SAT-LB-P-2-CT(R)-14

KINETIC STUDTY OF THE PYROLYSIS OF CHITOSAN OF SHRIMP FROM BLACK SEA

Assos. Prof. Dilyana Zvezdova, PhD
Department of Preclinical and Clinical Subjects,
Prof. Assen Zlatarov University
Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: dzvezdova@yahoo.com

Ass. Prof. Nedelcho Nedelchev
Department of Computer and Information Science
Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: nnedelchev@btu.bg

Abstract: *The TGA studies of a pyrolytic decomposition of chitosan from shrimp from Black Sea were carried out. The investigation was made at the temperature range 20 ÷1000°C (293÷1273 K) in the nytrogen atmosphere at five heating rates β : 6, 9, 12 and 15 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 four independent parallel n-th order reactions with temperature delay. Developed earlier combined integral and differential calculation method were used.*

Keywords*: Chitosan from shrimp from Black Sea; Pyrolysis; n-th order kinetics, Complex identification method, Decomposition to sub-prosesses.*

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-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 биопродукция от 10^{10}–10^{12} t [Zvezdova, D., 2012]. 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, познаването 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. (Kaczmarek H. & Zawadzki, J., 2010) 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 ≈430°C.

(López, F., Mercê, A., Alguacil, F. & López-Delgado, A., 2007) доказват, че разграждането на хитозана не следва един механизъм, тъй като както активиращата енергия, така и предекспоненциалният фактор не се променят по време на пиролизния процес.

(Arora, S., Lal, S., Kuma, S., & Kumar, M., 2011) провеждат сравнителен анализ на термичната деструкция на трите най-разпостранени биополимера - хитин, хитозани целулоза – чрез анализ по различни изоконверсионни методи. Те доказват, че термичната стабилност е в последователност: целулоза >хитин >хитозан.

(Wanjun T., Cunxin, W. & Donghua S., 2005) 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).

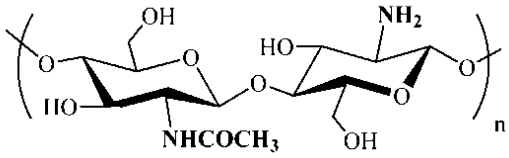
(Hong, P. Z., et al, 2007) корелират зависимостите между началото на процеса на деструкция и пиковата температура от скоростта на нагряване. Те определят и активиращата енергия на процеса.

(Nam, Y. S W. et al, 2010) провеждат термичен анализ на хитозан със степен на деацитилиране - 85%. Те декомпозират процеса в два пика, за които получават активиращата енергия и изменение на енталпията.

(Zeng, L. et al, 2011) предлагат химически механизъм на пиролиз на хитозан, състоящ се от един основен и няколко вторични подпроцеса.

(Zvezdova D. et al. 2017) провеждат кинетичен анализ на пиролиз на хитозан на фирма Sigma-Aldrich. Доказано е, че деструкцията на хитозан най-точно се описва чрез пет припокрити подпроцеса, изразени чрез $F_n(\alpha)$ кинетични модели.

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 от скариди от Черно море.

