

**КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА ПИРОЛИЗ НА ХИТИН ОТ СКАРИДИ ОТ ЧЕРНО МОРЕ**

**Д. Т. Звездова, С. И. Стамболова, Н. М. Неделчев**

Университет "Проф. д-р Асен Златаров, бул. "Проф. Я. Якимов", №1, 8010 Бургас, България

**KINETIC STUDY OF THE PYROLYSIS OF CHITIN FROM BLACK SEA MARINE SHRIMP SHELLS**

**D. T. Zvezdova<sup>1</sup>, S. I. Stambolova<sup>2</sup> N. M. Nedelchev<sup>3</sup>**

*Prof. Assen Zlatarov University, Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria,*

*<sup>1</sup>Department of Organic Chemistry, <sup>2</sup>Central Research Laboratory, <sup>3</sup>Computer and Information Science*

**Abstract:** The TGA studies of a pyrolytic decomposition of chitin obtained from Black Sea Marine shrimps were carried out. The investigation was made at the temperature ranging from 20 to 850°C (293–1123 K) in the nitrogen atmosphere at four heating rates  $\beta = 5, 10, 15$  and  $20 \text{ K min}^{-1}$ . The model-free pseudo iso-conversional method has been employed to evaluate the activation energies as a function of the extent of degradation. The calculations of models were made for the scheme of four independent parallel  $n$ -th order reactions with temperature delay. Developed earlier combined integral and differential calculation method were used.

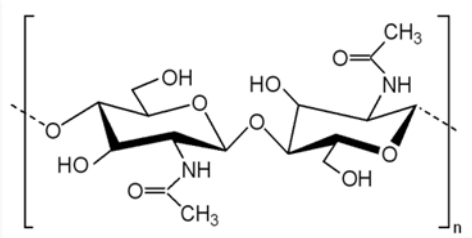
**Keywords:** Chitin from shrimp shells; Pyrolysis;  $n$ th order kinetics, Complex method, Decomposition to the single sub-models.

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Хитинът е вторият след целулозата по разпространение полизахарид [12]. Смята се, че годишно  $10^{11}$  тона от него се синтезират в природата [9]. Той се среща предимно в щитовидни люспи от безгръбначни и в клетъчните стени на бактерии [10]. Хитинът е структурно подобен на целулоза, обаче той е аминок-полизахарид с ацетамидна групи С- 2 позиции на мястото на хидроксилни групи (фиг. 1). Той е изграден като линейен биополимер с високо кристални митрофибри и се характеризира с по-висока степен на полимеризация от целулозата [15]. Хитинът се очаква да има широко приложение в много области на индустрията [9] и да бъде важен източник на биомаса. Като чист биополимер той се използва главно като ресурс на въглехидрати във фуражни добавки. В практически приложения по-добре познат е хитозанът, който е с различна степен на деацетилиране, докато хитинът е първоначален субстрат за неговото производство. Уникалните свойства на хитина и хитозана правят тези биополимери приложими в областта на медицината и текстилната промишленост [16].

**Фиг. 1.** Структурна схема на хитин

Пиролизът на полимер е химически процес на термично разграждане по случаен принцип по протежение на полимерната верига или в края на веригата и чрез рекомбинация на частите на веригата. Пиролизните процеси са необходими за газификация и изгаряне на естествени и синтетични макромолекули и е важна химична реакция. Термичната деструкция



на полимери е бил в център за изследванията по термичен анализ в продължение на много години [1-3,17]. От особен интерес е кинетиката на разграждане под инертна атмосфера. Кинетичният анализ може ефективно да помогне при изучаване механизмите на деградация, както и предсказване на термична

стабилност на полимерите. При изследване на пиролиз на природни и синтетични полимери широко са използвани термични аналитични методи като термогравиметрия (TG), диференциално-термичен анализ (DTA) и диференциално сканираща калориметрия (DSC).

В литературата съществува малко информация за кинетичните параметри на пиролиз на хитин. Познването на кинетиката на пиролизна деструкция на този биополимер може да бъде полезно в количествен анализ на явленията, които се случват по време на топлинна разлагане на биологични вещества, които могат да съдържат бактериална или гъбични клетки, например утайки от отпадъчни води. Досега пиролизното разлагане на хитин е проучен главно с оглед на анализ на продуктите от неговото разграждане и по тези базисни заключения са изградени предполагаемите структура и механизъм на трансформация [6,7].

