

SAT-LB-P-2-CT(R)-09

KINETIC STUDY OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF HITOSAN-ZEOLITE NANOCOMPOSITE

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: nnelchev@btu.bg

***Abstract:** A decomposition thermal analysis of hitosan-zeolite nanocomposite (CZN) synthesized by the authors was conducted was carried out. A TG comparison between the product and the raw was made. 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 genetic algorithm and complex criterion to assess the quality of the decomposition. The results led us to assume that the real adequacy were achieved by decomposition of five subprocessess. The results of identification were analyzed.*

***Keywords:** Non-isothermal kinetic study, Chitosan-zeolite nanocomposite, Complex processes, Genetic algorithm Complex method, Decompositio nto the single sub-model.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Инфекцията от патогенни бактерии е един от най-критичните проблеми при лечението на рани и грижите за управлението на този процес. През последните години се разработват иновационни методи за превързочни материали основани на биополимери. Многообещаващ природен биополимери е хитозанът и продукти на неговата основа, притежаващ антибактерални свойства спрямо доста широк спектър от грам-отрицателни и грам-положителни патогенни микроорганизми. Недостатъчното им приложение е ограничено от тяхната малка механична здравина и влагозадържащ капацитет. Качествата на превързочните материали могат да се подобрят чрез създаване на нанокмпозитен материал със зеолит (CZN)

Индивидуалните кинетични изследвания при неизотермичната деструкция на хитозан и на зеолит са доста добре проучени (Kosanovi, С. и колектив, 2004), Zvezdova D.T и колектив, 2013). (Kosanovi, С и колектив, 2004) провеждат TG кинетичен анализ на зеолит. Те декомпозират комплексния процес на деструкция до три подпроцеса с кинетични модели съответно $F_{3/2}$, $F_{1/2}$ и $F_{1/2}$. (Basal и Tihminlio, 2008) изследват влиянието на зеолита върху TG свойства на композитни материали. (Sudhakar и колектив, 2013) провеждат термични изследвания върху композит от хитин и зеолит. TG и DSC-изследванията са проведени в температурния интервал 20 - 600°C при количество на зеолит 0-30%. За всички мембрани се наблюдават два основни пика на загуба на тегло, като първият пик (100-110 ° C) идва от загуба на вода. Вторият пик (180-320°C) съответства на разграждането на пробата. Като цяло, междумолекулните и вътремолекулярните водородни връзки могат да допринесат за повишаване на термичната стабилност на мембраната. DSC-анализа показва, че хомогенната природа на CS и на зеолита дават относително остри топлини ендотерми с пик на температурата на топене около 220°C. При въвеждането на зеолит обаче се наблюдава повишаване на ендотермичния пик. Този резултат показва, че CZN мембраните са по-стабилни при високи температури, отколкото тези от CS.

Целта на настоящата работа е изследване на кинетиката на неизотермичната деструкция на CZN. Това изследване ще помогне за прогнозиране на качествата на композитните материали на тази основа.

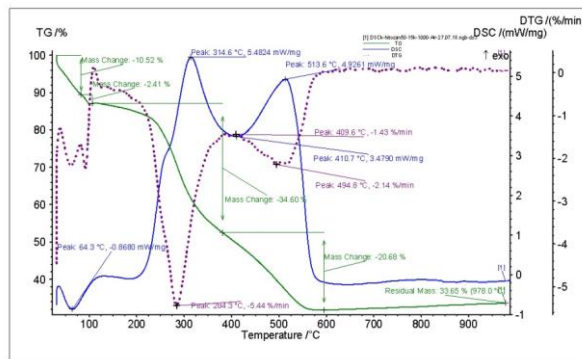
ИЗЛОЖЕНИЕ

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 $\beta = 6.0, 9.0, 12.0$ 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 данни от 9500 точки за всеки експеримент. Всяка точка включва данни за времето от началото на експеримента τ , TG, DTG и DSC-данни и др. Експерименталните данни са филтрирани с двупосочен филтър [1].

