

НЕИЗОТЕРМИЧЕН КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА ПИРОЛИЗ НА ХИТОЗАН

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 CHITOSAN

D. T. Zvezdova¹, S. I. Stambolova², N. M. Nedelchev³

Prof. Assen Zlatarov University, Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgasb, Bulgaria

¹Department of Preclinical and Clinical Subjects, ²Central Research Laboratory, ³Computer and Information Science

Abstract

The TGA studies of a pyrolytic decomposition of chitosan from Sigma-Aldrich Inc. were carried out. The investigation was made at the temperature range $20 \div 1000^\circ\text{C}$ ($293 \div 1273$ K) in the nitrogen atmosphere at five heating rates β : 6, 9, 12, 15 and 18 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. Then the calculations of models were made for the scheme of five independent parallel n -th order reactions with temperature delay. Developed earlier combined integral and differential calculation method were used.

Keywords: Chitosan; Pyrolysis; n -th order kinetics, FTIR-spectra, Complex identification method, Decomposition to sub-processes.

ВЪВЕДЕНИЕ

Пиролиз е термохимичен процес на разграждане на органична материя при повишена температура в отсъствие на кислород. Той е необратим процес и включва едновременно промяна на физичните свойства и химичния състав. Пиролизата е вид термолиз и най-често се наблюдава в органични материали, изложени на високи температури. Като цяло в резултат на пиролизата на органични вещества се произвеждат газ, течни продукти и остава твърд остатък, богат на въглерод (char).

Хитозанът е линеен полизахарид, макромолекулата на който се състои от β -(1-4) свързани D-глюкозаминни и N-ацетил-D-глюкозаминни звена, получени при деацетилиране на хитин.

Основният източник за получаване на хитозан е хитин, който е в неограничено количество в природата. с годишна биопродукция от 10^{10} – 10^{12} t [15]. Хитозанът намира приложение в областта на биотехнологиите, биомедицината, хранително-вкусовата промишленост, козметика и др. Той е перспективен за създаване на биосензори, в тъканното инженерство, пречистване на отпадъчни води и др. Поради това, познването на термичната му стабилност и пиролизата му може да помогне за по-доброто разбиране и планиране при промишлената му преработка.

На термичното разлагане на хитозан са посветени редица публикации. *Zawadzki* и колектив [6, 13] провеждат термичен анализ в среда на азот и кислород. Те доказват, че в азотна среда хитозанът е стабилен до 230°C , а в кислородна среда тази граница е по-ниска. Основната декомпозиция протича в температурния интервал 220 – 660°C с два основни пика при 282 и $\approx 430^\circ\text{C}$.

López и колектив [8] доказват, че разграждането на хитозана не следва един механизъм, тъй като както активиращата енергия, така и преекспоненциалният фактор не се променят по време на пиролизния процес.

Arora и колектив [5] провеждат сравнителен анализ на термичната деструкция на трите най-разпространени биополимера - хитин, хитозани целулоза – чрез анализ по различни изоконверсионни методи. Те доказват, че термичната стабилност е в последователност:

целулоза >хитин >хитозан.

Wanjun и колектив [12] изследват кинетиката на термична деструкция на хитин и хитозан по метода на *Friedman*, като получават активираща енергия от 150 до 300 kJ mol⁻¹. Те считат, че термичната деструкция не може да се опише с единичен модел и предлагат това да се извършва чрез подхода DAEM (DistributedActivation Energy Model).

Hong и колектив [9] корелират зависимостите между началото на процеса на деструкция и пиковата температура от скоростта на нагряване. Те определят и активиращата енергия на процеса.

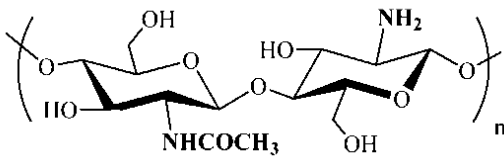
Nam и колектив [10] провеждат термичен анализ на хитозан със степен на деацетилиране - 85%. Те декомпонират процеса в два пика, за които получават активиращата енергия и изменение на енталпията.

