

ПОЛУЧАВАНЕ И НЕИЗОТЕРМИЧЕН КИНЕТИЧЕН АНАЛИЗ НА ХИТОЗАН ОТ СКАРИДИ ОТ ЧЕРНО МОРЕ

Д. Т. Звездова, Н. М. Неделчев

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

PREPARE AND NEIZOTERMICHEN KINETIC ANALYSIS OF CHITOSAN SHRIMP FROM BLACK SEA

D. T. Zvezdova¹, N. M. Nedelchev²

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

¹Department of Organic Chemistry, ²Department of Computer and Information Science

ABSTRACT

A decomposition thermal analysis of crab shells chitosan from shrimp on the Black Sea was carried out. The destruction processes of a complex solid-phase were researched. The correlation dependencies for approximate solution of Arrhenius integral were applied to the study of kinetics of destruction. It was used a complex criterion to assess the quality of the decomposition. To assess the accuracy of decomposition was used a complex criterion. The results led us to assume that the real adequacy is achieved by decomposition of five subs. The results of identification of digestion were analyzed.

Keywords: Non-isothermal kinetic study, Chitosan from shrimp, Complex processes, Complex method, Decomposition of the single sub-model.

ВЪВЕДЕНИЕ

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 [17]. Хитозанът намира приложение в областта на биотехнологиите, биомедицината, хранително-вкусовата промишленост, козметика и др. Той 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 [7].

На термичното разлагане на хитозан са посветени редица публикации. *Zawadzki* и колектив [15] 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°C.

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

Wanjun и колектив [14] 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 (Distributed Activation Energy Model).

Hong и колектив [11] корелират зависимостите между началото на процеса на деструкция и пиковата температура от скоростта на нагриване. Те определят и активиращата енергия на процеса.

Nam и колектив [12] провеждат термичен анализ на хитозан със степен на деацетилиране 8-85%. Те декомпонират процеса в два пика, за които получават активиращата енергия и изменение на енталпията.

В [8] 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 [9] е проведено сравнително изследване на термична деструкция между хитин и хитозан, като са обсъдени процесите и междинните продукти на деструкция.

В [4] е изследвано неизотермичното разпадане на хитозан от скариди на фирма „Sigma-Aldrich“ със степен на деацетилиране над 75%. Импозват е диференциален метод на декомпозиция. Доказано е, че оптимална декомпозиция се извършва с три подпроцеса.

В [10] е проведен TG и DSC- анализ на хитозан, като получават DSC-крива с четири екстремума – първият е при изпарението на адсорбираната вода, а останалите са вследствие на деградацията му.

Zeng, Qin и *Wang* [16] предлагат химически механизъм на пиролиз на хитозан, състоящ се от един основен и няколко вторични подпроцеса.

Целта на настоящата разработка е кинетична декомпозиция на процесите на при термична деструкция хитозан, получен от скариди от Черно море. Основният процес на деструкция ще бъде декомпозиран до подпроцеси, описвани с кинетични модели.

АЛГОРИТМИ ЗА ДЕКОМПОЗИЦИЯ НА КОМПЛЕКСНИ ПРОЦЕСИ НА СЪСТАВНИ ПОДПРОЦЕСИ

Математическият апарат за декомпозиция на комплексни процеси на съставни подпроцеси е разработен в [1, 2]. Той се основава на обобщеното кинетично уравнение на процесите на термична деструкция на твърди вещества в неговата диференциална

$$v^{\alpha} = \frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha, h(p)) \quad (1)$$

и интегрална

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{AE}{\beta R} \int_{T_0}^T \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad x=E/(RT) \quad (2)$$

форми, където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес

$$\alpha = \frac{m_i - m_{\tau}}{m_i - m_f}, \quad (3)$$

в която m_i , m_f и m_{τ} са съответно началната, крайната и текущата (в момент τ) маси на пробите;

$f(\alpha)$ и $g(\alpha)$ съответно диференциална и интегрална форма на кинетична функция;

A –коefficient на Арениус, E – активираща енергия, T – абсолютна температура, R - универсална газова константа;

