

**STUDY OF BIOPOLYMER MODIFIED WITH ARGININE  
FOR CO<sub>2</sub> ADSORPTION**

Krissada Sae-jae

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science  
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University  
in Academic Partnership with  
The University of Michigan, The University of Oklahoma,  
Case Western Reserve University, and Institut Français du Pétrole  
2012

*I 28373716*

**Thesis Title:** Study of Biopolymer Modified with Arginine for  
CO<sub>2</sub> Adsorption  
**By:** Krissada Sae-jae  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul

---

Accepted by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn  
University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of  
Science.

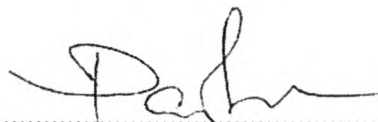


..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**



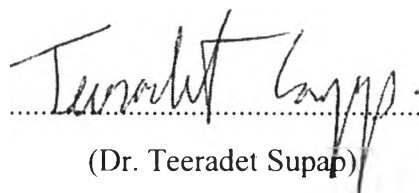
.....  
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)



.....  
(Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul)



.....  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)



.....  
(Dr. Teeradet Supap)

## ABSTRACT

5373004063: Petroleum Technology Program

Krissada Sae-jae: Study of Biopolymer Modified with Arginine for CO<sub>2</sub> Adsorption

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul 87 pp.

Keywords: Biopolymer/ Arginine/ CO<sub>2</sub> adsorption

Biopolymer was modified with arginine for carbon dioxide adsorption study. Biopolymer was reacted with arginine in 2-(N morpholino) ethanesulfonic acid sodium salt solution (MES solution) of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride (EDC.HCl) and N-hydroxysulfosuccinimide sodium salt (sulfo-NHS). The effects of the ratios of the coupling agents to biopolymer, ratios of arginine to biopolymer, and reaction time were studied. The degree of substitution was determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) and the functional groups of the biopolymer-arginine composite were detected by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The most suitable ratio of coupling agents to biopolymer was 1:1, which give the highest degree of substitution (%DS) as compared with the ratios of 2:1 and 3:1. The most suitable reaction time was 72 hours as compared with 24 hours and 48 hours. The effect of arginine ratio was to vary the ratio of arginine to biopolymer as 1:1, 2:1 and 3:1. The ratio of biopolymer to arginine at 1:1 give the most suitable %DS. The obtained material was used as an adsorbent for a CO<sub>2</sub> adsorption study.

## บทคัดย่อ

กฤษฎา แซ่เจ้ : การศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้ไบโอพอลิเมอร์ที่ปรับปรุงด้วยการเพิ่มอาร์จินิน (Study of Biopolymer Modified with Arginine for CO<sub>2</sub> Adsorption) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. จินตนา สายวรรณ และ ศาสตราจารย์ ดร. ไพฑูรย์ ตันติเวชวุฒิกุล 87 หน้า

ไบโอพอลิเมอร์ถูกปรับปรุงโดยการเพิ่มอาร์จินินเพื่อใช้สำหรับศึกษาการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยนำไบโอพอลิเมอร์มาทำปฏิกิริยากับอาร์จินิน ในสารละลาย 2-(เอ็น-มอร์โฟลิโน อีเทนนิซัลโฟนิค เอซิด โซเดียม เซาท์) โดยใช้สารช่วยทำปฏิกิริยา 1-เอทิล-3-(3-ไดเมททิลลามิโนโพรพิล) คาร์โบไดเอไมด์ ไฮโดรคลอไรด์ และ เอ็น-ไฮดรอกซีซัลโฟซลีนีไมด์ โซเดียม เซาท์ โดยศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างสารช่วยทำปฏิกิริยากับไบโอพอลิเมอร์, อัตราส่วนระหว่างอาร์จินินกับไบโอพอลิเมอร์, และเวลาในการทำปฏิกิริยา ระดับการเข้าไปแทนที่ของอาร์จินินในไบโอพอลิเมอร์สามารถวิเคราะห์ได้จากวิธีการวิเคราะห์ด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ ลิกวิด โครมาโตกราฟี (เอชพีแอลซี) และหมู่ฟังก์ชันของไบโอพอลิเมอร์-อาร์จินินที่จับกันสามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่อง ฟลูอริเมตริค สเปกโตรสโกปี (เอฟทีไออาร์) อัตราส่วนระหว่างสารช่วยทำปฏิกิริยากับไบโอพอลิเมอร์ที่เพิ่มสัดส่วนการเข้าแทนที่ของอาร์จินินสู่ไบโอพอลิเมอร์ได้มากที่สุดคือ อัตราส่วนของสารช่วยทำปฏิกิริยาต่อไบโอพอลิเมอร์ที่ 1 ต่อ 1 เมื่อเทียบกับอัตรา 2 ต่อ 1 และ 3 ต่อ 1 ตามลำดับ เวลาทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด คือ 72 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับ 24 ชั่วโมงและ 48 ชั่วโมง อัตราส่วนระหว่างอาร์จินินกับไบโอพอลิเมอร์ที่เพิ่มสัดส่วนการเข้าแทนที่ของอาร์จินินสู่ไบโอพอลิเมอร์ได้มากที่สุดคือ อัตราส่วนของอาร์จินินต่อไบโอพอลิเมอร์ที่ 1 ต่อ 1 เมื่อเทียบกับอัตรา 2 ต่อ 1 และ 3 ต่อ 1 ตามลำดับ ไบโอพอลิเมอร์-อาร์จินินที่สังเคราะห์ได้จะนำไปทดสอบในกระบวนการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals:

