

## مطالعه سینتیک تخریب حرارتی دینامیکی بیوپلاستیک حاصل از آمیخته ژلاتین پای مرغ و آرد کامل سیب‌زمینی

حسام عمرانی فرد<sup>1</sup> - محمدحسین عباسپور فرد<sup>2\*</sup> - مهدی خجسته پور<sup>3</sup> - علی دشتی<sup>4</sup>

تاریخ دریافت: 1397/04/13

تاریخ پذیرش: 1397/10/25

### چکیده

در این مطالعه، سینتیک تخریب حرارتی دینامیکی بیوپلاستیک تهیه شده از آمیخته ژلاتین پای مرغ- آرد کامل سیب‌زمینی و نمونه شاهد که متشکل از آرد کامل سیب‌زمینی بود، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. ژلاتین استفاده شده در این مطالعه از نوع مرغی بود که با استفاده از روش‌های شیمیایی از پای مرغ استخراج شد. در این پژوهش دو مدل ایزوکانورژنال انتگرالی شامل مدل فلین- وال- اوزاوا (FWO) و کیسینجر- آکاهیرا- سانوز (KAS) در نظر گرفته شد که با استفاده از هر کدام از این مدل‌ها، پارامترهای سینتیک تخریب حرارتی شامل انرژی فعال‌سازی و ضریب بسامد برای نمونه‌های بیوپلاستیک محاسبه گردید. نتایج نشان داد که بیشینه‌ی انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای بیوپلاستیک آمیخته (GC) به روش FWO در نسبت تبدیل 0/9 و برابر 162kJ/mol و پس از آن در نسبت تبدیل 0/5 و برابر 150kJ/mol است، در حالی که بیشینه انرژی فعال‌سازی بیوپلاستیک شاهد (P) در نسبت تبدیل 0/6 و برابر 217kJ/mol مشاهده شد. مقادیر بدست آمده برای ضریب بسامد نیز نشان داد این پارامتر بین  $1/27 \times 10^{14} 1/\text{min}$  تا  $1/25 \times 10^{14} 1/\text{min}$  برای بیوپلاستیک آمیخته و برای بیوپلاستیک شاهد بین  $1/82 \times 10^{14} 1/\text{min}$  تا  $1/94 \times 10^{14} 1/\text{min}$  بسته به تغییرات نسبت تبدیل و نرخ‌های مختلف گرمادهی، تغییر می‌کند.

**واژه‌های کلیدی:** انرژی فعال‌سازی، بیوپلاستیک، ژلاتین، سیب‌زمینی، سینتیک تخریب حرارتی.

### مقدمه

رایج‌ترین پلیمرهای زیستی در ساخت بیوپلاستیک‌ها بوده و در بین پلیمرهای زیستی، پرکاربردترین بیوپلاستیک را تولید می‌کند (اولیایی و همکاران، 1396). با وجود این نشاسته به دلیل داشتن برخی معایب مانند مقاومت ضعیف مکانیکی و شکننده بودن، نمی‌تواند به تنهایی بیوپلاستیک مطلوبی را تولید کند (عمرانی فرد و همکاران، 1391). یکی از روش‌های جدید برای بهبود خواص مکانیکی بیوپلاستیک‌های نشاسته‌ای، تولید بیوپلاستیک‌های آمیخته است. در این بیوپلاستیک‌ها از ترکیب یک یا چند پلیمر زیستی، پیوندهای مولکولی نسبتاً قوی‌ای را در ساختار بیوپلاستیک ایجاد می‌کنند که باعث بهبود خواص کاربردی بیوپلاستیک‌های حاصل می‌شود. پروتئین‌ها یکی از این پلیمرهای زیستی هستند که در منابع گیاهی و حیوانی متعددی وجود دارند. پروتئین‌ها در ترکیب با نشاسته، شبکه‌ای محکم از پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنش‌های بین مولکولی را تشکیل داده و می‌توانند مواد سه‌بعدی باثباتی را تولید کنند (Pommet *et al.*, 2003). یکی از این منابع پروتئینی، ژلاتین پای مرغ است که از پسماندهای صنایع پرورش طیور