ИЗЛОЖЕНИЕ

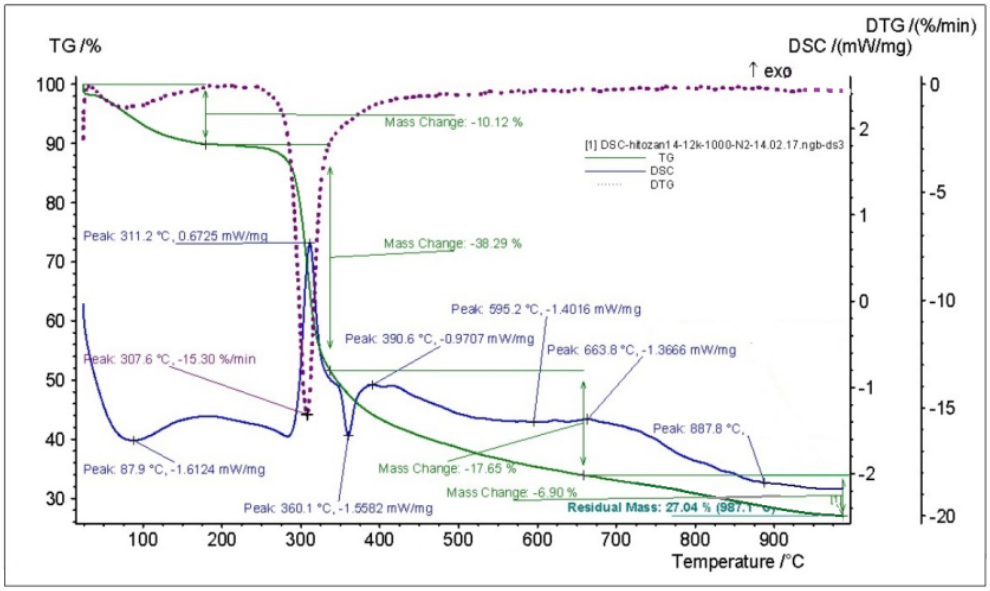
Експеримент

Използван е хитозан от 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 20-1000°C при четири зададени скорости на нагряване β = 6.0, 9.0, 12.0, 15.0 и 18 deg min^{-1}. Масите на пробите са около 3 mg. Продухването се осъществява с азот със скорост 20 ml min^{-1}.

Резултати

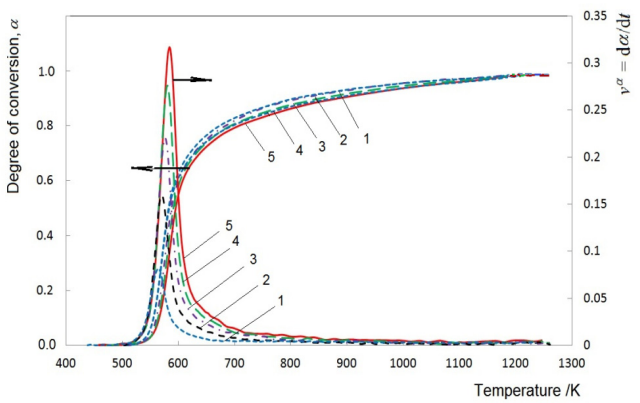
Резултати от неизотермичен пиролиз на проба от хитозан за $\beta = 12$ deg min^{-1} са показани на Фиг. 2. Термогравиметричният (TG) анализ показва, че процесът се състои от два основни етапа на загуба на маса. Първият етап е ендотермичен и протича в температурния интервал 64–115°C, със загуба на маса от 10.12%, 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 1000°C.



Фиг.2. Неизотермичен пиролиз на проба от хитозан от скариди от Черно море при 12 deg min^{-1}

Във втория етап протичат основно екзо- и ендотермични процеси. На DSC-кривата се наблюдават четири основни пика при температури, съответно 328°C (ендотермичен), 312.2, 360.1 390.6 и 663,6°C. Това ни дава основание да предположим, че в тази зона протича деструкция в 4 подпроцеса (Звездова, Д., & Неделчев, Н., 2017).

Фиг.3. Степен на конверсия α и скоростта й 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 α-T и v_α-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.

