

SAT-CR-P-2-CT(R)-08

KINETIC STUDY OF THE NON ISOTHERMAL ANALYSIS OF CHITOSAN FROM SHRIMP SHELLS 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: zvezdova@abv.bg

Ass. Prof. Nedelcho Nedelchev

Department of Computer and Information Science
Prof. Assen Zlatarov University
Prof. Jakimov str.1, 8010 Burgas, Bulgaria
E-mail: nnedelchev@btu.bg

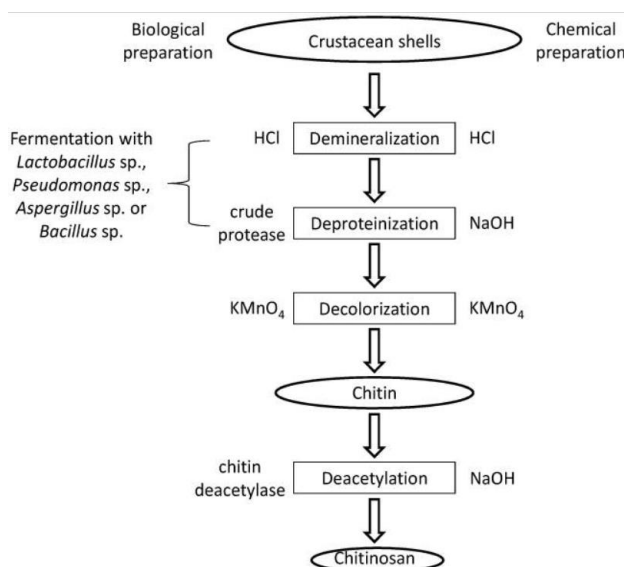
Abstract: In the present study, thermal decomposition kinetics of chitosan from shrimp shells from the Black Sea was investigated by a thermal analyzer. These studies were conducted to use chitosan for medical purposes.

Firstly, the experiments were performed at three different heating rates from 30 °C to 800 °C under air environment. 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. The results led us to assume that the real adequacy is achieved by decomposition of five subs. The results of were analyzed.

Keywords: Non-isothermal kinetic study, Chitosan from shrimp shells, Complex processes, Complex method, Decomposition to single -model.

ВЪВЕДЕНИЕ

Хитозанът (β -(1,4)-2-амино-2-деокси-D-глюкопираноза) е естествен полизахариден биополимер с висока молекулна маса, който обикновено се получава чрез деацетилиране на хитин (β -(1,4)-2-ацетамидо-2-деокси-D-глюкопираноза). Схема на получаване на хитозан от природни суровини (Nedelchev, N., & Zvezdova, D., 2013) е показана на фиг.1.



Фиг.1. Схема на получаване на хитозан от природни суровини

Хитозанът се използва широко в биотехнологиите, биомедицината, хранителната промишленост, селското стопанство и козметиката (Kast, C. E., et al., 2002; Lozano-Navarro, J., et al., 2018). Използването на хитозан обикновено се предпочита поради широкото му разпространение, хидрофилност, биосъвместимост, нетоксичност, икономическа ефективност, антибактериални свойства и имуностимулиращи активности (Hamed, H., et al., 2018; Qu, X., et al., 2000). Освен това, тъй като хитозанът е вид екологично чист полимерен материал, неговото рециклиране в природата често е от съществено значение за научни изследвания. Неговото разграждане в различни условия на околната среда води до разрушаване на веригите чрез разкъсване на гликозидните връзки в основната верига и получаване на нискомолекулни биоразградими продукти. Познаването на неговата термична кинетика може да помогне за по-доброто разбиране и планиране на промишлените процеси на обработката му, тъй като адекватното кинетично описание на химичните и физичните процеси може да бъде приложено за проектиране и оптимизация на процесите и коректни прогнози (Zhou, L., Wang, Y., Liu, Z., & Huang, Q., 2009).

Най-известният метод за получаване на хитозан от черупкова биомаса е химическата процедура включваща няколко степени на обработка: елиминиране на неорганичната материя (предимно калциев карбонат) в разреждени кисела среда (деминерализация) и деацетилиранена хитин. 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.