Zeng, Qin и *Wang* [14] предлагат химически механизъм на пиролиз на хитозан, състоящ се от един основен и няколко вторични подпроцеса.

Химичната структура при изследване за биомаса от хитозанови субстрати е изобразена на Фиг. 1. Сравнителните изследвания между мономерите способстват да се разбере химичните структуроопределящи термични свойства на хитозана.

Фиг. 1. Химичната структура на хитозан

Целта на настоящата разработка е кинетична декомпозиция на процесите при термична деструкция хитозан в азотна среда. Основният процес на деструкция ще бъде декомпозиран до подходящ брой и тип на подпроцеси, описвани с кинетични модели.



ЕКСПЕРИМЕНТ

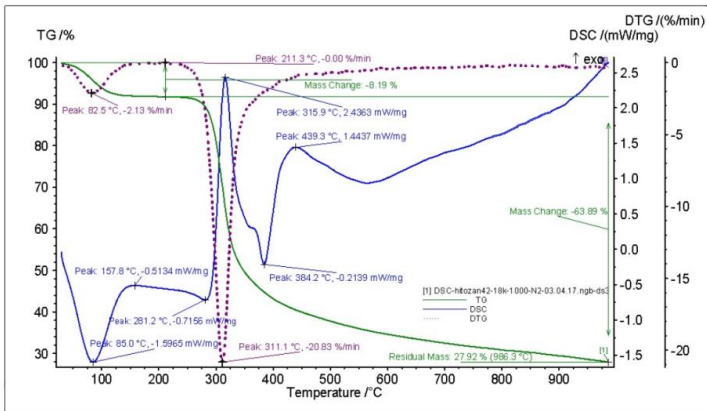
Използван е хитозан от скариди на фирма „Sigma-Aldrich” със степен на деацетилиране над 75%. Преди да се използва, хитозанът се стрива в хапан и се суши във въздушна среда при 60° С в продължение на 4 часа.

Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 20-1000°С при пет зададени скорости на нагряване $\beta = 6.0, 9.0, 12.0, 15.0$ и $18.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 3 mg. Продухването се осъществява с азот със скорост 20 ml min^{-1} .

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

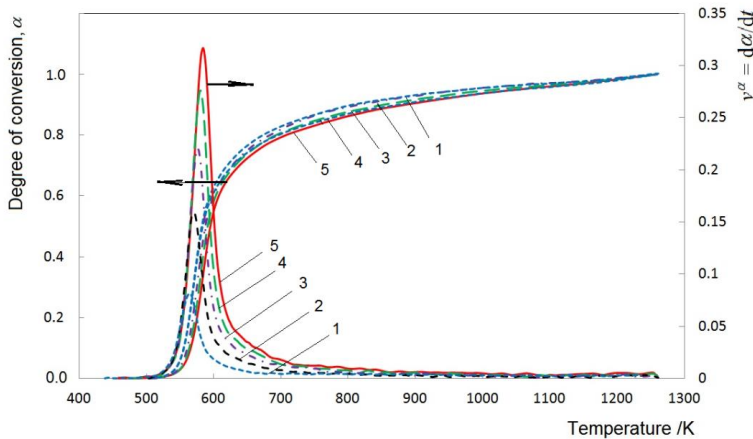
Резултати от неизотермичен пиролиз на проба от хитозан за $\beta = 18 \text{ deg min}^{-1}$ са показани на Фиг. 2. Термогравиметричният (TG) анализ показва, че процесът се състои от два основни етапа на загуба на маса. Първият етап е ендотермичен и протича в температурния интервал 64–115°С, със загуба на маса от 8.19%, състояща се основно от вода, физически адсорбирана на повърхността на материала. Във вторият – основен – етап протичат процесите на деструкция на хитозан със загуба на маса от 63.89% и практически приключва при около 900°С.