Кинетичен анализ

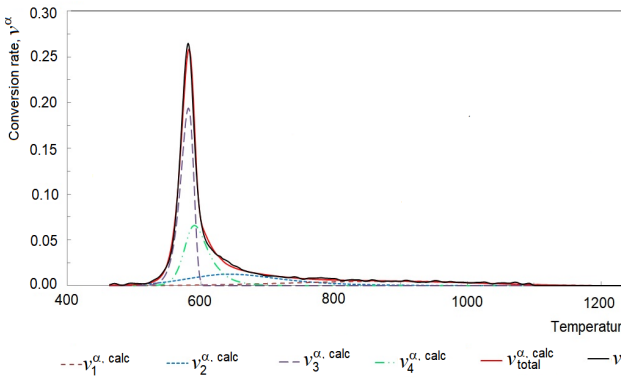
Декомпозиционната идентификация е проведена по комплексен метод, който е обединен интегрален и диференциален метод и минимизира стандартните отклонения от експерименталните (работни) данни както на α, така и на v^{α}. Резултатът от идентификацията са определянето на кинетичните модели на четирите подпроцеса, активиращите им енергии, предекдпоненциалните коефициенти и тегловните коефициенти. Подходът към решаването на идентификацията е нелинейна регресия. Резултатите от иидентификацията са дадени в табл. 1 и фиг.4 и 5.

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

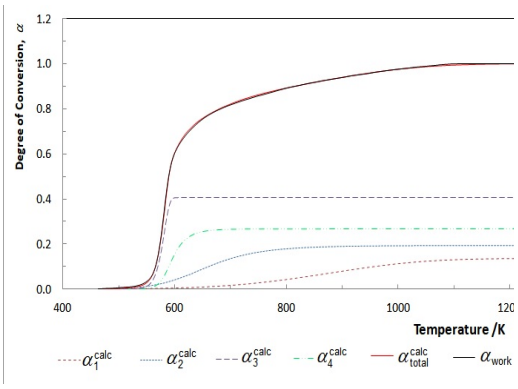
Sp №	Кинетичен модел	Степенен показател, *n*	Акт. енергия, $E \times 10^{-5}$/J min^{-1}	Коеф. на *Арениус, A*/min^{-1}	Тегл. коефициент, *w*
1	$F_1(\alpha)$	1.0	2.859 (2.868)	6.23×10^{25} (7.08×10^{25})	0.405 (0.430)
2	$F_3(\alpha)$	3.0	2.963 (2.537)	3.72×10^{26} 4.38×10^{22})	0.267 (0.297)
3	$F_2(\alpha)$	2.0	0.645 0.822)	3.38×10^{4} (1.77×10^{3})	0.193 (0.133)
4	$F_1(\alpha)$	1.0	0.385 (0.539)	13.87 (1777)	0.135 (0.140)
$\sigma_r^{v\alpha} = 6.416\times10^{-3}$ (7.87×10^{-2}), $\sigma_r^{\alpha} = 5.473\times10^{-3}$ (0.6473×10^{-3})					

[1] За сравнение, в скоби са дадени резултатите, получени за същите модели чрез метода на KAS (Kissinger H. E., 1957)

Процесите №1 и № 4 се описват с кинетичен модел от първи порядък $F_1(\alpha)=(1-\alpha)$, който е характерен за дектрукционните процеси на твърди субстанции. В процеси №1 полизахаридните макромоолекули на хитозана и се разкъсват до по-малки структури, а в процес № 4 се извършва деструкция на междинните субстанциии (Схема 1).



Фиг. 5. Линиите на изчислените подпроцеси $v_k^{\alpha,calc}$ - *T* (k=1÷4), обединената изчислена $v_{total}^{\alpha,calc}$ -*T* и експерименталната v_{work}^{α} - *T* линии за Sp=4 и β = 12 deg min^{-1}



Фиг. 6. Линиите на изчислените подпроцеси α_k^{calc} - *T* (k=1÷4), обединената изчислена α_{total}^{calc} -*T* и експерименталната α_{work} - *T* линии за Sp=4 и β = 12 deg min^{-1}