$\beta = dT/d\tau$ е скорост на нагриване;

$h(p)$ – функция, която отчита влиянието на налягането върху v_{α} . В разработените алгоритми се приема $h(p) = 1$;

Функцията $p(x)$ няма аналитично решение. Най-често тя се представя във вида

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} H(x). \quad (4)$$

За $H(x)$ в [3] са получени корелации със следната структура

$$H(x) = \frac{Ax^4 + 3x^3 + 2x^2 + 2x}{Ex^4 + 3x^3 + 2x^2 + 2x} \quad (5)$$

Коефициентите на регресия за избраните области на параметъра x с точност до седмия десетичен знак са дадени в табл. 1.

Коефициенти	Обхват на изменение на x		
	$0.05 \leq x < 5.00$	$5.00 \leq x < 15.00$	$15.00 \leq x \leq 100.00$
A	1.0000000	0	0
B	5.3241644	1.0000000	1.0000000
C	5.7091177	6.1591891	8.3355776
D	1.0510414	5.9298467	11.9185796
E	1.0003172	0	0
F	7.3152685	1.0000136	1.0000000
G	14.4840329	8.1582798	10.3355724
K	8.51465589	16.275470	26.5903203
L	1.1005345	7.0428253	15.1319487

Таблица 1. Стойности на коефициентите на регресия (уравнение 5)

При деструкция на сложни твърдофазни системи, е възможно в една комплексна степен на деструкция да протичат следните типове единични подпроцеси: паралелни, последователни и смесени. За опростяване на алгоритъма, ще разглеждаме подпроцесите като паралелни, но с различни измествания (закъснения).

При експериментални работни стойности на $\alpha_{j,i}$, β_j , $T_{j,i}$ и формирани стойности на $v_{j,i}^{\alpha,work}$ от M експеримента с избрани общо N броя точки, разработеният алгоритъм реализира търсене на броя на кинетичните подпроцеси (Sp) в комплексната степен на разделяне като за всеки подпроцес се търсят кинетичния модел $f_k(\alpha)$ [$g_k(\alpha)$], по който той протича, активиращата му енергия E_k , коефициента на Арениус A_k и тегловния му коефициент w_k в комплексната степен.

Оценката на качеството на декомпозиция се извършва чрез остатъчната дисперсия σ_f :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (y_j^{work} - y_j^{calc})^2}{N - k}}, \quad (6)$$

където y е a или v^α , а k е общият брой коефициенти в подпроцесите.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Най-известният метод за получаване на хитозан от черупкова биомаса е химическата процедура, показана на Схема 1. Методът включва няколко степени на обработка: елиминиране на неорганичната материя (предимно калциев карбонат) в разредини кисела среда (деминерализация) и деацетилиранена хитин.