Качеството на декомпозиция както да всички експерименти, така и за всеки от тях е оценява и с приведената грешка

$$\gamma = \frac{A_{\text{calc}} - A_{\text{exp}}}{A_{\text{max}} - A_{\text{min}}} 100 \quad (1)$$



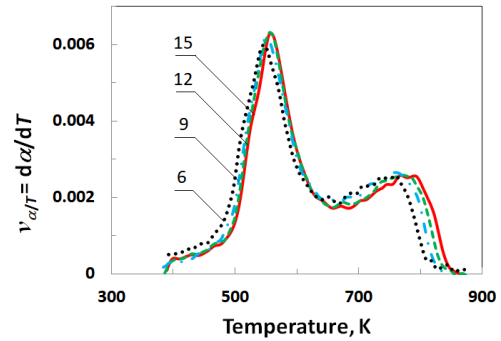
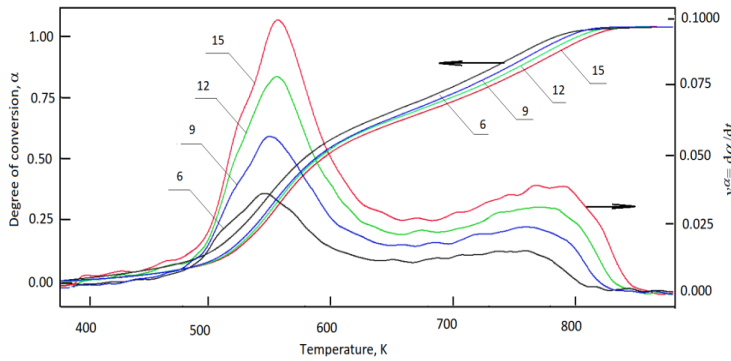
Фиг.1 Неизотермичен анализ на проба от хитозан от скариди от Черно море при скорост на нагряване 15 deg min^{-1}

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 три основни етапа на загуба на маса. Първият етап е ендотермичен и протича от началото на нагряване до 120°C , със загуба на маса от 12.93%, състояща се основно от вода, физически адсорбирана на повърхността на материала. Поради разликата в скоростите на десорбция на водата от хитина и зеолита (Basal и колектив, 2008), както и на леснолетливи компоненти, то общия процес включва три пика. Този процес не представлява интерес на настоящото изследване. Във вторият - основен - етап протичат процесите на деструкция на CZN със загуба на маса от 55.28% и приключва при около 620°C . В третият етап масата на пробата започва бавно да се увеличава, като при 1000°C това увеличение достига 1.83% по отношение на първоначалната маса. В този етап вероятно протичат окислителни процеси, поради което то не е обект на настоящото изследване.

Във втория етап протичат силно изразени екзотермични процеси. На DSC-кривата наблюдават се три основни пика при температури, съответно $314.6, 410.7, 513.6^\circ\text{C}$ и няколко инфлексни точки. Подобна ход се наблюдава и на DTG-кривата Това ни дава основание да предположим, че в тази зона кинетиката на процеса може да се опише с не по-малко от три подпроцеса.

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, както и вероятния окислителен процес над 620°C , тъй като те не са предмет на настоящото изследване. Равномерното изместване на линиите на зависимостите между степента на

конверсия α и температурата T , и между скоростта на конверсия v_α и T при нарастване на скоростта на нагряване β са сигурни признаци 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 графиките от Фиг.1.



Фиг. 2. Изменение на степента на конверсия и Фиг. 3. Изменение на da/dT при неизотермична деструкция CZN
6, 9, 12 15 означават съответно скорости на нагряване $\beta = 6, 9, 12$ и 15 deg min^{-1}

На Фиг.3. е показана зависимостите между da/dT и температурата при неизотермична деструкция на CZN при четири скорости на нагряване. От тях се вижда, че температурните екстремуми, регистрирани при различните скорости не се различават помежду си с повече от 10%. За сравнение, разликите между еднотипните максимуми за зависимостта на da/dt от температурата е повече от четири пъти (Фиг.2). Следователно, при кинетичен разчет с използване на da/dt (самостоятелно или комбинирано), влиянието на експеримента с най-голям максимум върху кинетичния разчет е много по-определящо, отколкото при използване на da/dT . При изследване с единичен експеримент, изчислените кинетичните параметри на петплета получени с da/dt и da/dT съвпадат. От анализа на резултатите от кинетичния разчет може да се определя приведената грешка на кинетичния модел.

