

НЕИЗОТЕРМИЧЕН КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА ТЕРМИЧНОТО РАЗПАДАНЕ НА ХИТОЗАН ЧРЕЗ ДИРЕКТЕН ДИФЕРЕНЦИАЛЕН МЕТОД ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ СЛОЖНИ ТВЪРДОФАЗНИ ПРОЦЕСИ

Д. Т. Звездова, Н. М. Неделчев

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

NON-ISOTHERMAL KINETIC ANALYSIS OF THERMAL DECOMPOSITION OF CHITOSAN BY MEANS OF DIRECT DIFFERENTIAL METHOD FOR STUDY OF SOLID STATE COMPLEX PROCESSES

D. T. Zvezdova¹, N. M. Nedelchev²

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

¹Department of Organic Chemistry ²Computer and Information Science

ABSTRACT

A decomposition thermal analysis of crab shells chitosan commercially obtained from SIGMA-ALDRICH was carried out. The destruction processes of a complex solid-phase were researched. The method of non-isothermic thermogravimetry was applied for this purpose. The data obtained on the basis of this direct differential method for analysis of the destruction kinetics of complex solid-phase show that most relevant results are obtained by separating the complex process into three sub-processes. The advantage of the direct differential thermogravimetry method compared to the direct integral method was shown

Keywords: Non-isothermal Kinetic study, Chitosan, Complex processes, Differential method, Splitting of stage

ВЪВЕДЕНИЕ

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

Основният източник за получаване на хитозан е хитин, който е в неограничено количество в природата. с годишна продукция от 10^{10} – 10^{12} t [12]. Хитозанът намира приложение в областта на биотехнологиите, биомедицината, хранително-вкусовата промишленост, козметика и др. Хитозатът е перспективен за създаване на биосензори, тъканно инженерство, пречистване на отпадъчни води, и др. Поради това познаването на термичната му стабилност и пиролиза може да помогне за по-доброто разбиране и планиране при промишлената му преработка [5].

На термичното разлагане на хитозан са посветени редица публикации. *Zawadzki* и колектив [11] 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 220-360°C с два основни пика при 282 и \approx 430°C.

Arora и колектив [3] е провеждат сравнителен анализ на термичната деструкция на трите най-разпространени биополимера - хитин, хитозан, целулоза – чрез анализ по различни изоконверсионни методи. Те доказват, че термичната им стабилност е в последователност: целулоза > хитин > хитозан.

Wanjun и колектив [10] 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 единична реакция и предлагат това да се извърши чрез подхода DAEM (Distributed Activation Energy Model). При тези условия

активиращата енергия на хитин се изменя много по-малко отколкото на хитозан по отношение на степента на конверсия.

В [6] е изследвано неизотермичното разпадане на хитозан като две независими степени на разпадане с F_n механизми). За първата степен е получен $n=3.0$, а за втората – 1.0. В [7] е проведено сравнително изследване на термична деструкция между хитин и хитозан, като са обсъдени процесите и междинните продукти на деструкция.

В [8] е проведен TG и DSC- анализ на хитозан и получават DSC-крива с четири екстремума – първият е при изпарението на адсорбираната вода, а останалите са вследствие на деградацията му.

Qin и колектив [12] предлагат химически механизъм на пиролиз на хитозан, състоящ се от един основен и няколко вторични подпроцеса.