На термичното разлагане на хитозан са посветени редица публикации. *Zawadzki* и колектив (*Zawadzki, J., & Kaczmarek, H., 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. *Arora* и колектив (*Arora, S., et al, 2011*) провеждат сравнителен анализ на термичната деструкция на трите най-разпространени биополимера - хитин, хитозан.

Wanjun и колектив (*Wanjun T., Cunxin, W., & Donghua, C., 2005*) изследват кинетиката на термична деструкция на хитин и хитозан по метода на *Friedman*, като получават активизираща енергия от 150 до 300 kJ mol⁻¹. В публикация (*Georgieva, V., Zvezdova, D., & Vlaev, L., 2012*) 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 публикация (*Zvezdova, D., & Nedelchev, N., 2013*) е описано изследване на неизотермичното разпадане на хитозан от скариди на фирма „Sigma-Aldrich“ със степен на деацетилиране над 75%. Използван е диференциален метод на кинетична декомпозиция. Доказано е, че оптимална кинетика на декомпозиция се изразява чрез три подпроцеса.

ЕКСПЕРИМЕНТ

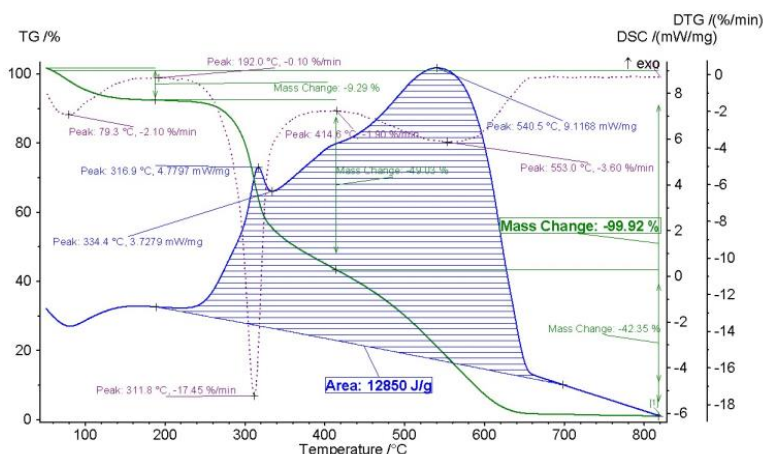
Използван е хитозан от черупки на скариди от Черно море със степен на деацетилиране над 75%. Преди да се използва, хитозанът се стрива в хаван и се суши във въздушна среда при 60° C в продължение на 4 часа.

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°C при четири зададени скорости на нагриване $\beta=6.0, 9.0, 12.0$ 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 7000 до 8000 точки за отделните експерименти. Всяка точка съдържа данни за времето от началото на експеримента t , TG, DTG и DSC-данни и др.

Експерименталните данни са филтрирани с двупосочен филтър (Nedelchev, N., & Zvezdova, D., 2013).

Резултатите от неизотермичен TG-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.

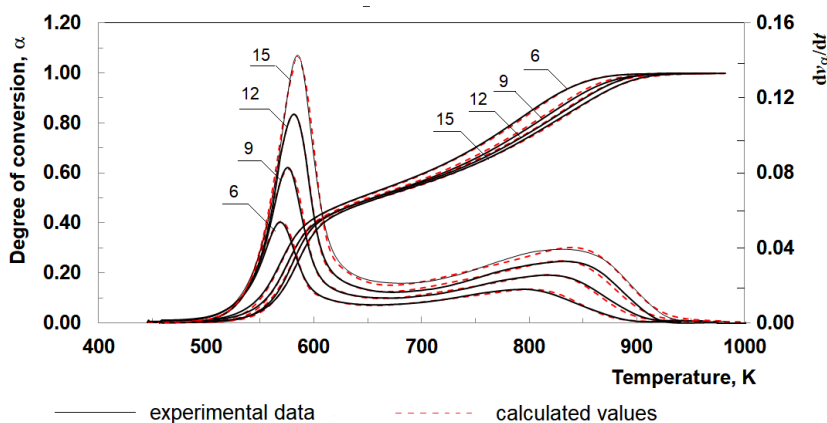


Фиг.1. Неизотермичен TG-анализ на проба от хитозан от скариди от Черно море при скорост на нагряване 15 deg min^{-1}

Първият етап е ендотермичен и протича в температурния интервал $64 - 115^\circ\text{C}$, 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°C .