Табл. 1. Резултати от идентификация по комплексен метод за термична деструкция на CZN

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
Два подпроцеса, $\sigma_r^{v\alpha} = 2.059 \times 10^{-2}$, $\sigma_r^\alpha = 3.251 \times 10^{-2}$					
1	$F_n(\alpha)$	3.691	1.120	6.278×10^{10}	0.737
2	$F_n(\alpha)$	1.082	1.157	2.1457×10^6	0.263
Три подпроцеса, $\sigma_r^{v\alpha} = 8.679 \times 10^{-3}$, $\sigma_r^\alpha = 2.263 \times 10^{-3}$					
1	$F_n(\alpha)$	4.241	1.551	8.660×10^{14}	0.593
2	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5	0.539	7.751×10^5	0.110
2	$F_1(\alpha)$	1	0.963	9.353×10^{17}	0.297
Четири подпроцеса, $\sigma_r^{v\alpha} = 6.623 \times 10^{-3}$, $\sigma_r^\alpha = 1.754 \times 10^{-3}$					
1	$F_1(\alpha)$	1	1.475	2.454×10^9	0.189
2	$F_1(\alpha)$	1	0.480	2.729×10^4	0.112
3	$F_{3.5}(\alpha)$	3	1494	1.775×10^{14}	0.539
4	$F_n(\alpha)$	1.296	0.896	3.228×10^4	0.160
Пет подпроцеса, $\sigma_r^{v\alpha} = 3.983 \times 10^{-3}$, $\sigma_r^\alpha = 1.111 \times 10^{-3}$ ($\sigma_r^{v\alpha} = 5.42 \times 10^{-2}$, $\sigma_r^\alpha = 2.318 \times 10^{-3}$)					
1	$F_2(\alpha)$	2	0.772 (0.803) ¹	5.852×10^8 (1.080×10^9)	0.050 (0.044)
2	$F_{3/2}(\alpha)$	1.5	1.438 (1.552)	8.940×10^{13} (1.293×10^{15})	0.126 (0.118)
3	$F_4(\alpha)$	4	2.033 (2.028)	2.407×10^{19} (2.1124×10^{19})	0.441 (0.472)
4	$F_n(\alpha)$	1.255(1.198)	0.791 (0.942)	6.894×10^4 (6.431×10^4)	0.152 (0.142)
5	$F_1(\alpha)$	1	1.296 (1.458)	1.587×10^8 (1.951×10^9)	0.231 (0.223)

¹ За сравнение, в скоби са дадени резултатите, получени чрез метода на (Kissinger, 1957).

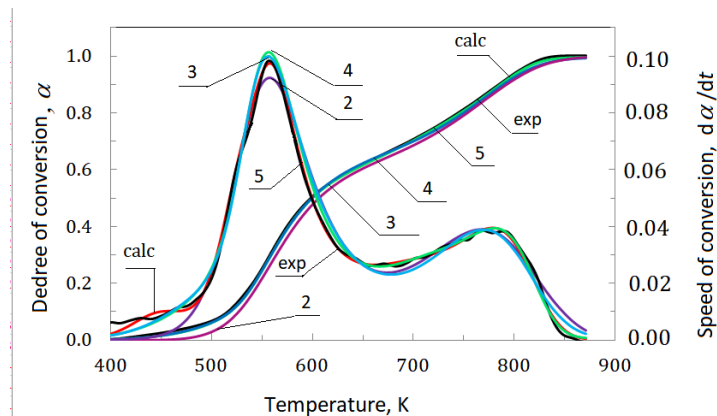
Идентификацията и параметрирането е реализирано със собствен софтуер. То е проведено с TG-данни от областта $0.0000 \leq \alpha \leq 1.0000$ и включва 1039 равномерно отдалечени точки по отношение на линиите α - T [2]. Отчетени са моментните скорости на нагриване. Използвани са нови формули за изчисляване на критерия на Arrhenius (Nedelchev, Zvezdova 2014). Приложен е комплексен критерий за оценка на качеството на декомпозиционния анализ, който е функция от стандартните отклонения на степента на конверсия α и скоростта $\dot{\alpha}$ по отношение на времето или на температурата. Проведен е кинетичен анализ при различен брой подпроцеси Sp. Резултатите от кинетичния анализ са дадени в табл.1.