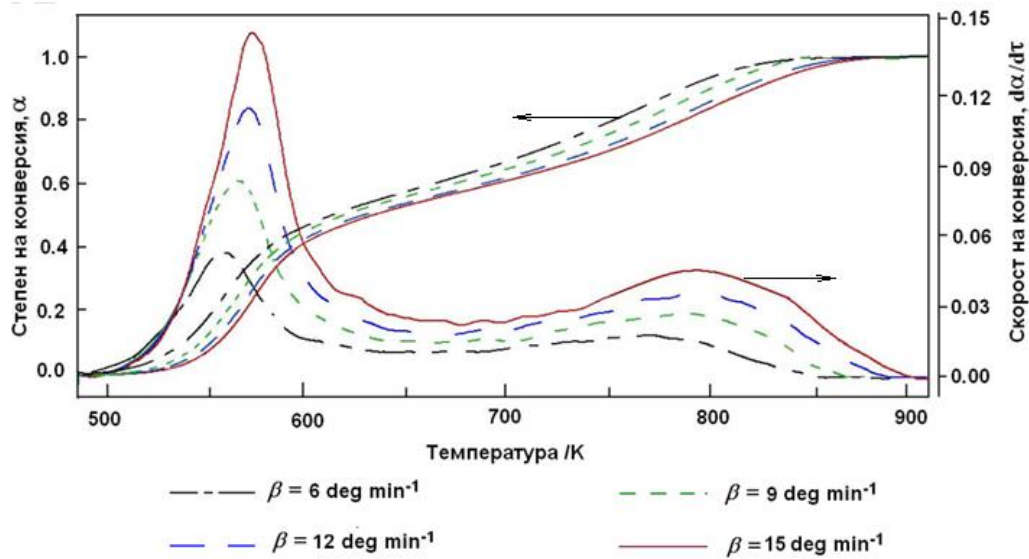
Целта на настоящата разработка е прилагане на разработения директен диференциален метод за пълна кинетична декомпозиция на процесите [2] на деструкция хитозан, получен от скариди на фирма „Sigma-Aldrich“. Основният процес на деструкция ще бъде декомпозиран до подпроцеси, описвани с диференциални кинетични модели. Подпроцесите, включени в комплексната степен на деструкция ще се разглеждат като паралелно протичащи с различни измествания (закъснения), дължащи се на параметрите на кинетичните уравнения.

ЕКСПЕРИМЕНТ

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

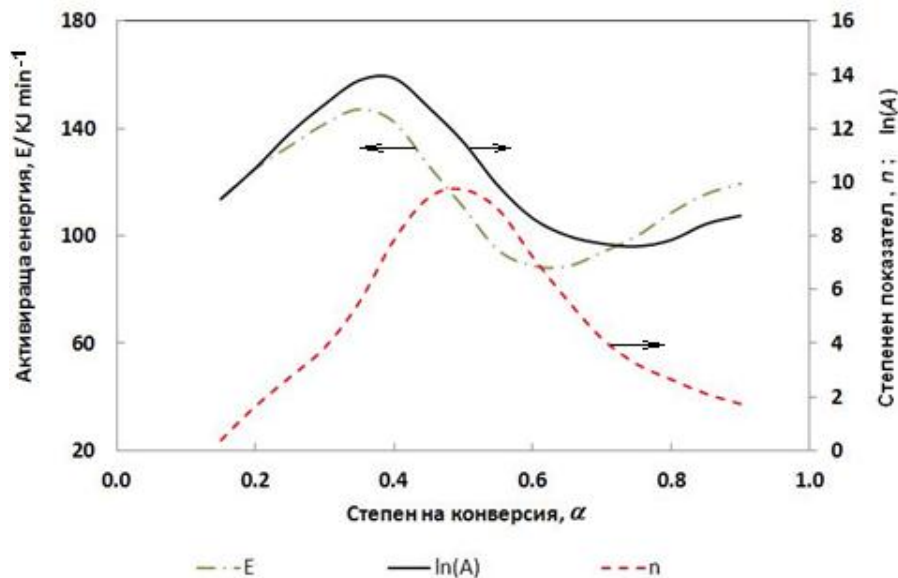
Термогравиметричните експериментите са проведени на апарат за комплексен термичен анализ STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH – Germany). Получени са експериментални данни за температурния интервал 20-800°C при четири скорости на нагряване $\beta= 6.0, 9.0, 12.0$ и $15.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 2.5 mg. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 20 ml min^{-1} .