Фиг.2. Неизотермичен пиролиз на проба от хитозан от фирма “Sigma-Aldrich” 18 deg min⁻¹



Във втория етап протичат основно екзотермични процеси. На DSC-кривата се наблюдават четири основни пика при температури, съответно 328°C (ендотермичен), 315,9, 439,3 и 562°C в екзотермичната област и една инфлексна точка при около 365°C. Това ни дава основание да предположим, че в тази зона протича деструкция в 5 подпроцеса [14].

Фиг.3. Степен на конверсия α и скоростта v_α от температурата при пет скорости на нагряване: 1 - 6; 2 - 9; 3 - 12; 4 - 15; 5-18 deg min⁻¹



Ходографите на линиите $\alpha-T$ и $v_\alpha-T$ ($v_\alpha \equiv d\alpha/d\tau$) след филтруване на TG-данните са показани на фиг.3. На фигурата не е показан етапа на изпарение на адсорбираната вода, тъй като той не е предмет на настоящото изследване. Равномерното изместване на линиите на зависимостите между степента на конверсия α и температурата T , както и между скоростта на конверсия v_α и T е сигурен признак за коректността на данните. Характерът на

линиите предполага, че комплексният процес се състои от два или повече подпроцеса.

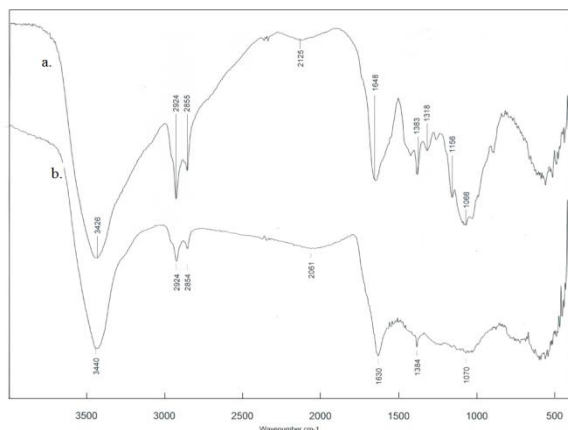
Охарактеризирането на хитозан при пиролиз е проведен и чрез FTIR-спектри (Фиг.4). В интервала 4000-400 cm⁻¹ се регистрират различни абсорбционни ивици на проба от скариди (CH-Ss) от фирмата “Sigma-Aldrich”. Ивиците, локализиращи в интервала 3426-2855 cm⁻¹ са свързани с валентните трептения за асоциирани $\nu(N-H)$ и $\nu(NH_2)$ в първични амини и вторични амиди. Ивицата при 3426 cm⁻¹ може да бъде отнесена към $\nu(N-H)$, $\nu(O-H)$ и $\nu(NH_2)$. Присъствието на метиленови групи в CH₂OH и метиновни групи в пиранозния пръстен беше потвърдено чрез съответните трептения на тези групи в интервала 2924-2855 cm⁻¹ (Фиг. 4a). Ивицата при 1597 cm⁻¹ е по-слабо изразена от тази при 1648 cm⁻¹, което е указание за съответна степен на деацетилиране и нарастване на относителното съдържание на NH₂-групи в полимерната верига.

Дублетът за Амид I ивицата е свързан с идентифициране на междумолекулните водородни връзки от вида C=O...HN, а също така и с вътрешномолекулните връзки C=O...HOCH₂, което потвърждава по-високата степен на морфологично подреждане. Втората ивица, известна като Амид II ивица, не се регистрира в инфрачервения спектър на хитозана.

Както е показано на фиг. 4a, ивиците при 1066 и 1156 cm⁻¹ представят валентните трептения съответно за C-O-C, C-OH, и C-C в пиранозния пръстен.

Абсорбционните ивици в интервала 1420-700 cm^{-1} потвърждават присъствието на CH_3 , CH_2 и CH групи, както и на първични и вторични OH групи, свързани с пиранозния пръстен и с кислородните атоми от етерните. Дублетната ивица при 1156 cm^{-1} и ивицата при 1066 cm^{-1} предоставят потвърждение на валентните симетрични и асиметрични трептения на гликозидната връзка C-O-C между двата пиранозни пръстена.

