heavy Metal Absorption of *Trichosporon cutaneum* R57 Cells Immobilized to Hybrid Matrices Containing Pectin and Methyl Cellulose, *21st International Symposium Bioprocess Systems – BioPS'08*, November 4-5, 2008, Sofia.
6. **N. Rangelova**, N. Georgieva, G. Chernev, S. Nenкова, I.M. Miranda Salvado, M. Herzog, Sol- Gel Derived Methyl cellulose/Silica Hybrids for Cell Immobilization, *VI^{ma} Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени*, Май, 2009, София.
7. **N. Rangelova**, S. Nenкова, N. Georgieva, G. Chernev, I.M. Miranda Salvado, M. Herzog , Synthesis, Characterization and Application of SiO₂- Methyl cellulose hybrid materials, *11th National Workshop Nanoscience and Nanotechnology*, October 1-3, 2009, Varna.
8. **N. Rangelova**, N. Georgieva, D. Peshev, L. Yotova, S. Nenкова- Immobilization of *Trichosporon cutaneum* R 57 cells onto methylcellulose/SiO₂ hybrids: kinetic of cadmium and copper biosorption, *1st National Conference with international participation on biomedical and bioprocess engineering*, December 3-4, 2009, Sofia.

9. **Rangelova N.**, Georgieva N., Nenkova S., Chernev G.; Entrapment of yeasts cells in sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials; *XVIII International Conference on Bioencapsulation*, October 1-2, 2010, Porto, Portugal.

10. **N. Rangelova**, N. Georgieva, M. Ivanova, S. Nenkova; Synthesis and characterization of SiO₂/cellulose derivatives nanomaterials for *Trichosporon cutaneum* R 57 immobilization; *7th National Conference on Chemistry; International Conference on Green Technology and Environmental Protection*, 26-29. 05. 2011, Sofia, Bulgaria.

11. **Nadezhda Rangelova**, Nelly Georgieva, Dimitar Peshev; Sol-gel based methyl cellulose/SiO₂ materials with potential application in nanomembrane production; *International Workshop «Implementation of Nanomembrane Technology in the Pharmaceutical Industry»* 9-10 September 2011 UCTM– Sofia, Bulgaria.

Награди и грамоти връчени на инж. Надежда Рангелова

1. National Center of Nanotechnology, recognition for excellent presentation in the poster session of 8th Workshop with international participation Nanoscience and nanotechnology; November 2006.
2. Грамота за участие в V Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ-София; Май 2008.
3. Recognition for excellent presentation in the poster session of 4th Balkan Conference on Glass Science and Technology, 16th Conference on Glass and Ceramics, Varna; September 2008.
4. Първа награда – грамота VII Научна постерна сесия за млади учени, ХТМУ-София; Май 2010.
5. Грамота за участие в „Преглед на софийското студентско инженерно творчество“, Младежко иновационно и информационно общество АБ, ТУ-София; Май 2010.