*Stawski* и колектив [13] определят по метода на *Friedman* средната активираща енергия на хитин от морски ракообразни, като за хитин от раци те получават  $E=72\pm 1/\text{KJ mol}^{-1}$ . *Stolarek* и колектив [14] декомпозират процеса на пиролиз на хитин на четири процеса, като за всеки процес определят активиращите енергии и коефициентите на *Арениус*. В [4] е изследвана кинетиката на деградация на хитин, получен от черупки от раци на фирма „Sigma-Aldrich“. Изследването е проведено при приемане, че деградацията се състои от два подпроцеса, като се приема, че кинетичните модели на процесите са от тип  $F_n$ , за които са определени степенните показатели на моделите. В [5] е проведено сравнително изследване на термична деструкция между хитин и хитозан, като са обсъдени процесите и междинните продукти на деструкция. *Wanjun* и колектив [18] изследват процеса на пиролиз на хитин и хитозан в азотна атмосфера и използване на метода DAEM. При тези условия активиращата енергия на хитин се изменя много по-малко отколкото на хитозан по отношение на степента на конверсия. *Wanjun* приема, че тъй като енергията на връзка на C-O-C е по-малка в сравнение с тази на C-C, то разлагането на хитин започва от разделянето на C-O-C връзка при слаба точка

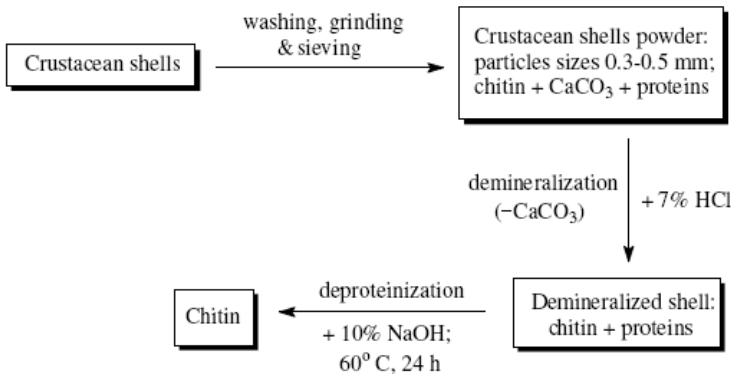
***Целта на това изследване е оценка на кинетични модели на пиролиз на хитин и определяне на кинетичните параметри на този процес посредством термогравиметричен анализ. Определени са кинетичните параметри като активираща енергия и пред експоненциалния фактор на разграждане. Накрая се предлага параметриране на кинетични модели, описващи процеса на моделите на пиролизните процеси.***

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Хитинът, използван за термична деструкция е получен от черупки от скариди от Черно море. Схемата за пречистване и изолиране на хитин е дадена на схема 1 [19]

Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 293-1073 K при скорости на нагриване  $\beta= 5, 10, 15$  и  $20 \text{ deg min}^{-1}$ . Масите на пробите са около 1.5 mg. Продухването се осъществява с азот със скорост  $20 \text{ ml min}^{-1}$ .

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ



Scheme 1. Isolation of chitin from marine sources

върхове при температури 347.3,  $\approx 370$ , 392.3 и 425.2°C ни дават основание да декомпозираме пиролизния процес в четири подпроцеса.

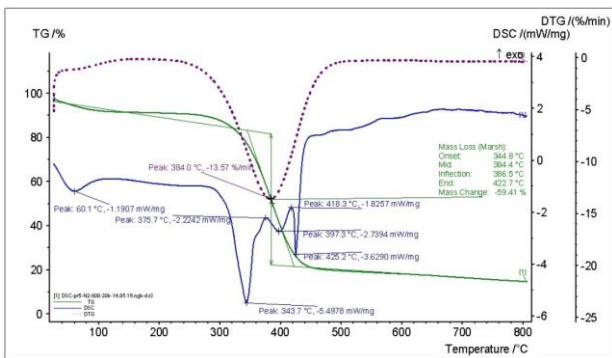


Fig. 2. TG, DTG and DSC curves of pyrolysis of chitin obtained at  $\beta=20 \text{ deg min}^{-1}$