От табл.1 се вижда, че най-адекватни резултати се получават при декомпозиция с пет подпроцеса, описвани с кинетичните модели $F_1(\alpha)$ [$A_1(\alpha)$], $F_{1.5}(\alpha)$, $F_2(\alpha)$, $F_4(\alpha)$ и $F_n(\alpha)$ с диференциална $f(\alpha)$ и интегрална $g(\alpha)$ форми, съответно:

$$\begin{aligned}
 f_{A_1}(\alpha) &= (1-\alpha), & g_{A_1}(\alpha) &= -\ln(1-\alpha); \\
 f_{F_{1.5}}(\alpha) &= 2(1-\alpha)^{3/2}, & g_{F_{1.5}}(\alpha) &= (1-\alpha)^{-0.5} - 1; \\
 f_{F_2}(\alpha) &= 1/2(1-\alpha)^2, & g_{F_2}(\alpha) &= (1-\alpha)^{-1} - 1; \\
 f_{F_4}(\alpha) &= 1/2(1-\alpha)^4, & g_{F_4}(\alpha) &= (1-\alpha)^{-3} - 1; \\
 f_{F_n}(\alpha) &= 1/2(1-\alpha)^n, & g_{F_n}(\alpha) &= (1-\alpha)^{(1-n)} - 1.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

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=2÷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.

Фиг.3.
скоростта на
степената на



Зависимости на
конверсия и
конверсия от

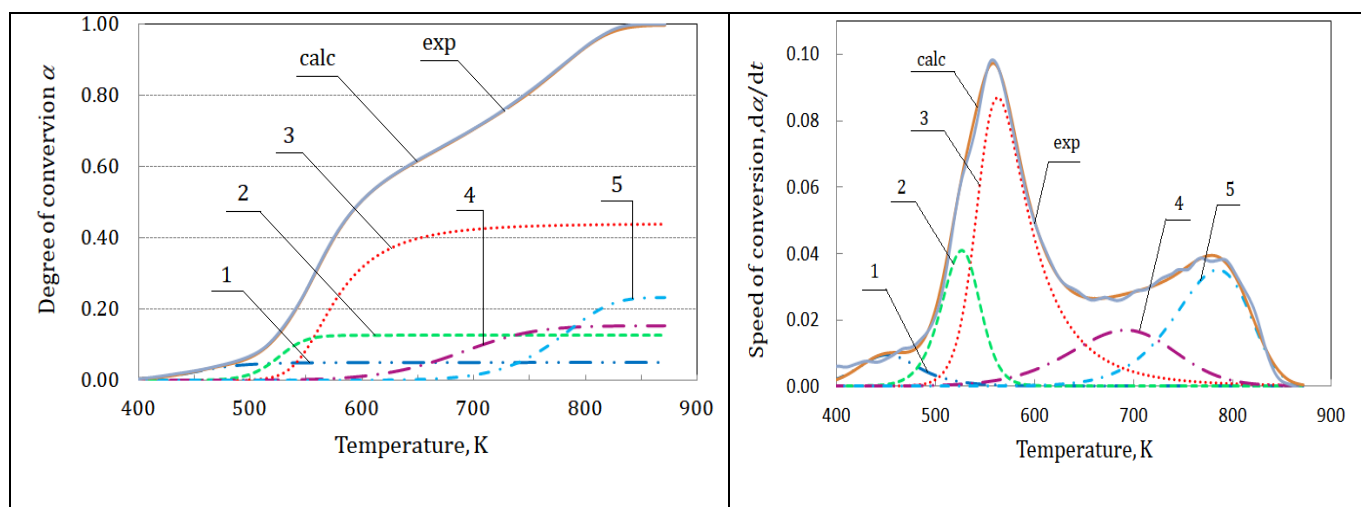
температурата според броя на подпроцесите на декомпозиция за $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$

Цифрите 2-5 означават брой подпроцеси; exp - експериментални данни

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 Sp=5 и $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$ (без изпарението на адсорбираната вода). Първият подпроцес на декомпозиция започва при $\approx 450 \text{ K}$, има максимум на скоростта при 540 K и практически завършва при $\approx 590 \text{ K}$. Процесът представлява 5% от общата маса на изследваната област.