Получени са по 7700-8000 точки за всеки експеримент. Всяка точка съдържа данни за времето τ , TG, DTG и DSC- данни и др. Експерименталните данни са филтрирани с двупосочен филтър [1]. Ходографите на линиите $\alpha-T$ и $v_\alpha-T$ ($v_\alpha \equiv d\alpha/d\tau$) след филтруване на данните са показани на фиг.1. На фигурата не е показан етапът на изпарение на адсорбираната вода, тъй като 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 температурата T е сигурен признак за коректността на данните. Характерът на линиите предполага, че комплексния процес се състои от два или повече подпроцеси. Аналогични заключения могат да се направят и от характера на DTG и DSC кривите като функции от температурата.



Фиг.1. Зависимости на степента на конверсия и скоростта на конверсия от температурата при термична деструкция на хитозан от скариди при четири скорости на нагриване: 1 - 6; 2 - 9; 3 -12; 4 - 15 deg min⁻¹

С експерименталните TG-данни е проведен псевдо-изоконверсиален анализ [14] за комплексната степен на деструкция в обхвата $0.1 < \alpha < 0.9$, с използване на $F_n(\alpha)$ модели и уравнението на KAS [8]. Резултатите са показани на фиг.2. Ходографите на линиите имат по два екстремума и/или две инфлексни точки, което е предпоставка за наличието на три подпроцеса.



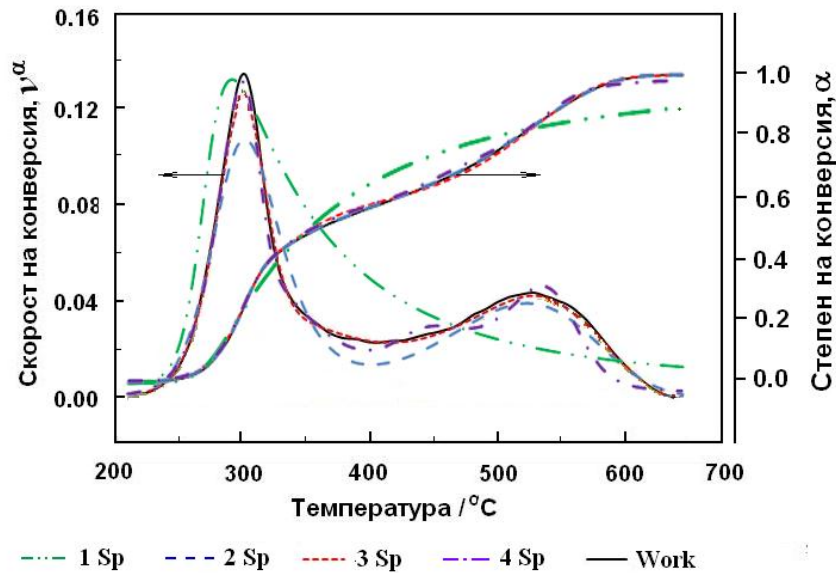
Фиг.2. Псевдо-изоконверсиален анализ за комплексната степен на деструкция на хитозан

Идентификацията и параметрирането са проведени с данни за $0.02 \leq \alpha \leq 0.98$ с включване от всеки експеримент на 200 равномерно отдалечени точки по отношение на линия $v_{\alpha} \cdot \hat{T}$ [2]. Всяка декомпозиция е проведена в 15 цикъла, като всеки от циклите е с 1000000 начален брой експерименти.

Резултатите от кинетичния анализ са дадени в табл.1. За $Sp=3$ са проведени 10 декомпозиции, като резултатите се повтарят 6 пъти.

Таблица 1. Резултати от идентификация по директен интегрален метод за разделяне на комплексен процес по експерименталните TG -данни за хитозан от скариди на фирма „Sigma-Aldrich”