Във втория етап протичат силно изразени екзотермични процеси. Наблюдават се два основни пика при температури 311.8 и 553.0°C и две инфлексни точки при 236.7 и 414.6°C . Два пика и две инфлексни точки се наблюдават и на DTG-кривата. Това ни дава основание да предположим, че във втория етап деструкцията на хитозан протича с четири подпроцеса.

Зависимостите $\alpha-T$ и $v_\alpha-T$ ($v_\alpha \equiv d\alpha/d\tau$), получени след филтриране на TG-данните са показани на фиг.2 с пълтни линии. 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.



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

Идентификацията и параметрирането е реализирано със собствен софтуер. То е проведено с TG-данни от областта $0.000 \leq \alpha \leq 1.000$ и включва 1200 приблизително равномерно отдалечени точки по отношение на линиите α -T (Nedelchev, N., & Zvezdova, D., 2013). Резултатите от кинетичния анализ са показани в таблица 1. За сравнение в скоби са показани параметрите получени за същите кинетични модели по метода на KAS анализ (Kissinger, H. E., 1957).

Таблица 1. Резултати от идентификация по комплексен метод при неизотермична деструкция на хитозан от скариди от Черно море ($0.00 \leq \alpha \leq 1.00$)

Sp №	Кинетичен модел	Степен ен показател, n	Акт. Енергия ⁴ , $E \times 10^3/\text{J}$ min^{-1}	Коеф. на Арениус ⁴ , A/min^{-1}	Тегл. Коефи- циент ⁴ , w
1	$F_1(\alpha)^1$	1.0	1.608 (1.712)	2.473×10^{14} 2.372×10^{15}	0.323 (0.324)
2	$F_3(\alpha)^1$	3.0	2.032 (3.110)	7.96×10^{17} (5.632×10^{27})	0.154 (0.158)
3	$D_5(\alpha)^3$	-	1.370 (1.331)	1.031×10^8 (4.998×10^7)	0.305 (0.283)
4	$A_n(\alpha)$	0.0892(0.121)	1.178 (1.143)	5.084×10^6 (2.714×10^6)	0.218 (0.235)
$\sigma_{v_\alpha/T}^r = 1.185 \times 10^{-4}$ (1.779×10^{-4}), $\sigma_\alpha^r = 4.982 \times 10^{-3}$ (8.264×10^{-3})					

$$^1 F_n(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^n}{|n-1|} \text{ при } n \neq 1 \quad F_1(\alpha) = (1-\alpha) \text{ при } n=1;$$

$$^2 A_n = \left| \frac{1}{1-n} \right| (1-\alpha) [-Ln(1-\alpha)]^n.$$

$$^3 D_5 = \frac{3}{2} (1-\alpha)^{4/3} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}.$$

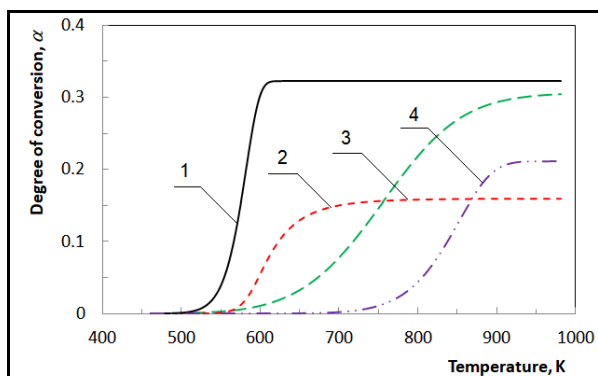
⁴ За сравнение, в скоби са дадени резултатите, получени за същите модели чрез метода на Murry-White за решение на интеграла на Arrhenius (Kissinger, H. E., 1957).