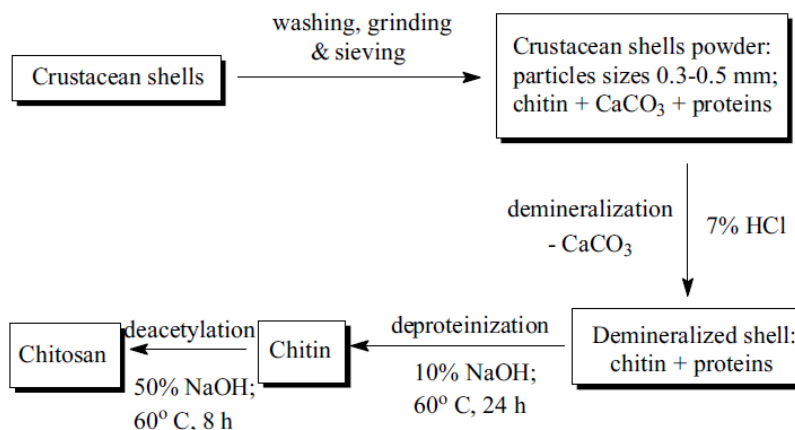


Схема 1. Получаване на хитозан от морски биоизточници

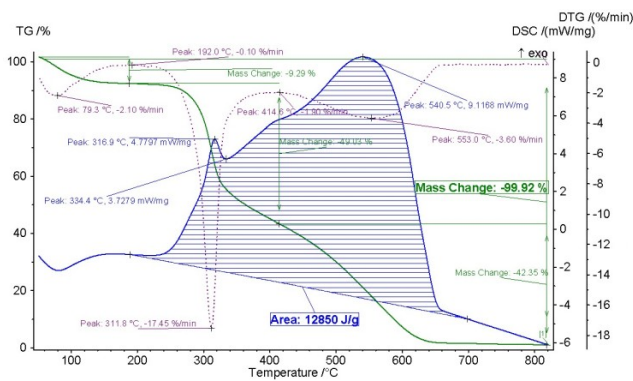
Обикновено деминерализацията се осъществява с помощта на солна киселина, последвана от екстракцията на протеин в алкална среда (депротеинизация). След това се провежда третиране на черупките с воден разтвор на $NaOH$. Ефективността на алкалната депотеинизация зависи от температурата на процеса, концентрацията на алкалния

разтвор, и съотношението на черупките и разтвора.

Използван е хитозан от черупки на скариди от Черно море.“ 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°С при четири зададени скорости на нагряване $\beta= 6.0, 9.0, 12.0$ и $15.0 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 6 mg. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 20 ml min^{-1} .

Получени са от 7600 до 8100 точки за отделните експерименти. Всяка точка съдържа данни за времето от началото на експеримента τ , TG, DTG и DSC-данни и др. Експерименталните данни са филтрирани с двупосочен филтър [1].

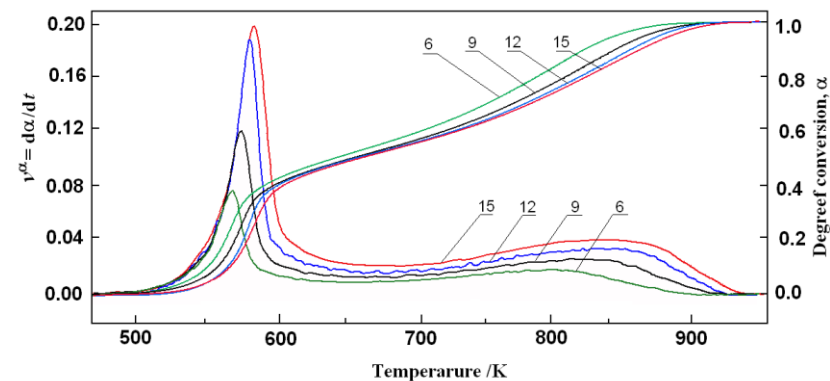


Фиг.1. Неизотермичен анализ на проба от хитозан от скариди от Черно море при скорост на нагряване 15 deg min^{-1}

Резултати от неизотермичен анализа на проба от хитозан за $\beta= 15 \text{ deg min}^{-1}$ са показани на Фиг.1. 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 9.29%, 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 87.00% и приключва при около 660°С.

Във втория етап протичат силно изразени екзотермични процеси. Наблюдават се четири основни пика при температури, съответно 316.9, 334.4, 414.6 и 540.5°С. Четири явни пика се наблюдават и на DTG-кривата Това ни дава основание да предположим, че в тази зона протича деструкцията на хитозан по схема, дадена в [16].

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.2. 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



Фиг. 2. Изменение на степента на конверсия и скоростта на конверсия от температурите 6, 9, 12 15 означават съответно скорости на нагряване $\beta = 6, 9, 12$ и 15 deg min^{-1}

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. Аналогични заключения могат да се направят и от данните от Фиг.1.

Идентификацията и параметрирането е реализирано със собствен софтуер. То е проведено с TG-данни от областта

$0.001 \leq \alpha \leq 0.999$ и включва 4790 равномерно отдалечени точки по отношение на линиите α - T [2]. Резултатите от кинетичния анализ са дадени в табл.2.