Подпро- цес №	Кинетичен модел	Степенен показател, n	Акт. Енергия, $E \times 10^{-5} / \text{J min}^{-1}$	Коеф. на Аренюс, A / min^{-1}	Тегл. коэф. циент, w
Един подпроцес, $\sigma(v_\alpha) = 1.341 \times 10^{-2}$					
1	$F_n(\alpha)$	11.6959	2.579	7.165×10^{24}	1.000
Два подпроцеса, $\sigma(v_\alpha) = 5.335 \times 10^{-3}$					
1	$F_n(\alpha)$	3.2059	1.962	2.075×10^{18}	0.583
2	$F_n(\alpha)$	1.403	0.942	1.721×10^6	0.417
Три подпроцеса, $\sigma(v_\alpha) = 1.271 \times 10^{-3}$					
1	$F_n(\alpha)$	1.405	1.694	1.011×10^{15}	0.378
2	$F_n(\alpha)$	2.937	1.128	2.924×10^9	0.202
2	$F_n(\alpha)$	0.458	0.742	6.759×10^5	0.368
Четири подпроцеса, $\sigma(v_\alpha) = 3.774 \times 10^{-3}$					
1	$F_n(\alpha)$	1.123	2.034	4.519×10^{17}	0.206
2	$F_n(\alpha)$	4.348	2.367	2.499×10^{17}	0.178
3	$F_n(\alpha)$	3.663	1.371	3.153×10^{12}	0.435
4	$F_n(\alpha)$	1.303	2.316	1.531×10^{14}	0.181

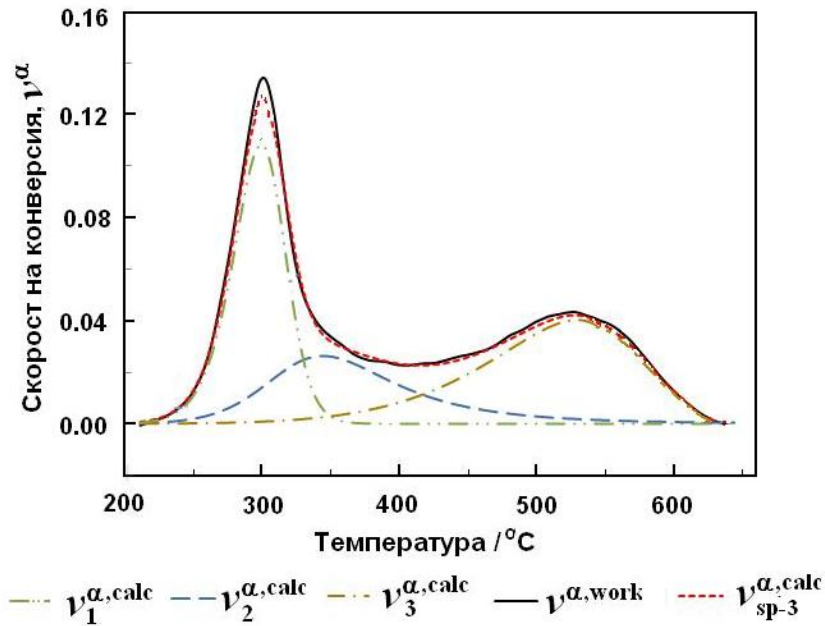


Фиг.3. Зависимости на скоростта на конверсия и степента на конверсия от температурата за работните (work) и изчислените след идентификация с различен брой подпроцеси (sp) за $\beta = 12 / \text{deg min}^{-1}$

Въз основа на тези резултати са изчислени степента на конверсия α и скоростта на конверсия v_α при различен брой подпроцеси Sp и скорости на нагриване β . Резултатите за $Sp=1 \div 4$ за $\beta = 12 \text{ deg min}^{-1}$ и за работните данни за са показани на фиг.3.

От табл.4 и фиг. 3 се вижда, че най-адекватни кинетични модели се получават при декомпозиция с три подпроцеса с кинетични модели $F_{1,405}(\alpha)$ и $F_{2,937}(\alpha)$ и $F_{0,458}(\alpha)$. При декомпозиция със $Sp=4$, точността на идентификация частично се понижава. Аналогични резултати се получават при $Sp=2$. ”Декомпозиция” при $Sp=1$ води до неадекватни резултати.

От фиг.3 се вижда, че линиите $\alpha - T$ при $Sp=1 \div 4$ са много близки работната $\alpha - T$ -линия, докато $v_{\alpha} - T$ се отличават съществено една от друга. Това ни дава основание да считаме, че диференциалният метод е по-чувствителен и по-коректен. Той се основа пряко на кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества.