صنایع پلاستیکی، از مهم‌ترین بخش‌های زباله‌های شهری محسوب می‌شوند که به دلیل عدم زیست تخریب‌پذیری، آلودگی‌های زیست محیطی فراوانی را به وجود آورده‌اند. سه راه دفن کردن، سوزاندن و بازیافت، برای غلبه بر مشکل آلودگی پلاستیک‌ها پیشنهاد شده که در بیشتر مواقع به دلیل کمبود منابع و امکانات و از طرفی عدم وجود مدیریت مناسب در جمع‌آوری زباله‌های پلاستیکی، نتیجه‌ی لازم را به صورت پایدار به وجود نیاورده است. برای غلبه بر این مشکلات، بسیاری از محققین به دنبال تولید پلاستیک‌های زیست تخریب‌پذیر از جمله بیوپلاستیک‌ها هستند. ماده اصلی بیوپلاستیک‌ها، پلیمرهایی هستند که از مواد زیستی به دست می‌آیند (داورپناه و همکاران، 1393). نشاسته یکی از مهم‌ترین پلیمرهای گیاهی است که در میان پلیمرهای زیستی نسبتاً فراوان بوده و قیمت پایینی دارد. این پلیمر در محصولات کشاورزی نظیر گندم، ذرت، حبوبات و سیب‌زمینی به میزان زیادی یافت می‌شود. نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری مناسب، یکی از

(\* - نویسنده مسئول: Email: abaspour@um.ac.ir)

DOI: 10.22067/ijfst.v15i2.73891

1، 2 و 3- دانشجوی دکتری، استاد و دانشیار، گروه مهندسی بیوسیستم، دانشکده کشاورزی، دانشگاه فردوسی مشهد.

4- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد.

آمده از آزمون آزمایشگاهی، از طریق مدل‌های ریاضی و به کمک نرم‌افزارهای پردازش کامپیوتری، مقادیر ثابت‌های سینتیک حرارتی شامل انرژی فعال‌سازی<sup>2</sup> و ثابت نمایی یا ضریب بسامد<sup>3</sup> تعیین می‌شود (Vyazovkin *et al.*, 2011). مطالعات متعددی به منظور بررسی تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌ها انجام شده است (Swain *et al.*, 2008; Das *et al.*, 2005). بر اساس یک مطالعه در تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌های حاصل از پروتئین سویا، پنج مرحله مختلف مشاهده شد. اولین مرحله (تا دمای 237°C) که مربوط به از دست رفتن رطوبت و شکست ساختار چهارم پروتئین‌ها است. دو مرحله بعدی (از دماهای 243 تا 382°C و بین 388 تا 583°C) مربوط به شکست پیوندهای مختلف مانند پیوندهای کوالانسی بین پپتیدها و شاخه‌های عرضی مولکول‌های پروتئین به ترتیب شامل S-S، O-N و O-O می‌باشد. مرحله چهارم (بین دماهای 589 تا 710°C) مربوط به تخریب حرارتی پروتئین با تولید مواد فرار است و در نهایت بیش از 710°C که تنها بخش خاکستر باقی می‌ماند (Swain *et al.*, 2005). در پژوهشی دیگر در بررسی تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌های ساخته شده از گلوتن و گلیسرول چهار مرحله قابل تمایز گزارش شد. دو مرحله اول مربوط به از دست رفتن رطوبت (زیر 200°C) و گلیسرول (از 200 تا 290°C) می‌باشد و مرحله سوم (بین دماهای 290 تا 340°C) و چهارم (بالای 340°C) مربوط به شکست پیوندهای مختلف شامل پیوندهای کوالانسی پپتید در اسید آمینه‌های باقی‌مانده و یا شاخه‌های عرضی مولکول‌های پروتئین شامل S-S، O-N و O-O می‌باشد (Sun *et al.*, 2007).