Въз основа на тези резултати са изчислени степента на конверсия α и скоростта на конверсия v_α за всеки от четирите подпроцеса Sp при съответната скорост на нагриване β . Резултатите за $\beta = 15 \text{ deg. min}^{-1}$ са показани на фиг. 3 и 4. Ще приемем, че един подпроцес (k) започва, когато степента му на конверсия α_k достигне $0.01\alpha_{k,\text{max}}$, и е приключил, когато съответната му степента на конверсия α_k достигне $0.99\alpha_{k,\text{max}}$. Първият подпроцес започва при 240°C , има максимална скорост на конверсия при 308.8°C и завършва при 335°C , като при него протича 32.3% от общата степен на конверсия за втория етап. Този подпроцес протича с най голяма скорост. Вторият подпроцес започва при 272°C , има максимална скорост на конверсия при 330.65°C и практически приключва при 484°C , като реализира 15.4 % от общата степен на конверсия. За третият подпроцес тези стойности са съответно $310, 482.7, 691^\circ\text{C}$ и 30.5%, а за четвъртият подпроцес - $422, 577.5, 651^\circ\text{C}$ и 20.8%.

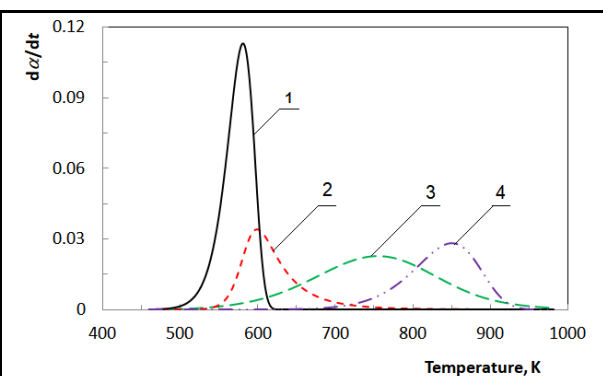
Резултатите от изчислените стойности за степента на конверсия α и скоростта на конверсия $d\alpha/dt$ от температурата за четирите експеримента при съответните скорости на нагриване $\beta = 6, 9, 12$ и 15 deg min^{-1} са показани на фиг.2 с пунктирани линии. Близостта на изчислените стойности до експерименталните данни (плътни линии) е сигурен признак за адекватността на избраните кинетични модели. Това се потвърждава количествено с изчислените стандартните отклонения (таблица 1).

Продължителността на живота (lifetime) t_f се определя като времето, при което загубата на маса достигне 5 масови %, т.е. $\alpha = 0.05$. Един от начините на изчисляването е чрез изчислените кинетични параметри (Hao, Y., et al, 2017):

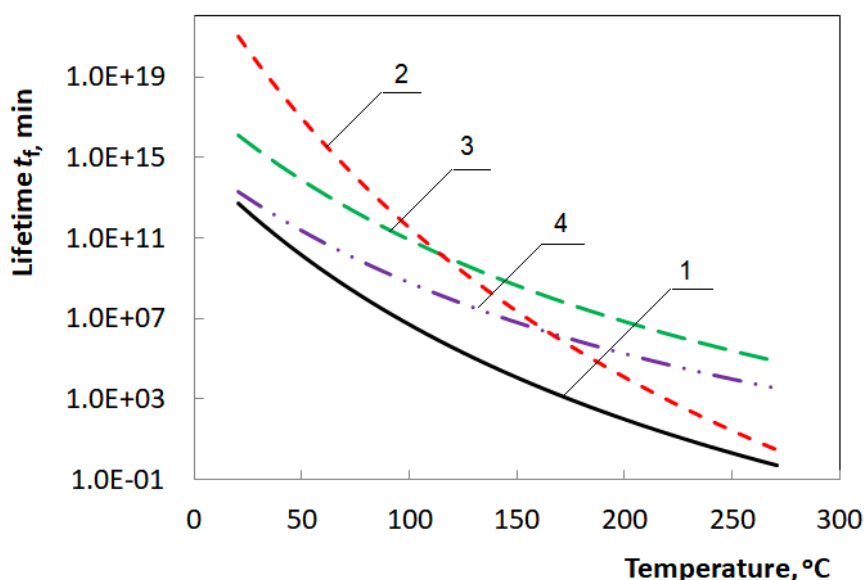
$$t_f = \frac{g(\alpha)}{A} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$



Фиг.3. Линиите на изчислените стойности на конверсия на подпроцесите α при $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$
1, 2, 3, 4 - номер на подпроцеса



Фиг.4. Линиите на изчислените стойности на скоростта на конверсия на подпроцесите $d\alpha/dt$ при $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$
1, 2, 3, 4 - номер на подпроцеса



Фиг.5. Зависимост на продължителността на живота на хитозан от скариди от температурата

Изчислените стойности на продължителността стабилност на хитозан от скариди от Черно море са дадени на фиг. 5. Най-висока продължителността на живота е за подпроцес № 3, а най-ниска при № 1. От фигурата може да се определи, че при температура 100°C устойчивостта на хитозана като цяло е приблизително $1.0 \times 10^7 \text{ min}$, т. е. около 50 години. Над тази температура устойчивостта рязко спада и при 120°C времето му на живот е от порядъка на часове.