Фиг. 4. FTIR-спектри на хитозан на фирма Sigma-Aldrich (a) и пиролизиран при температура 320°C



В резултат на провеждане на пиролиз на хитозан започва постепенна дефрагментация и деструкция на пробата. На фиг.4b е показан спектър на частично пиролизиран продукт, при който се наблюдават запазени ивици в интервала 3440-2854 cm^{-1} , свързани с валентните трептения за асоциирани $\nu(\text{N-H})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ в първични амини и вторични амиди. От ивицата при 1630 cm^{-1} се установява значителна степен на деструкция на карбонилната част в ацетамидната група. Този факт се затвърждава и с много ниската степен на деформационните трептения на метиленовата група при 1384 cm^{-1} . Освен това с липсата на ивици в

интервала 1160 -1060 cm^{-1} е доказано осъществяването на пълно разкъсване на гликозидните връзки между пиранозните прътени. По този начин цялата полимерна верига е дефрагментирана.

КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ

Декомпозиционната идентификация е проведена по комплексен метод, който е обединен интегрален и диференциален метод и минимизира стандартните отклонения от експерименталните (работни) данни както на α , така и на ν^α . 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 табл. 1 и фиг.5 и 6.

Таблица 1. Резултати от идентификация по комплексен метод при пиролиз на хитозан

Sp №	Кинетичен модел	Степенен показател, n	Акт. енергия, $E \times 10^{-5} / \text{J min}^{-1}$	Коеф. на Арениус, A / min^{-1}	Тегл. коефициент, w
1	$F_1(\alpha)$	1.0	2.506 (2.908)	5.925×10^{22} (5.39×10^{18})	0.282 (0.293)
2	$F_1(\alpha)$	1.0	1.909 (2.567)	1.020×10^{17} (2.24×10^{23})	0.273 (0.258)
3	$F_4(\alpha)$	4.0	2.259 (2.487)	5.408×10^{29} (7.24×10^{21})	0.266 (0.267)
4	$F_{2.5}(\alpha)$	2.5	0.817 (0.680)	7.323×10^4 (6.636×10^4)	0.145 (0.152)
5	$F_2(\alpha)$	2.0	3.264 (4.067)	2.349×10^{14} (1.21×10^{18})	0.034 (0.030)

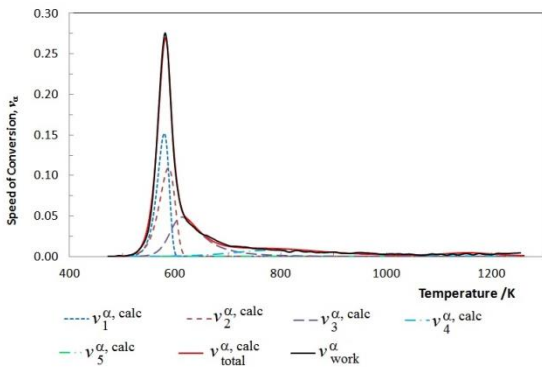
$\sigma_r^{\nu\alpha} = 5.943 \times 10^{-3}$ (6.31×10^{-2}), $\sigma_r^\alpha = 7.781 \times 10^{-3}$ (1.377×10^{-2})

¹ За сравнение, в скоби са дадени резултатите, получени за същите модели чрез метода на KAS [7]

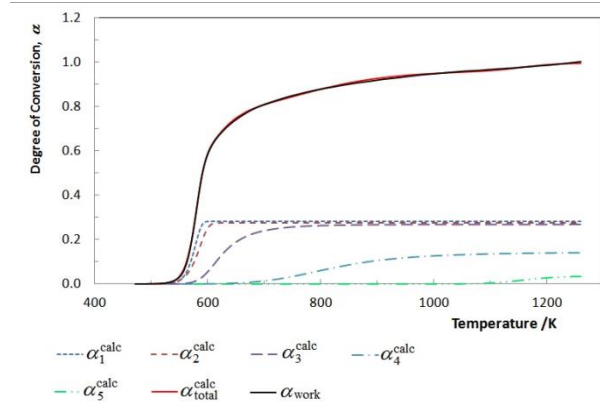
От данните в таблицата и посочените фигури се вижда, че процеси № 1÷3 имат приблизително еднакви тегловни коефициенти в обобщения кинетичен процес.