Таблица 2. Резултати от идентификация по комплексен метод за термична деструкция на хитозан от скариди от Черно море

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
Един подпроцес, $\sigma_r^{yz} = 1.034 \times 10^{-1}$, $\sigma_r = 2.232 \times 10^{-2}$					
1	$F_n(\alpha)$	12.526	3.904	3.031×10^{36}	1.000
Два подпроцеса, $\sigma_r^{yz} = 1.396 \times 10^{-2}$, $\sigma_r = 1.704 \times 10^{-2}$					
1	$F_n(\alpha)$	2.545	1.854	7.119×10^{16}	0.526
2	$F_n(\alpha)$	1.716	1.102	2.978×10^6	0.474
Три подпроцеса, $\sigma_r^{yz} = 2.843 \times 10^{-2}$, $\sigma_r = 5.411 \times 10^{-3}$					
1	$F_n(\alpha)$	5.422	1.957	1.056×10^{17}	0.238
2	$F_n(\alpha)$	1.401	1.034	3.804×10^5	0.426
2	$F_1(\alpha)$	1	2.228	1.441×10^{17}	0.336
Четири подпроцеса, $\sigma_r^{yz} = 1.049 \times 10^{-2}$, $\sigma_r = 4.269 \times 10^{-3}$					
1	$F_1(\alpha)$	1	1.069	2.011×10^9	0.194
2	$F_1(\alpha)$	1	2.802	1.713×10^{25}	0.213
3	$F_3(\alpha)$	3	1.270	1.695×10^{10}	0.181
4	$F_1(\alpha)$	1	0.876	7.421×10^4	0.412
Пет подпроцеса, $\sigma_r^{yz} = 7.645 \times 10^{-3}$, $\sigma_r = 4.045 \times 10^{-3}$ ($\sigma_r^{yz} = 1.136 \times 10^{-2}$, $\sigma_r = 4.447 \times 10^{-3}$)					
1	$F_1(\alpha)$	1	1.293 (1.397) ¹	2.696×10^{11} (2.295×10^{12})	0.220 (0.208)
2	$F_1(\alpha)$	1	2.972 (2.874)	6.017×10^{26} (7.501×10^{25})	0.177 (0.193)
3	$F_3(\alpha)$	3	2.050 (2.324)	1.773×10^{17} (5.380×10^{19})	0.128 (0.119)
4	$F_{1.5}(\alpha)$	1.5	1.072 (1.180)	6.036×10^6 (3.312×10^7)	0.142 (0.151)
5	$F_1(\alpha)$	1	1.096 (1.216)	1.794×10^6 (9.620×10^6)	0.333 (0.329)

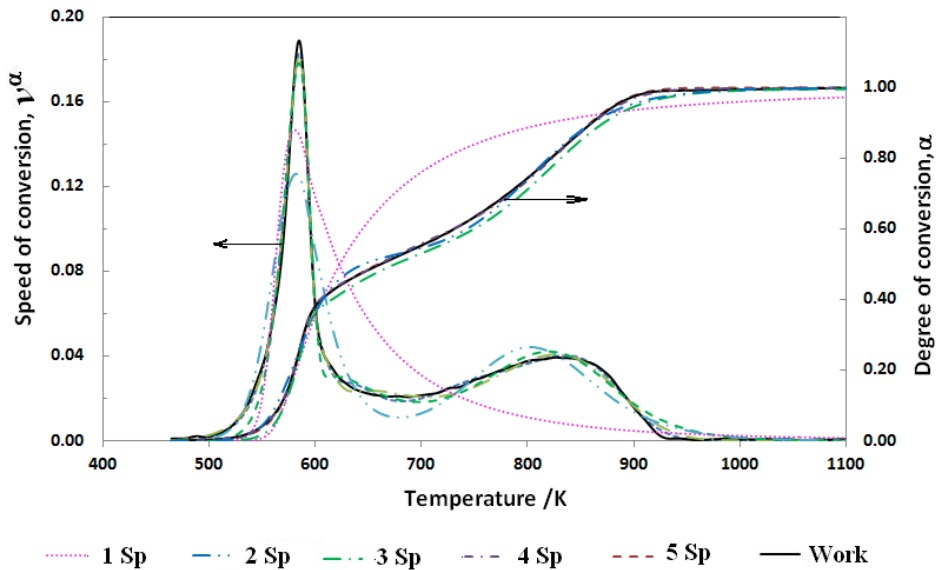
¹ За сравнение, в скоби са дадени резултатите, получени чрез метода на KAS [10]