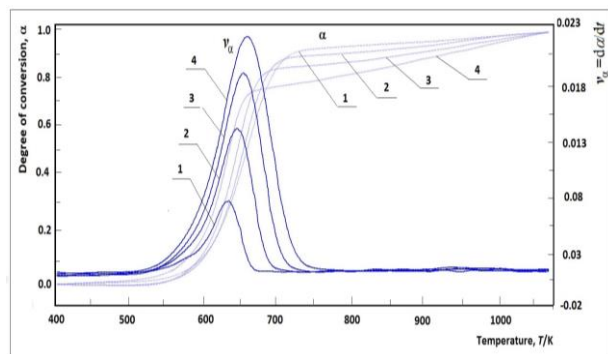
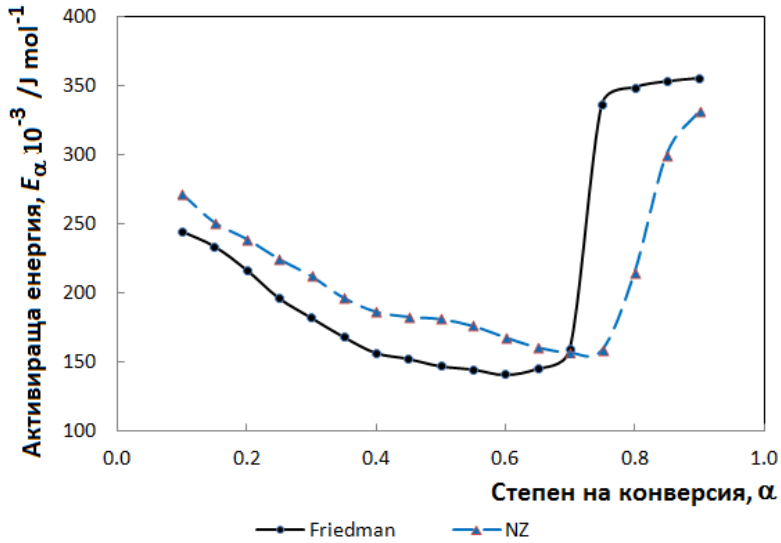


Fig.3. Degree of conversion  $\alpha$  and reaction rate  $v_{\alpha}$  at four heating rates: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20  $\text{deg min}^{-1}$

Зависимостите на степента на конверсия  $\alpha$  и скоростта на конверсия  $v_{\alpha}$  от температурата за четирите скорости на нагриване са показани на Фиг.3. Равномерното изместване на линиите на зависимостите между степента на конверсия  $\alpha$  и температурата  $T$ , както и между скоростта на конверсия  $v_{\alpha}$  и  $T$  е сигурен признак за коректността на данните, както и увереността, че моделът на пиролизните реакции са независима на програмата за нагриване. Както се вижда от фигурата,  $v_{\alpha} > 0$  през целия пиролизен процес, поради което изследването на кинетичния процес продължава до 1073 K. Тук са представени изследванията след етапа на изпарение на водата, който не представлява интерес за настоящото изследване.

Получени са стойностите за активиращата енергия използване на псевдо-изоконверсионни диференциален (Friedman) и нов интегрален (NZ) подходи в различни псевдоточки от обхвата  $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ . Резултатите са представени на Фиг. 4. Между линиите, отразяващи измененията на активиращата енергия, получени по двата подхода, са оформени



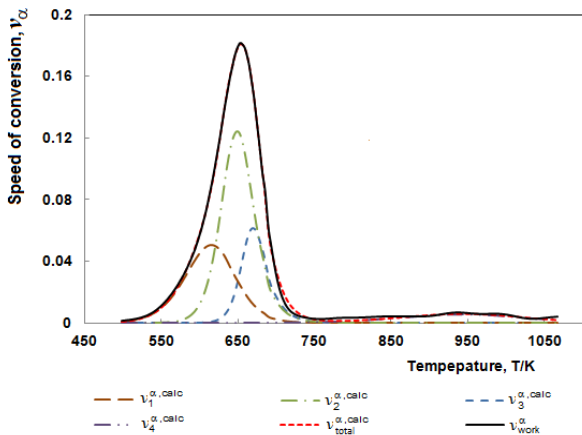
четири полета. Това също е основание сложния процес на пиролиз на хитин да бъде декомпозиран на четири подпроцеса.

**Фиг.4.** Зависимости на линиите на активиращата енергия  $E$  от степента на конверсия  $\alpha$  на хитин, получени чрез псевдо-изоконверсионните методи *Friedman* и *NZ*.

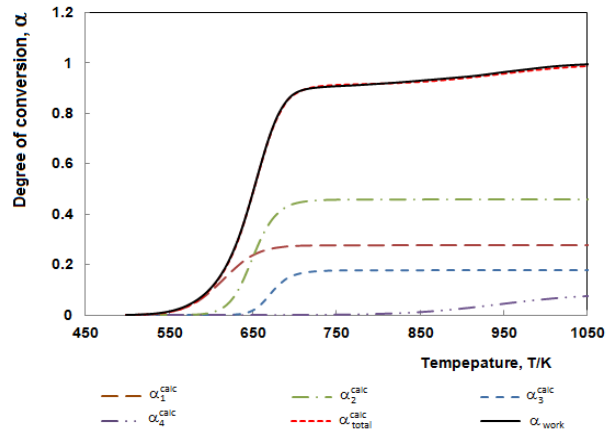
**Таблица 1.** Резултати от идентификация по комплексен метод при пиролиз на хитин от скариди от Черно море