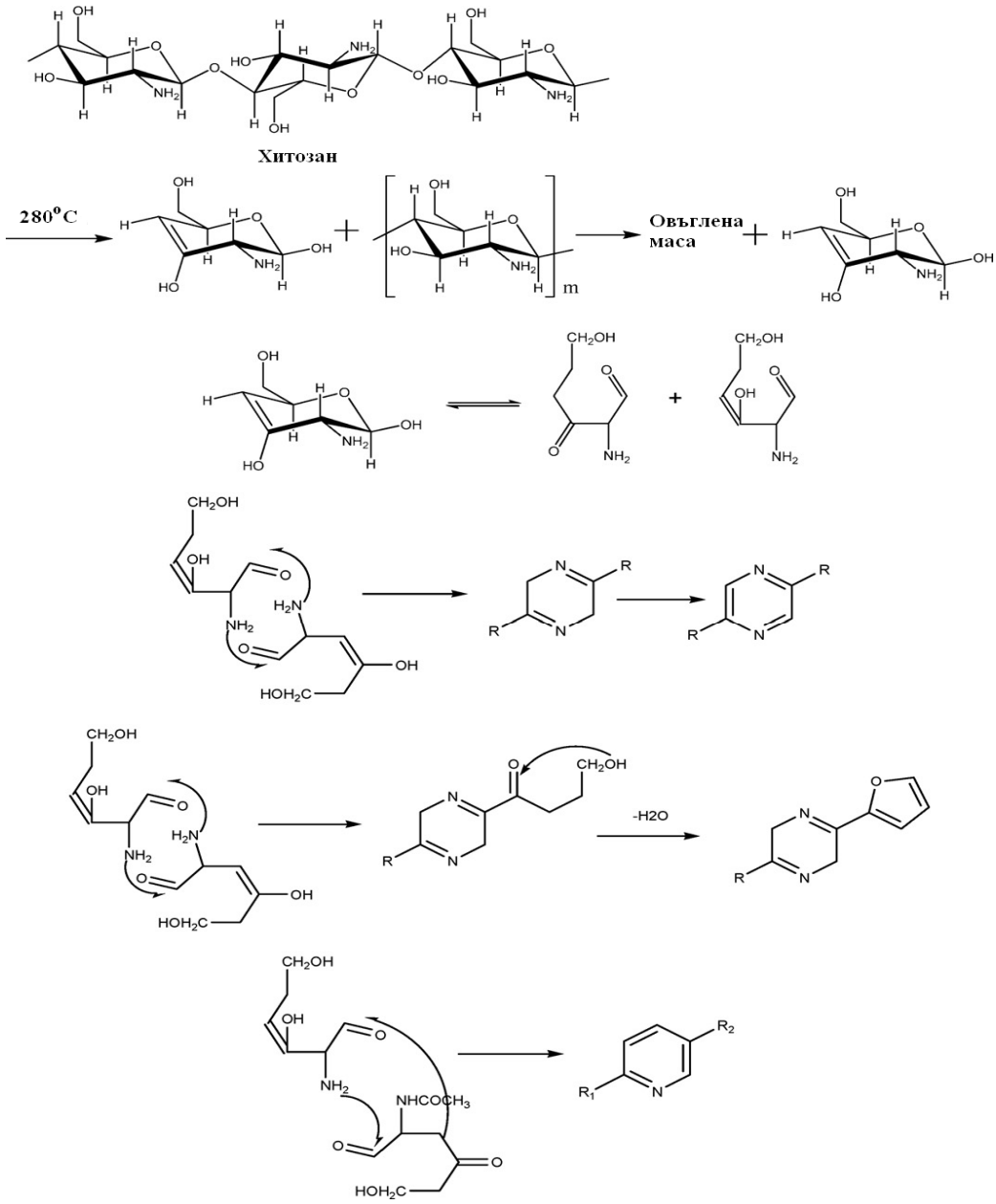


Схема 1. Предполагаем механизъм за пиролиз на хитозан с образуването на летливи съединения (Zeng, L. et al)

Процес № 2 се описва с модел от трети порядък $F_3(\alpha)=(1-\alpha)^3$, а процес №3 – от втори, $F_2(\alpha)=(1-\alpha)^2$. Провеждани са кинетични разчети и декомпозиция до повече, както и до по-малък брой подпроцеси, но както точността на декомпозиция значително се понижава, така и се идентифицират кинетични модели с висок порядък (например при k=3 се получава модел от $11^{-ти}$ порядък, което е практически невъзможно, а при k=5 стандартните отклонения $\sigma_r^{y\alpha}$ и са съответно 1.5 и 2 пъти по големи.