Вторият подпроцес започва малко след първия (450 К), има пик при 550 К и завършва при 590 К. Това е процес, типичен за хитозан, при който продължава деструкцията до достигане на глюкозамин и овъглен и неразпадащ се при по-висока температура остатък. Неговият дял в Общата деструкция е 12.5%. В тези процеси, се реализира и деструкцията на наличния хитин. Третият подпроцес започва при ≈ 5495 К, има максимум на скоростта при 570 К, след което скоростта бавно намалява и приключва при ≈ 890 К. Той е най-значимия процес с 44% от общата деструкция. Характерен е както при деструкция на хитозан, така и на зеолит. Четвъртият подпроцес започва при ≈ 550 К и протича с по-малка скорост достига максимум при скоростта при 690 К, и практически продължава до края на деструкционния процес (≈ 820 К). Неговото тегло в общия процес е $\approx 15.2\%$. Последният подпроцес започва при ≈ 640 К, има пик при 780 К и завършва при ≈ 860 К. При тези процеси се извършва преструктуриране на мономерните съединения до пълното им разлагане.



Фиг. 4. Зависимост на степента на конверсия α и на скоростта на конверсия $d\alpha/dt$ за изчислените подпроцеси Sp (1÷5), изчислената комплексна (calc) и експерименталната (exp) стойности от температурата при $\beta = 15 \text{ deg min}^{-1}$

Таблица 2. Приведени грешки от декомпозицията на CZN при различен брой подпроцеси и различна скорост на нагряване

Скорост на нагряване deg/min	Брой подпроцеси sp	Приведена грешка, %				
		γ_{aver}^{α}	γ_{max}^{α}	$\gamma_{aver}^{v_{\alpha}/T}$	$\gamma_{max}^{v_{\alpha}/T}$	$\gamma_{aver}^{v_{\alpha}/t}$
15	5	0.289	0.579	1.239	4.647	0.792
15	5 (KAS)	0.582	1.457	1.891	6.557	1.332
15	4	0.526	1.235	2.151	8.580	2.151
15	3	0.886	1.896	3.003	8.712	3.003
15	2	2.322	4.024	3.513	8.429	3.513
12	5	0.324	0.625	1.184	4.312	1.311
9	5	0.309	0.704	1.531	4.367	4.045
6	5	0.345	0.811	1.663	5.011	6.244

В табл.2 са показани средните (aver) и максималните (max) приведените грешки по отношение на α , $d\alpha/dT$ и $d\alpha/dt$ при идентификация с използване на скорост $v_{\alpha/T}=d\alpha/dT$ и на $v_{\alpha/t}=d\alpha/dt$. От таблицата се вижда, че при $sp=5$, $\gamma_{max}^{v_{\alpha}/T}$ са много близки при различните скорости на нагряване (от 1.239 при $\beta=15 \text{ deg/min}$ до 1.663 при $\beta=6 \text{ deg/min}$). Това е нарастване на приведената грешка 1.34 пъти при $\beta=6 \text{ deg/min}$ в сравнение с при $\beta=15 \text{ deg/min}$, като грешката не се изменя строго последователно, а зависи и от точността на

експеримента. При идентификация с използване на v_{aT} , тези грешки варират съответно от 0.792 до 6.244 или изменението е 7.88 пъти.

Направените изследвания и анализ могат да послужат при изготвянето на превързочни материали със зададени свойства.

REFERENCES

Basal, D., & Tihminlio, F.Lu (2008). The effects of natural zeolite and silane coupling agents on melting and crystallization behaviour of polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94 (3), 757-765.

Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.

Kosanovi, C. et all. (2004). Kinetic analysis of non-isothermal transformation of zeolite 4a into low carnegieite. *Croatia Chemica Acta, CCACAA*, 77 (4) 553-560.

Nedelchev, N. M., Zvezdova, D. T. (2014). New correlations for approximately solving Arrhenius integrals and their application in the study of the kinetics of neizotermichna destruction. Part 1. *New correlation. Int Sci on-line J "Science & Technologies"*, 4 (4), 129-134.

Sudhakar, H, et all (2013). Improved pervaporation performance of 13x zeolite filled chitosan membranes, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2 (1), 21-31.

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

Zvezdova, D.T., Sotirova E.N., Nedelchev, N. M. (2017). Kinetic study of the pyrolysis of chitosan, *Int Sci on-line J "Science & Technologies"*, 7 (4), 24-30.

Zvezdova D. T., Sotirova, E.N., Nedelchev, N. M. Non-isothermal kinetic study of thermal degradation of chitosan from crabs shell from Black Sea. *Annual Assen Zlatarov University, Bulgaria Bourgas*, 2013, 42 (1), 21-26.