First and foremost, I sincerely appreciate Prof. Chintana Saiwan, my advisor, and Prof. Paitoon Tontiwachwuthikul, my co-advisor, for providing invaluable knowledge, creative comments, untouchable experience in classroom, and kind support throughout this research work.

I would like to thank Asst. Prof. Pomthong Malakul and Dr. Teeradet Supap for being my thesis committee. Their suggestions and comments are very beneficial for me and this work.

This thesis work is funded by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and the National Centre of Excellence on Petrochemicals, and Materials Technology, Thailand.

I greatly appreciate all PPC staffs and my friends who gave me support and encouragement.

Finally, I am deeply indebted to my parents; Sittichai and Wannee Sae-jae for their love, understanding, encouragement, and support for me at all time.

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	xi
<b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II LITERATURE REVIEW</b>	<b>2</b>
2.1 Review of Carbon Dioxide Emission	2
2.2 CO <sub>2</sub> Capture Technology	2
2.2.1 Pre-Combustion	2
2.2.2 Post-Combustion	3
2.2.3 Oxy-Combustion	3
2.3 Review of Possible CO <sub>2</sub> Separation Technology	6
2.3.1 Absorption	6
2.3.2 Adsorption	8
2.3.3 Membrane	16
2.3.3 Cryogenic	16
2.4 Biopolymer	18
2.5 Amino Acids	23
2.3.3 Arginine	29
2.6 Literatures	32

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>III EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Materials and Equipment	38
3.2 Experimental Procedures	38
3.2.1 Purification of Biopolymer	38
3.2.2 Determination of Degree of Deacetylation of Biopolymer	39
3.2.3 Modification of Purified Biopolymer with Arginine	40
3.2.4 Characterization of Biopolymer-Arginine	43
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	
4.1 Purification of Biopolymer and Characterization Purified Biopolymer	45
4.2 Synthesis of Modified Biopolymer–Arginine and Characterization	47
4.2.1 Effect of Coupling Agents to Purified Biopolymer	47
4.2.2 Effect of Reaction Time	52
4.2.3 Effect of Arginine to Purified Biopolymer	54
4.2.4 Results from Thermo Gravimetric Analysis	55
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	57
<b>REFERENCES</b>	58
<b>APPENDICES</b>	62
<b>Appendix A</b> Determination of Degree of Purification of Purified Biopolymer by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	62

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>Appendix B</b> Calculations of Degree of Deacetylation from Titration Method	65
<b>Appendix C</b> Calculation of Chemical used	67
<b>Appendix D</b> Calculation of Degree of Substitution of Biopolymer-Arginine from CHN Elemental Analysis Method	69
<b>Appendix E</b> Calculation of Degree of Substitution of Biopolymer-Arginine from HPLC Method	79
<b>CURRICULUM VITAE</b>	87



## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Advantages and Disadvantages of Different CO <sub>2</sub> Capture Approaches	4
2.2 Parameters of Physical Adsorption and Chemisorption	10
2.3 Factors Governing Choice of Regeneration Method	14
2.4 Summary of Current Status of CO <sub>2</sub> Separation Techniques	17
2.5 Principal Applications for Chitosan	19
2.6 General Recommendations for the Use of Chitin and Chitosan in Several Applications	21
2.7 Types of Amino Acids	24
2.8 Alternative Oxygen-Rich Solid Substrates Tested as Amine-Enriched Sorbents for the Capture of CO <sub>2</sub>	33
2.9 Computed Heats of CO <sub>2</sub> Absorption ( $\Delta H$ ) per Mole of CO <sub>2</sub> At 25 °C in 30 wt% MEA and 45 wt% MDEA Solutions	36
2.10 Computed Vs. Experimental Density at 25 °C in Various Amine Solutions and CO <sub>2</sub> Loading Levels	37
3.1 Effect of Coupling Agents on Biopolymer (PB)/Arginine (AR)/ Coupling Agents (CA) at Mole Ratio of 1:1:0, 1:1:1, 1:1:2 and 1:1:3, Respectively at Reaction Time 48 h	41
3.2 Effect of Reaction Time on Biopolymer (PB)/Arginine (AR)/ Coupling Agents (CA) of 1:1:1	42
3.3 Effect of Arginine on Biopolymer (PB)/Arginine (AR)/ Coupling Agents (CA) of 1:1:1, 1:2:1 and 1:3:1 with Reaction Time 72 h	43
4.1 Degree of Substitution of Arginine in Biopolymer-Arginine at Various Mole Ratio of Coupling Agents to Biopolymer and Reaction Time 48 h	52

<b>TABLE</b>	<b>PAGE</b>
4.2 Degree of Substitution of Arginine in Biopolymer-Arginine at Various Reaction Time while Biopolymer/Arginine/ Coupling Agents were Kept Constant at 1:1:1	53
4.3 Degree of Substitution of Biopolymer-Arginine at Various Mole Ratio of Arginine and Reaction Time 72 h	55
4.4 Thermal decomposition temperature of biopolymer, arginine, and biopolymer-arginine	56

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1	Block Diagram for Pre-Combustion System. 3
2.2	Block Diagram for Post-Combustion System. 3
2.3	Block Diagram for Oxy-Combustion System. 4
2.4	Proposed Reaction Sequence for The Capture of CO <sub>2</sub> by Liquid Amine-Based Systems. 7
2.5	Degradation MEA by CO <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> . 8
2.6	Concentration Profiles through an Idealized Biporous Adsorbent Particle Showing Some of the Possible Regimes. 11
2.7	The Two Basic Modes of Operation for an Adsorption Process: (A) Cyclic Batch System; (B) Continuous Counter Current System with Adsorbent Recirculation. 13
2.8	Technology Options for CO <sub>2</sub> Separation. 17
2.9	Structure of Chitosan. 18
2.10	Delocalization of Charge in Guanidinium Group of L-Arginine 30
3.1	Deacetylation Reaction of Biopolymer. 39
4.1	Comparison of Infrared Spectra of Original Biopolymer and Purified Biopolymer. 45
4.2	Titration Curve for Determining Degree of Deacetylation of Purified Biopolymer. 46
4.3	Reaction Between Biopolymer and Arginine to Form Biopolymer-Arginine using EDC.Hcl and Sulfo-NHS Coupling Agents in MES Buffer Solution. 47
4.4	Reaction Of EDC.Hcl and Sulfo-NHS to Change Carboxylic Group to Amide Group. 48
4.5	Infrared Spectra of Purified Biopolymer and Arginine. 48

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.6 Infrared Spectra of Biopolymer-Arginine with Coupling Agents and Biopolymer-Arginine with No Coupling Agents. a Ratio of Biopolymer/Arginine/Coupling Agents was 1:1:1.	49
4.7 Infrared Spectra of Purified Biopolymer-Coupling Agents Used at Ratio 1:1, 1:2 and 1:3, while Biopolymer/Arginine was Kept Constant at 1:1 at Reaction Time 48 h.	50
4.8 Standard Calibration Curve of Arginine.	51
4.9 HPLC Chromatogram of 4 (%Wt/V) Arginine Standard.	51
4.10 HPLC Chromatogram of the Product from the Mole Ratios of Biopolymer/Coupling Agents was Varied, 1:2 while Keeping Mole Ratio of Biopolymer to Arginine Constant at 1:1 at Reaction Time 48 h.	52
4.11 Infrared Spectra Compare Biopolymer-Arginine with Reaction Time 24 h, 48 h and 72 h, while Biopolymer/Arginine/Coupling Agents was Constant at 1:1:1.	53
4.12 Infrared Spectra of Purified Biopolymer-Arginine Used at Ratio 1:1, 1:2 and 1:3, while Biopolymer/Coupling Agents was Kept Constant at 1:1 at Reaction Time 72 h.	54
4.13 Thermograms of A) Biopolymer, B) Arginine and C) Biopolymer-Arginine with 76.29% Degree of Substitution, at from 25°C to-600 °C at a Constant Heating Rate of 10 °C/Min under a Nitrogen Atmosphere.	55