Ако приемем, че даден подпроцес практически започва, когато α_k^{calc} ≥0.01 и завършва при $\alpha_k \geq \alpha_k^{calc,max}$ (k=1÷4) то първите три процеса започват практически едновременно в температурния интервал 268÷275°C, докато четвъртия започва при 387°C.

Началната температура на първия процес е близка с началото на деструкция на хитозан, по механизъм, представен на Схема 1. Процесът протича с максимална скорост при 307.9°C, която е много близка с температурата на първия пик на DTG-кривата (307.6°C,

Фиг.2). Процесът завършва при температура 323.4°C. При този процес се извършва 40.5% от общия пиролиз на масата на пробата.

Вторият процес протича с максимална скорост при 317.1°C, която съответства на инфлексното точка на Фиг.2. При този процес се извършва 26.7% от общия пиролиз на масата на пробата. Тук вероятно протичат междинни процеси между мономерите и другите продукти на пиролизата.

Третият процес протича с по-малка скорост, като нейната максимална стойност е при 370.8°C и завършва при 693.0°C. Процесът е от втори порядък и формира 19.3% от общото намаление на масата на пробата.

Четвъртият подпроцес започна при около 387 C и завършва при около 895 C. Скоростта на процеса е най-малка, като има максимум при 661°C. Процесът е от първи порядък и протича до получаване на твърд остатък, богат на въглерод (char). При него се реализира 13.5 % от общото намаление на масата на пробата.

Вероятният механизъм на пиролиза на хитозан е представен на Схема 1.

ИЗВОДИ

- Направен е преглед на изследванията по пиролиз на хитозан.
- Проведена е идентификация и параметриране на хитозан от скариди от Черно море чрез комплексен метод за декомпозиция на комплексни степени на деструкция. Доказана е ефективността на метода.
- Доказано е, че деструкцията на хитозан най-точно се описва чрез четири припокрити подпроцеса, изразени чрез $F_n(\alpha)$ кинетични модели. Направено е сравнение с резултатите от декомпозицията, получени чрез използване KAS метод.

REFERENCES

Arora, S., Lal S., Kuma S., Kumar M. (2011). Comparative degradation kinetic studies of three biopolymers: Chitin, chitosan and cellulose. *Scholars Research Library,* 3, 3, 188-201.

Hong, P.Z, Li, S. D., Ou, Ch. Y., Li, C.P., Yang, L., Zhang, C.H. (2007) Thermogravimetric Analysis of Chitosan *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 547–551.

Kaczmarek H., Zawadzki J., Chitosan pyrolysis and adsorption properties of chitosan and its carbonizate. *Carbohydrate Research*, 2010, 345, p. 941–947.

Kissinger H.E. (1957) Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal.Chem*., 1957, 29, p.1702-1706.

López, F., Mercê A., Alguacil, F., López-Delgado A. (2007). A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91, (Published Online).

Nam, Y. S., Park, W. H., Ihm, D. S., Hudson, M. (2010). Effect of the degree of deacetylation on the thermal decomposition of chitinand chitosan nanofibers. *Carbohydrate Polymers,* 80 291–295.

Wanjun T., Cunxin, W., C. Donghua, C. (2005) Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polymer Degradation and*, 87, 389-394.

Zeng, L., Qin, C., L. Wang, L., Li, W. (2011) Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 83 p. 1553–1557.

Zvezdova, D. T.,(2012). Non-isothermal kinetic study of thermal degradation of chitin from shrimp shell from black sea. *Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas*, 41, 1, p.31-41.

Zvezdova, D.T., Stambolova, S. I., Nedelchev, N. M. (2017). Kinetic studty of the pyrolysis of chitosan*, Int Sci on-line J "Science & Tecnologies*", 2017 (in press).