

Кинетичен анализ на термичната деструкция на хитозан с използване на модели с разпределена активираща енергия

Диляна Звездова, Неделчо Неделчев

Kinetic analysis of the thermal destruction of chitosan using models with distributed activation energy model: Decomposition thermal analysis of chitosan derived from chitin was carried out. The decomposition of a complex process solid-phase was researched.

The method of non-isothermal thermo gravimetric study was applied for this purpose. Pseudo iso-conversion (PIC) non-isothermal approaches with the most popular methods were applied for investigation of the activation energy and suitable number of sub processes. The data obtained on the basis of the DAEM-Complex approach and Complex criteria show that most relevant results are obtained by separating the complex process into nine sub-processes.

Key words: Chitosan, non-isothermal TG study, DAEM-Complex approach, Complex criteria.

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 [1]. 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 процесът на пиролиз може да помогне за по-доброто разбиране и планиране при промишлената му преработка [2].

На термичното разлагане на хитозан са посветени редица публикации [1-4]. Процесът на деструкция е изследван като съставен от два [5,17], три [2,6] и по-голям [3,7] брой подпроцеси. Zengi колектив [8] предлагат химически механизъм на пиролизна хитозан, състоящ се от един основен и няколко вторични подпроцеса.

Кинетичните модели с променлива активираща енергия (DAEM) първоначално са разработени от Pitt [9]. При DAEM сложните реакции (комплексни процеси) се описват като поредица от паралелни реакции (подпроцеси) от първи ред (F_1), всяка от които е с различна скорост. Поради това те привидно се реализират със закъснение. DAEM-модели с реалната степен на кинетичните реакции от тип F_n и разпределена активираща енергия първоначално е представен от Braun и Burnham [10]. Miura и сътрудници [11], предлагат метод за оценка на коефициентите на Arrhenius $A_{i,j}$ кинетичните уравнения и на тегловните коефициенти w_j на подпроцесите. Caballero и сътрудници [12] предлагат метод за определяне на минималния брой подпроцеси и за разпределение на точките от извадката от експериментални точки. Вместо с модели F_n и F_1 , някои автори [13] използват нормално Гаусово разпределение. Този подход може да се използва само с данни от единичен експеримент.

DAEM се реализира с интегрални [9-14], диференциални [1,12] и комплексни [1,3] кинетични функции. Според конкретната задача се използват единични [1-7] или комплексни [8,9] критерии.

DAEM е прилаган за изследване на кинетиката на деструкция на сложни системи. Методът е намерил най-голямо приложение за изследване на биомаса [13], въглища и въглищни смеси [11], оризови люспи и слама, целулоза и лигнин [12], хитин [7], хитозан [1,7], дървесина, асфалт и нефтени деривати, полимерни композиции, тютюн, води, различни видове семена, брашнои др.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Експеримент

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

Термогравиметричните експерименти 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 $\beta = 5.9, 8.8, 11.7$ и $14.6 \text{ deg min}^{-1}$. Масите на пробите са около 3.4 mg. Продухването се осъществява с изкуствен въздух със скорост 20 ml min^{-1} .

Получени са пооколо 7500 точки за всеки експеримент. Всяка точка съдържа данни за времето τ , TG, DTG, DSC-данни и др. Данните за масата в експерименталните точки са филтървани с двупосочен филтър, а скоростта е изчислена чрез формиране за полином от втора степен за всяка точка [15].

Математичен апарат

Математическият апарат за декомпозиция на комплексни процеси на съставни подпроцеси е разработен в [3, 14]. Той се основава на обобщеното кинетично уравнение на процесите на деструкция на твърди вещества [16] в неговите диференциална

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

и интегрална форма

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT, \quad (2)$$

където α е степен на конверсия за съответния процес или подпроцес

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

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

$f(\alpha)$ и $g(\alpha)$ са съответно диференциална и интегрална форма на кинетична функция, която най често се свързва с уравнението на Šesták - Berggren (SB) [16];

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

$\beta = dT/d\tau$ е скоростта на нагряване; $h(p)$ – функция, която отчита влиянието на налягането върху v_{α} . В разработените алгоритми се приема $h(p)=1$.

При DAEM с разлагане на подпроцеси от първи ред (F_1), то диференциалната, форма (1) ще има вида

$$v_{\alpha} = A(1-\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

а интегралната, след приблизително решаване на интеграла на Арениус (дясната част на уравнение (2)), реализирано от Kissinger-Akahira-Sinose [4] (метод на KAS) ще добие вида

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{-\ln(1-\alpha)E_{\alpha}}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (5)$$

или, след преобразуване:

$$\alpha = 1 - \text{EXP}(-S), \quad (6)$$

където

$$S = \frac{ART^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (7)$$

При филтрирани с двупосочен филтър експериментални ТG-данни ($\alpha_{j,i}$, $T_{j,i}$, β_j), изчислени $V_{\alpha_{j,i}}$ [15] и качествено подготвена извадка от тях [12], разработеният DAEM-алгоритъм определя броя на подпроцесите Sp в комплексния процес и тяхната активизираща енергия E_k , коефициента на Арениус (предекспоненциалния коефициент) A_k , и теловния коефициент w_k ($k=1+Sp$). Алгоритъмът може да се реализира в три основни варианта:

-Диференциален подход. Входни ТG-данни са $\alpha_{j,i}$ и $T_{j,i}$. База за идентификацията и параметрирането е уравнение (4). Основен критерий при търсене е минимизация на функцията J_v :

$$J_v = \frac{1}{\bar{v}_\alpha^2} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[v_{j,i}^{\alpha, work} - \sum_{k=1}^{Sp} w_k v_{k,j,i}^{\alpha, calc} \right]^2, \quad (8)$$

където с индекс (work) са означени входните (работни) данни, а с (calc) - изчислените стойности;

-Интегрален подход. Входни данни са $T_{j,i}$ и β_j . База на алгоритъма са уравнения (6) и (7). Основен критерий при търсене е минимизация на функцията J_α :

$$J_\alpha = \frac{1}{\bar{\alpha}^2} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_0} \left[\alpha_{j,i}^{work} - \sum_{k=1}^{Sp} w_k \alpha_{k,j,i}^{calc} \right]^2. \quad (9)$$

В зависимости (8) и (9) \bar{v}_α и $\bar{\alpha}$ са математическите очаквания на съответните работните данни;

-Комплексен подход. Входни данни са $\alpha_{j,i}$ и $T_{j,i}$. В този вариант по уравнения (6) и (7) се изчисляват $\alpha_{k,j,i}^{calc}$, а чрез него до уравнение (4) се изчисляват $v_{k,j,i}^{\alpha, calc}$. Критерий при търсене е минимизация на функцията J :

$$J = J_\alpha + \gamma J_v \quad (10)$$

Теловният коефициент γ е предназначен за да нормира стойностите на отделните подкритерии (8) и (9) така, че в областта на оптимума $J_\alpha \approx \gamma J_v$ [1].

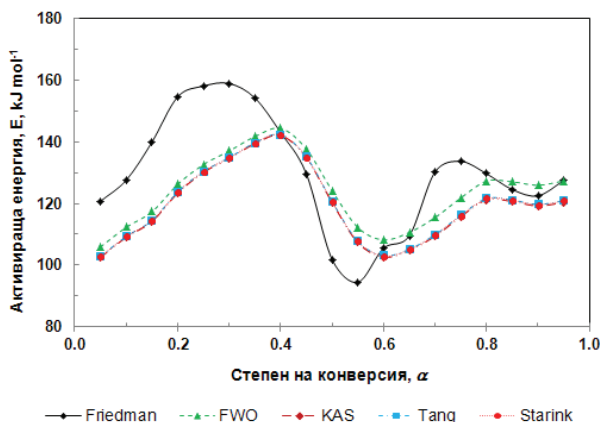
Като вторични критерии може да се използват стандартните отклонения съответно σ_α или σ_v , коефициентите на корелация R_α^2 или R_v^2 и др.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За експерименталните ТG-данни на хитозан от раци от Черно море е проведен псевдо-изоконверсионен анализ [15] по най-известните методи. Резултатите са показани на Фиг.1. Методът на Friedman е диференциален, а останалите – интегрални. Диференциалният метод е по-чувствителен към изменение на α , тъй като той се основава на уравнение (1), в което скоростта на конверсия v_α отразява тенденцията в изменението на α .

Интегралните характеристики, съгласно подхода на Caballero [12] трябва да се декомпозират на повече от 5 подпроцеса, а диференциалната – повече от 8. Проведените изследвания потвърждават коректността на този подход.

Изследвания с експерименталните данни са провеждани по трите предлагани подхода. Най-добри резултати се получават при Комплексния подход, при който в областта на решението $R_\alpha^2 \approx R_v^2$.

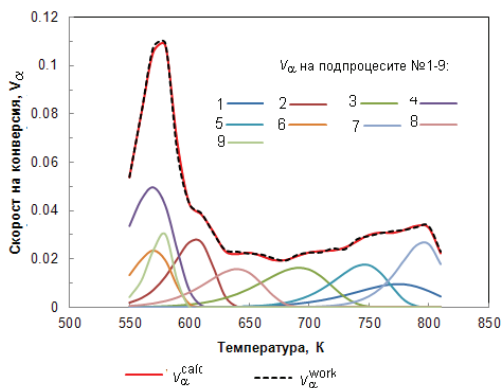


Фиг.1.Зависимости на привидната активираща енергия от степента на конверсия, получени по различни методи[15]

Нашите изследвания показаха, че при Комплексния подход $Sp=9$ се получават най-адекватни резултати. При $Sp>9$ подобряването на адекватността е незначимо, а в някои случаи тя се влошава.

Таблица 1. Оптимални параметри при DAEM-идентификация на хитозан от раци от Черно море чрез комплексния подход за $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$.