От табл.2 се вижда, че най-адекватни кинетични модели се получават при декомпозиция с пет подпроцеса, описвани с три кинетични модели $F_1(\alpha)$ [$A_1(\alpha)$], един $F_3(\alpha)$ и един $F_{1.5}(\alpha)$ с диференциална $f(\alpha)$ и интегрална $g(\alpha)$ форми, съответно:

$$\begin{aligned}
 f_{A_1}(\alpha) &= 1 - \alpha^n, & g_{A_1}(\alpha) &= -\frac{1}{n} (1 - \alpha^n); \\
 f_{F_{1.5}}(\alpha) &= 1 - \alpha^{1.5}, & g_{F_{1.5}}(\alpha) &= 1 - \alpha^{-0.5} - \frac{1}{0.5}; \\
 f_{F_3}(\alpha) &= 1 - \alpha^3, & g_{F_3}(\alpha) &= 1 - \alpha^{-2} - \frac{1}{2}.
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

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÷5 при $\beta=15 \text{ deg min}^{-1}$ и съответните работните данни за са показани на фиг.3. От фигурата се вижда, че линиите $\alpha - T$ при Sp=3÷5 са много близки до работната (work) $\alpha - T$ линия, докато съответните $v_\alpha - T$ линии се отличават съществено една от друга. Това ни дава основание да считаме, че комплексният метод (обединен интегрален и диференциален) е

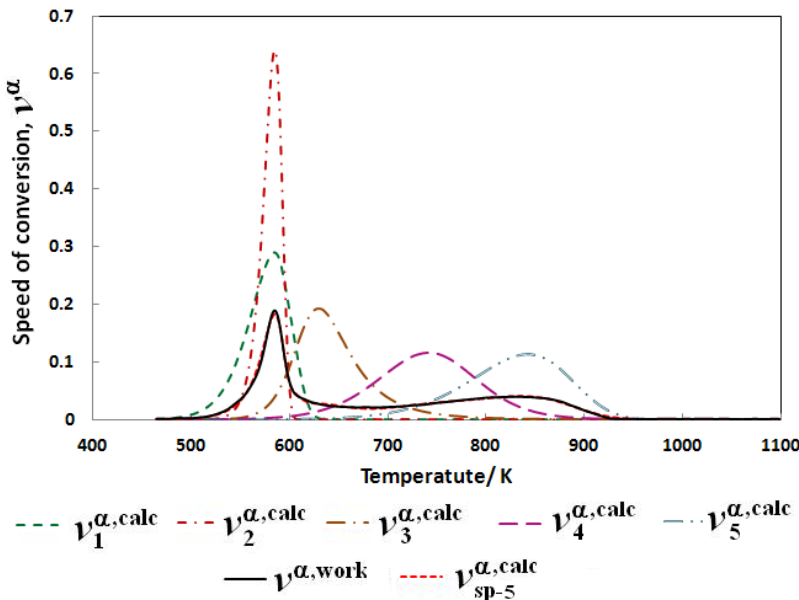
по-чувствителен и по-коректен. Той се основа пряко на кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества (1).



Фиг.3. Зависимости на скоростта на конверсия и степента на конверсия от температурата за работните (work) и изчислените след декомпозиционната идентификация на хитозан с различен брой подпроцеси (sp) за $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$

Вижда се, че с използване на предлаганите апроксимации на интеграла на *Arrhenius* точността на резултатите е значително по-висока отколкото при използване на метода KAS.