ИЗВОДИ

Направените изследвания и получените резултати ни дават достатъчно информация за термичните свойства на хитозана и неговата стабилност. Неговите отлични свойства като хидрофилност, биосъвместимост, биоразградимост, антибактериалност, нетоксичност и адсорбционност го правят отличен материал при изготвяне на медицински продукти.

Получените кинетични свойства при термичното му разлагане могат да послужат при разработка на технологии на неговата преработка.

REFERENCES

- Arora, S., Lal, S., Kuma, S., Kumar, M., & Kumar, M. (2011). Comparative degradation kinetic studies of three biopolymers: Chitin, chitosan and cellulose. *Scholars Research Library*, 3, 3, 188-201.
- Cheung, R. C., Wong, J., & Chan, W. (2015). Chitosan: An Update on Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications, *Mar Drugs*, 13, 8, 5156-5186.
- Georgieva, V., Zvezdova, D., & Vlaev, L. (2012). Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. *Chemistry Central Journal*, 6, 81, 2-10.
- Hamedj, H., Moradi, S., Hudson, S., & Tonelli, A. (2018). Chitosan based hydrogels and their applications for drug delivery in wound dressings: A review. *Carbohydrate Polymers*, 199: 445-460.
- Hao, Y., Huang, Z., Ye, Q., Wang, J., Yang, X., & Fan, X. (2017). A comparison study on non-isothermal decomposition kinetics of chitosan with different analysis methods. *J Therm Anal Calorim.*, 128, 1077-91.
- Kast, C. E., Valenta, C., Leopold, M., & Bernkop-Schnürch, A. (2002). Design and in vitro evaluation of a novel bioadhesive vaginal drug delivery system for clotrimazole. *Journal of Controlled Release*, 81, 347-354.
- Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetic in differential thermal analysis. *Anal.Chem.*, 29, 1702-1706.
- Lozano-Navarro, J. I, Díaz-Zavala, N., Velasco-Santos, C., Melo-Banda, J., Páramo-García, U., Paraguay-Delgado, F., García-Alamilla, R., Martínez-Hernández, A., & Zapién-Castillo, F. (2018). Chitosan-Starch Films with Natural Extracts. *Physical, Chemical, Morphological and Thermal Properties. Materials*, 11, 120.
- Nedelchev, N., & Zvezdova, D. (2013). New approach to differential methods for non-isothermal kinetic studies. *Oxidation Communications*, 36,4, 1175-1194.
- Nedelchev, N., & Zvezdova, D. (2013). Direct diferential method for analysis of the kinetics of the destruction of complex solid-phase processes with data from nonisothermic thermogravimetry, *Int Sci on-line J "Science & Technologies"*, 1, 4 66-74.
- Qu, X., Wirsén, A., & Albertsson, C. (2000). Effect of lactic/glycolic acid side chains on the thermal degradation kinetics of chitosan derivatives. *Polymer*, 41, 4841-4847.
- Wanjuan T., Cunxin, W., & Donghua, C. (2005). Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87, 389-394.
- Zawadzki, J., & Kaczmarek, H. (2010). Thermal treatment of chitosan in various conditions. *Carbohydrate Polymers*, 80, 394-400.
- Zhou, L., Wang, Y., Liu, & Z., Huang, Q. (2009). Characteristics of equilibrium, kinetics studies for adsorption of Hg(II), Cu(II), and Ni(II) ions by thiourea-modified magnetic chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 995-1002.
- Zvezdova, D., & Nedelchev, N. (2013). Non-isothermal kinetic analysis of thermal decomposition of chitosan by means of direct differential method for study of solid state complex processes. *Int Sci on-line J. Science & Technologies*, 3, 4, 139-145.