Пара- Метър	Подпроцес, k								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$E_k, \text{kJ mol}^{-1}$	143.84	180.79	134.84	133.05	201.70	159.76	290.59	138.45	272.15
A_k, min^{-1}	1.55×10^9	2.64×10^{15}	5.57×10^9	8.62×10^{11}	6.28×10^{13}	2.76×10^{14}	7.33×10^{18}	8.86×10^{10}	4.32×10^{24}
w_k	0.0777	0.1107	0.1127	0.2344	0.0946	0.0927	0.1137	0.0906	0.0729



Фиг.4. Зависимост между DAEM изчислените и експериментални данни ($\beta = 11.7 \text{K min}^{-1}$, $0.1 < \alpha < 0.9$) подпроцеси, и на и комплексни изчислени и експериментални процеси от температурата

За всеки от идентифицираните и параметрирани подпроцеси може за се изчислят и оценят термичните параметри – измененията на ентропията, ΔS_j^\ddagger , на енталпията, ΔH_j^\ddagger , на енергията на Gibbs, ΔG_j^\ddagger и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработен е алгоритъм за DAEM-идентификация на комплексни процеси. Методът е реализиран в три варианта. С прилагане на комплексен критерий са получени най-добри резултати както по отношение на степента на конверсия, така и на нейната скорост. Алгоритмът е приложен за идентификация на термична деструкция на хитозан от раци от Черно море. Добрата адекватност на резултатите позволява те да бъдат прилагане при изследване на продукти и процеси, с участието на хитозан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Звездова, Д.Т., Е.Н.Сотирова, Н.М.Неделчев. Неизотермичен кинетичен анализ на термичното разпадане на хитозанот раци от Черно море. Годишник на Университет "Проф. д-р Асен Златаров" Бургас, 2013, 42, 1 (под печат).
- [2] Georgieva V., D.Zvezdova, L.Vlaev. Comparative study of chitin and chitosan. *Oxidation Communications*, 2012, 35, 3, 611-618.
- [3] Звездова, Д.Т., Н.М.Неделчев. Неизотермичен кинетичен анализ на термичното разпадане на хитозан чрез директен диференциален метод за изследване сложни твърдофазни процеси. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2013, 3, 4, 139-145.
- [4] Kissinger, H.E. Reaction kinetics in different thermal analysis. *J. Anal. Chem.* 1957, 29, 1702-1706.
- [5] Stolarek, P., S.Ledakowicz. Pyrolysis kinetics of chitin by non-isothermal thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 2005, 433, 200-208.
- [6] Неделчев, Н.М., Д.Т.Звездова. Директен диференциален метод за изследване кинетиката на деструкция на сложни твърдофазни процеси с данни от неизотермична термогравиметрия. *Int. Sci. on-line J., "Science & Technologies"*, Stara Zagora, 2013, 3, 4, 66-74.
- [7] Wanjun, T., W.Cunxin, C.Donghua. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 87, 389-394.
- [8] Zeng, L., C.Qin, L.Wang, W.Li. Volatile compounds formed from the pyrolysis of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, 83(2011), p. 1553.
- [9] Pitt, G.J. The kinetics of the evolution of volatile products from coal. *Fuel*, 1962, 41, 267-274.
- [10] Braun, R.L., A.K.Burnham. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. *Energy Fuels*, 1987, 1, 153-161.
- [11] Miura, K., T.Maki. A simple method for estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the distributed activation energy model. *Energy & Fuels*, 1998, 12, 864-869.
- [12] Caballero, J., J.A.Conesa. New approach to thermal analysis kinetics by considering several first order reactions. *Thermochimica Acta*, 2011, 525, 40-49.
- [13] Becidan, M., G.Várhegyi, J.E.Hustad, Ö.Skreiberg. Thermal decomposition of biomass wastes. A kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 2428-2437.
- [14] Неделчев, Н.М. Директен интегрален метод за изследване кинетиката на деструкция на сложни твърдофазни процеси с данни от неизотермична термогравиметрия. Годишник на секция "Информатика", Съюз на учените в България, 2013, 5, (под печат).
- [15] Nedelchev, N.M., D.T.Zvezdova, I.V.Petrova, K.M.Gjurova. A new approach for investigation of the kinetics of substance decomposition by means of dynamic thermogravimetric data. *Int Sci J Science., Technical studies* 2011, 4, 101-110.
- [16] Vyazovkin, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 2011, 520, 1-19.
- [17] Georgieva, V., D.Zvezdova, L.Vlaev. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan. *Chemistry Central Journal*, 2012, 6:81, 2-10.

За контакти:

Гл.ас.д-р Дияна Т. Звездова, Кат. "Органична химия", Университет „Проф.Ас.Златаров“-Бургас, e-mail: dzvezdova@yahoo.com.

Гл.ас. Неделчо М.Неделчев а, Кат. "Компютърни и информационни технологии", Университет „Проф.Ас.Златаров“-Бургас, телефон 056700193, e-mail: nnelchev@btu.bg

Докладът е рецензиран