съединения [14]

Процесите №1 и № 2 се описват с кинетичен модел $F_1(\alpha)=(1-\alpha)$, който е характерен за деструкционните процеси на твърди субстанции. Двата процеса започват почти едновременно като протичат в температурния интервал 540-590 K, с пикова скорост съответно при 579 и 587 K. Те реализират около 55% от целия процес (Фиг. 5 и 6). В тези процеси полизахаридните макромолекули на хитозана се разкъсват до по-малки структури (Схема 1).



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



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

Процес № 3 се описва с модел $F_4(\alpha)=(1-\alpha)^4$. Провеждани са кинетични разчети и декомпозиция до 6 и 7 подпроцеса и този модел отново се идентифицира, въпреки че модели от 4-та степен рядко се срещат. Процесът започва по-късно (570 K) от първите два процеса и завършва при 730 K и максимална скорост при 612 K. В него се формират amidни летливи съединения.

Четвъртият подпроцес започва при около 680 K и завършва при около 1050 K. В него се формират останалите летливи съединения [14] (Фиг. 6). Петия процес започва при 1100 K и преобладава до получаване на твърд остатък, богат на въглерод (char).

ИЗВОДИ

1. Направен е преглед на изследванията по пиролиз на хитозан.
2. Проведена е идентификация и параметриране на хитозан от скарди фирма „Sigma Aldrich” чрез прилагане FTIR-спектрален анализ и комплексен метод за декомпозиция на комплексни степени на деструкция. Доказана е ефективността на метода.
3. Доказано е, че деструкцията на хитозан най-точно се описва чрез пет припокрити подпроцеса, изразени чрез $F_n(\alpha)$ кинетични модели. Направено е сравнение с резултатите от декомпозицията, получени чрез използване KAS метод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неделчев, Н. М., Годишник на секция “Информатика”, Съюз на учените в България, 2013, **6** p.134-149.
2. Неделчев, Н. М., Д. Т. Звездова, Int Sci on-line J “Science & Technologies”, 2013, **14** p. 66-74.
3. Неделчев, Н. М., Д. Т. Звездова, Int Sci on-line J “Science & Technologies”, 2014,**IV**; 4 p 129-134.
4. Звездова, Д. Т., Н. М. Неделчев, Int Sci on-line J “Science & Technologies”, 2013, **I**; 4 p 139-145.
5. Arora, S., S. Lal, S., Kuma, M. Kumar, M. Kumar, Scholars Research Library, 2011, **3**, 3, p.188-201
6. Kaczmarek H, J. Zawadzki, Carbohydrate Research, 2010, **345**, p. 941–947.
7. Kissinger H.E., Anal.Chem., 1957, **29**, p.1702-1706.
8. López,F., A. Mercê. F. Alguacil, A. López-Delgado, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, **91**, (Published Online).
9. Hong, P.Z, S. D. Li,2 Ch. Y. Ou, C.P. Li, L. Yang, C.H. Zhang, Journal of Applied Polymer Science, 2007 **105**, 547–551.
10. Nam, Y. S W. H. Park, D. Ihm, S, M. Hudson, Carbohydrate Polymers 2010, **80** p. 291–295
11. Stolarek, P., S. Ledakowicz, Thermochimica Acta, 2005, **433**, p. 200–208.
12. Wanjun T., W. Cunxin, C. Donghua, Polymer Degradation and Stability, 2005, **87**, p. 389-394.
13. Zawadzki, J., H. Kaczmarek, Carbohydrate Polymers, 2010, **80**, p. 394–400
14. Zeng, L., C. Qin, L. Wang, W. Li, Carbohydrate Polymers, 2011, **83** p. 1553–1557.
15. Zvezdova, D., Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas, 2012, **41**, 1, p.31-41.