Sp №	Кинетичен модел	Степенен показател, $n$	Актив. Енергия, $E \times 10^{-5} / \text{J min}^{-1}$	Коеф. на Арениус, $A / \text{min}^{-1}$	Тегл. коефициент, $w$
1	$F_{1.5}(\alpha)$	1.5	1.156 (1.455)	$1.749 \times 10^9$ ( $9.328 \times 10^{11}$ )	0.279 (0.222)
2	$F_2(\alpha)$	2.0	2.381 (2.448)	$1.467 \times 10^{19}$ ( $5.031 \times 10^{19}$ )	0.458 (0.534)
3	$F_{2.5}(\alpha)$	2.5	3.706 (3.973)	$1.776 \times 10^{29}$ ( $1.971 \times 10^{31}$ )	0.179 (0.173)
4	$F_{1.5}(\alpha)$	1.5	1.042 (1.039)	$5.776 \times 10^4$ ( $4.567 \times 10^5$ )	0.084 (0.071)
$\sigma_r^{y\alpha} = 7.317 \times 10^{-3}$ ( $1.086 \times 10^{-2}$ ), $\sigma_r^\alpha = 2.835 \times 10^{-3}$ ( $4.022 \times 10^{-3}$ )					

<sup>1</sup> За сравнение, в скоби са дадени резултатите, получени за същите модели чрез метода на KAS [8]



**Фиг. 5.** Линиите на изчислените подпроцеси  $v_k^{\alpha, \text{calc}} - T$  ( $k=1 \div 5$ ), обединената изчислена  $v_{\text{total}}^{\alpha, \text{calc}} - T$  и експерименталната  $v_{\text{work}}^{\alpha} - T$  линии за  $Sp=4$  и  $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$



**Фиг. 6.** Линиите на изчислените подпроцеси  $\alpha_k^{\text{calc}} - T$  ( $k=1 \div 5$ ), обединената изчислена  $\alpha_{\text{total}}^{\text{calc}} - T$  и експерименталната  $\alpha_{\text{work}} - T$  линии за  $Sp=4$  и  $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$

Декомпозиционната идентификация е проведена по комплексен метод, който е обединен интегрален и диференциален метод и минимизира стандартните отклонения от експерименталните (работни) данни както на  $\alpha$ , така и на  $v^{\alpha}$ . Резултатът от идентификацията са определянето на кинетичните модели на четирите подпроцеса, активиращите им енергии, предекспоненциалните коефициенти, и тегловните коефициенти. Подходът към решаването на идентификацията е нелинейна регресия. Резултатите от идентификацията са дадени в таблица 1

## ИЗВОДИ

1. Направен е преглед на изследванията по неизотермична термогравиметрична деструкция при пиролиз на хитин.
2. Проведена е идентификация и параметриране на хитин от скариди от Черно море чрез прилагане на комплексен метод и нелинейна регресия за декомпозиция на комплексни степени на термогравиметрична деструкция.
3. Доказано е, че деструкцията на хитин най-точно се описва чрез четири препокрити подпроцеса. Направено е сравнение с резултатите от декомпозицията, получени чрез използване на директен интегрален метод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chattopadhyay S, Madras G. Polym Degrad Stab 2002;**78**: 519e24.
2. de Britto D, Campana-Filho SP. Polym Degrad Stab 2004;**84**:343e61.
3. Gao Z, Kaneko T, Amasaki I, Nakada M. Polym Degrad Stab 2003; **80**:269e74.
4. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, **111** (1), p.763-771
5. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev. Oxidation Communications, 2012, **35**, (3), p.611-618.
6. Marbot R., J. Appl. Pyrolysis 1997, **39**, 97.
7. Moldoveanu S.C., Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, **20**, Elsevier, Amsterdam, 1998.

8. Kissinger H.E., *Anal.Chem.*, 1957, **29**, p.1702-1706.
9. Kurita K., *Prog. Polym. Sci.* 2001, **26**, 1921.
10. Ravi Kumar M.N.V., *Reactive Func. Polym.* 2000, **46**, 1.
11. Saint-Jimenez C., *Naturwissenschaften* 1994, **81**,451.
12. Schlegel H.G., *Allgemeine Mikrobiologie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.
13. Stawski, D., S. Rabiej, L. Herczynska, Z. Draczynski. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **93** (2), p. 489–494.
14. Stolarek, P., S. Ledakowicz, *Thermochim. Acta*, 2005, **433**, p.200–208.
15. Struszczyk H., *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, vol. VI, Monograph of the Polish Chitin Society, 2000, p. 79.
16. Van Luyen D., V. Rossbach, *Techn. Textilien*, März, **1992**, 35.
17. Vrandecic N.S, Klaric I, Kovacic T. *Polym Degrad Stab* 2004;84: 23e40.
18. Wanjun, T., W. Cunxin, C. Donghua. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, **87**, p.389-394.
19. Zvezdova D.. *Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria, Bourgas*, 2012, XLI (1), 35-41.