На фиг.4 са показани линиите на изчислените подпроцеси $v_i^{\alpha, \text{calc}} - T$ ($i=1 \div 5$) за $\text{Sp}=5$ и $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$ (без изпарението на адсорбираната вода). Първият подпроцес на декомпозиция започва при $\approx 485 \text{ K}$, има максимум на скоростта при 582 K и практически завършва при $\approx 630 \text{ K}$. Това е процеса на деструкция на хитозан с произволно разкъсване на глюкозидните



Фиг. 4. Линиите на изчислените подпроцеси $v_k^{\alpha, \text{calc}} - T$ ($k=1 \div 5$), обединената изчислена $v_{\text{sp}=5}^{\alpha, \text{calc}} - T$ и експерименталната $v^{\alpha, \text{work}} - T$ линии за $\text{Sp}=5$ и $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$ ($0.000 \leq \alpha \leq 1.000$)

връзки. Вторият подпроцес започва малко след първия (510 K), има пик при 585 K и завършва при 600 K . Това е процес при който продължава деструкцията до достигане на глюкозамин и овъглен и неразпадащ се при по-висока температура остатък. В тези процеси, се реализира и деструкцията на наличния хитин. Третият подпроцес започва при $\approx 555 \text{ K}$, има

максимум на скоростта при 630 K, след което скоростта бавно намалява и приключва при ≈ 775 K. Четвъртият подпроцес започва при ≈ 583 K с много малка скорост, която постепенно се увеличава и достига максимум при скоростта при 740 K, и практически продължава до края на деструкционния процес (≈ 900 K). Последният подпроцес започва ≈ 665 K, има пик при 840 K и завършва при ≈ 935 K. При тези процеси се извършва преструктуриране на мономерните съединения до пълното им разлагане. Тези подпроцеси на деструкция на хитозан са много близки до предлагания в [16]. 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. Получени са хитин и хитозан от скариди от Черно море.
3. Проведена е идентификация и параметриране на хитозан от скариди от Черно море чрез прилагане на комплексен метод за декомпозиция на комплексни степени на термогравиметрична деструкция. Доказана е ефективността на метода.
4. Доказано е, че деструкцията на хитозан най-точно се описва чрез пет препокрити подпроцеса, изразени чрез $A_1(\alpha)$, $F_3(\alpha)$ и $F_{1.5}(\alpha)$ кинетични модели. Направено е сравнение с резултатите от декомпозицията, получени чрез използване на директен интегрален метод.
5. Направен е анализ на подпроцесите и съответствието им с химичните и деструктивни процеси.

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 & Tecnologies”, 2013, **1** 4 p. 66-74.
3. Неделчев, Н. М., Д. Т. Звездова, Int Sci on-line J “Science & Tecnologies”, 2014, **IV**; 4 p 129-134.
4. Звездова, Д. Т., Н. М. Неделчев, Int Sci on-line J “Science & Tecnologies”, 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. El-Hefian E. A., E. S. Elgannoudi, A. Mainal, A. H. Yahaya, Turk J Chem 2010, **34**, p.47–56.
7. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, J. Therm. Anal. Calorim., 2013, **111**, 1, p. 763-771.
8. Georgieva, V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Chemistry Central Journal, 2012, **6**, 81, p. 2-10.
9. Georgieva V., D. Zvezdova, L. Vlaev, Oxidation Communications, , 2012, **35**, 3, p. 611-618.
10. Kissinger H.E., Anal.Chem., 1957, **29**, p.1702-1706.
11. 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.
12. Nam, Y. S W. H. Park, D. Ihm, S, M. Hudson, Carbohydrate Polymers 2010, **80** p. 291–295
13. Stolarek, P., S. Ledakowicz, Thermochimica Acta, 2005, **433**, p. 200–208.
14. Wanjun T., W. Cunxin, C. Donghua, Polymer Degradation and Stability, 2005, **87**, p. 389-394.
15. Zawadzki, J., H. Kaczmarek, Carbohydrate Polymers, 2010, **80**, p. 394–400
16. Zeng, L., C. Qin, L. Wang, W. Li, Carbohydrate Polymers, 2011, **83** p. 1553–1557.
17. Zvezdova, D., Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas, 2012, **41**, 1, p.31-41.
18. Zvezdova, D. T., N. M. Nedelchev, International scientific on-line journal “Science & Technologies, 2012, **2**, 4 p.15-21.