Фиг. 4. Линиите на изчислените подпроцеси $v_k^{\alpha,calc} - T$ ($k=1 \div 3$), обединената изчислена $v_{sp-3}^{\alpha,calc} - T$ и експерименталната $v^{\alpha,work} - T$ линии за) $Sp=3$ и $\beta = 12 \text{ deg min}^{-1}$ ($0.00 \leq \alpha \leq 1.00$)

На фиг.4 са показани линиите на изчислените подпроцеси $v_i^{\alpha,calc} - T$ ($i=1 \div 3$) за $Sp=3$ и $\beta = 12 \text{ deg min}^{-1}$ (без изпарението на адсорбираната вода). Основният процес на декомпозиция започва при $\approx 220^\circ\text{C}$, има максимум на скоростта при 300°C и практически завършва при $\approx 300^\circ\text{C}$. Това е процеса на деструкция на хитозан с произволно разкъсване на глюкозидните връзки. Процесът завършва с достигане на овъглен и неразпадащ се при по-висока температура остатък. Вторият процес започва при $\approx 240^\circ\text{C}$, има максимум на скоростта при 340°C , след което скоростта бавно намалява и приключва при $\approx 550^\circ\text{C}$. В този процес протичат вторични процеси на деструкция. Третият процес започва при $\approx 320^\circ\text{C}$ с много малка скорост, която постепенно се увеличава и достига максимум при скоростта при 530°C , след което до края на процеса той е доминиращ. При него протича деструкция на най-устойчивите съединения от първичната, както и на някои съединения от вторичната деструкция. Тези подпроцеси на деструкция на хитозан са много близки до предлагания от [12] предполагаем механизъм за пиролиз на хитозан с образуването на летливи съединения (схема 1). Малките различия в температурите се дължат на процентното съдържание на хитозан в пробата, както и на страничните примеси.

ИЗВОДИ

1. Направен е преглед на изследванията по неизотермична термогравиметрична деструкция на хитозан.
2. Проведена е идентификация и параметриране на хитозан от скариди на фирма “Sigma-Aldrich” чрез прилагане на директен диференциален метод за декомпозиция на комплексни степени на термогравиметрична деструкция. Доказана е ефективността на метода.
3. Доказано е, че деструкцията на хитозан най-точно се описва чрез три припокрити подпроцеса, изразени чрез $F_n(\alpha)$ кинетични модели. Направено е сравнение с резултатите от декомпозицията, получени чрез използване на директен интегрален метод.
4. Направен е анализ на подпроцесите и съответствието им с химичните деструктивни процеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неделчев, Н. М., Годишник на секция “Информатика”, Съюз на учените в България, 2013, **5** (под печат).
2. Неделчев, Н. М., Д. Т. Звездова, Int Sci on-line J “Science & Technologies”, **1**; 2013, 4 Technical studies (под печат).
3. Arora, S., S. Lal, S., Kuma, M. Kumar, M. Kumar, *Scholars Research Library*, 2011, **3**, 3, p.188-201
4. El-Hefian E. A., E. S. Elgannoudi, A. Mainal, A. H. Yahaya, Turk J Chem 2010, **34**, p.47–56.
5. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, **111**, 1, p. 763-771.
6. Georgieva, V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Chemistry Central Journal, 2012, **6**, 81, p. 2-10.
7. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Oxidation Communications, , 2012, **35**, 3, p. 611-618.
8. Kissinger H.E., Anal.Chem., 1957, **29**, p.1702-1706.
9. Stolarek, P., S. Ledakowicz, Thermochimica Acta, 2005, **433**, p. 200–208.
10. Wanjun T., W. Cunxin, C. Donghua, Polymer Degradation and Stability, 2005, **87**, p. 389-394.
11. Zawadzki, J., H. Kaczmarek, Carbohydrate Polymers, 2010, **80**, p. 394–400
12. Zeng, L., C. Qin, L. Wang, W. Li, Carbohydrate Polymers, 2011, **83** p. 1553–1557.
13. Zvezdova, D., Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas, 2012, **41**, 1, p.31-41.
14. Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, *International scientific on-line journal "Science & Technologies*, 2012, **2**, 4 p.15-21.