بررسی سینتیک تخریب حرارتی در حالت میکروسکوپی شامل چندین مرحله هم‌زمان است که احتیاج به روش‌های محاسباتی مخصوصی دارد. در حال حاضر کنفدراسیون بین‌المللی آنالیز حرارتی و کالریتری (ICTAC)<sup>4</sup> روش‌های ایزوکانورژنال<sup>5</sup> را پیشنهاد داده‌اند که قادر هستند پیچیدگی‌های حاکم بر فرآیند تخریب حرارتی مواد را به خوبی در تفسیر نتایج در نظر بگیرند (Vyazovkin *et al.*, 2011; Vyazovkin *et al.*, 2014). این روش‌ها اطلاعات مربوط به تخریب حرارتی مواد را حین برنامه‌های مختلف حرارتی مورد بررسی قرار داده و توزیع انرژی فعال‌سازی را به‌عنوان تابعی از پیشرفت واکنش محاسبه می‌کنند (Vyazovkin *et al.*, 2014). تغییر انرژی فعال‌سازی، پیچیدگی فرآیند تخریب حرارتی را در مراحل مختلف تبدیل نشان می‌دهد. در حالت عمومی زمانی که واکنش‌دهنده‌ها فاز گازی شکل دارند، انرژی فعال‌سازی در طول فرآیند ثابت است در حالی که برای واکنش‌دهنده‌هایی که متراکم بوده و یا فاز جامد دارند، انرژی فعال‌سازی تابعی از ویژگی‌های مرتبط با دما و پیشرفت واکنش است (Dhyani

در کشور محسوب می‌شود. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد ژلاتین پای مرغ، خواصی قابل رقابت با ژلاتین‌های تجاری داشته و توانایی تولید بیوپلاستیک را دارد (Widyasari & Hashim, 2014; Hashim *et al.*, 2014).

در بیشتر مطالعات گذشته، تولید بیوپلاستیک‌ها اغلب با روش ریخته‌گری و به صورت فیلم بوده که نمونه‌ها پس از 24 تا 72 ساعت به دست می‌آیند (Chuanukul *et al.*, 2015). حجم محصول در این مطالعات بسیار کم و به صورت فیلم‌های دو بعدی و تک شکل هستند که از جهت تولید تجاری تنها به‌عنوان مطالعات اولیه محسوب می‌شوند. صنعتی‌سازی تولید بیوپلاستیک‌ها با روش‌های مختلف قالب‌گیری، امکان تولید حجم‌های سه‌بعدی دلخواه در مدت زمان کوتاه را فراهم می‌آورد (عمرانی فرد و همکاران، 1391). از مهم‌ترین مشکلات موجود در تجاری‌سازی بیوپلاستیک‌های آمیخته در کشور، عدم وجود ماشین‌آلات صنعتی به‌منظور تولید پیوسته بیوپلاستیک‌ها با استفاده مستقیم از پلیمرهای زیستی است. تولید صنعتی بیوپلاستیک‌ها معمولاً با تجهیزاتی انجام می‌پذیرد که در آن‌ها حرارت و فشار یکجا اعمال می‌شود. اطلاع از سینتیک تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌ها جهت مطالعه رفتار حرارتی در دماهای مختلف به‌منظور طراحی دستگاه‌های فرآوری و قالب‌گیری بیوپلاستیک‌ها، مدل‌سازی نرم‌افزاری فرآیندها، تعادل جرم و انرژی و بهینه‌سازی مصرف انرژی در فرآیند تولید در کنار بهبود خصوصیات حرارتی بیوپلاستیک‌ها، ضروری است.

تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌ها شامل تمام تغییرات مرتبط با ساختار شیمیایی و ویژگی‌های فیزیکی است که با تنش‌های حرارتی خارجی اتفاق افتاده و طبیعتی پیچیده دارد. افزایش بیش از اندازه حرارت باعث ایجاد شکست‌های مولکولی شده و به دنبال آن توزیع وزن مولکولی ماده را تغییر می‌دهد. این افزایش حرارت در هر ماده زیستی و غیرزیستی باعث ایجاد تغییرات شیمیایی و فیزیکی متنوع نظیر ذوب، تصعید، شکست ساختاری، تخریب و غیره می‌شود (Das & Tiwari, 2017). آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)<sup>1</sup> روشی علمی جهت بررسی روند تخریب حرارتی پلیمرها است که ضمن تبیین رفتار حرارتی پلیمرها، چنانچه به‌صورت دینامیکی و تحت برنامه‌های حرارتی مختلف انجام شود، می‌توان سینتیک تخریب حرارتی پلیمرها را نیز مورد بررسی قرار داد. مطالعه سینتیک تخریب حرارتی، یک فرآیند دو مرحله‌ای است. در مرحله اول با استفاده از دستگاه وزن‌سنجی حرارتی، آزمون تخریب حرارتی تا تجزیه کامل مواد انجام می‌شود. در این دستگاه با افزایش حرارت از دمای محیط تا دماهایی بالاتر از 600°C که تخریب کامل مواد اتفاق می‌افتد، تغییر وزن نمونه‌ها به‌عنوان تابعی از افزایش دما به‌صورت پیوسته ثبت می‌شود. در مرحله دوم با استفاده از مقادیر به‌دست

4 International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)  
5 Isoconversional methods

1 Thermogravimetric analysis (TGA)  
2 Activation energy  
3 Frequency factor

همچنین نتایج نشان داد نوع روش استفاده شده برای تخمین پارامترهای سینتیکی، بر میزان مقادیر محاسبه شده تأثیر می‌گذارد (Das & Tiwari, 2017).

در پژوهش‌های گذشته، هنوز مطالعه دقیقی بر روی سینتیک تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌های آمیخته شامل ژلاتین پای مرغ و آرد کامل سیب‌زمینی وجود ندارد. در این مطالعه، سینتیک تخریب حرارتی دینامیکی بیوپلاستیک‌های تهیه شده از آمیخته ژلاتین و آرد کامل سیب‌زمینی (GC)<sup>1</sup> با نمونه شاهد که متشکل از آرد کامل سیب‌زمینی (P)<sup>2</sup> به تنهایی بود، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. ژلاتین استفاده شده در این مطالعه از نوع مرغی و با استفاده از روش‌های شیمیایی از پای مرغ استخراج شد و اثر اضافه کردن آن در سینتیک تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌های ساخته شده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی، ضمن تبیین رفتار حرارتی بیوپلاستیک‌های ساخته شده از آمیخته ژلاتین و سیب‌زمینی، به‌عنوان مطالعات اولیه در طراحی دستگاه‌های قالب‌گیری بیوپلاستیک‌های آمیخته سیب‌زمینی و بهینه‌سازی مصرف انرژی در فرآیند شکل‌دهی بیوپلاستیک‌ها نیز کمک خواهد کرد.

### مواد و روش‌ها

پای مرغ استفاده شده در این پژوهش از شرکت طیوران مشهد (Toyooran, Mashhad) تهیه شد. مرغ‌ها همگی از نژاد راس<sup>3</sup> بود که پس از 45 روز کشتار شده بودند. محصول تهیه شده پس از خریداری از کشتار روز و قبل از استخراج ژلاتین، در داخل فریزر با دمای 14°C- نگاهداری شد. برای تهیه آرد کامل سیب‌زمینی، از سیب‌زمینی‌های رقم آگریا<sup>4</sup> استفاده شد. سیب‌زمینی‌های تهیه شده پس از شستشوی اولیه، آب پز شد و پس از پوست کندن کوبیده شد. پوره سیب‌زمینی در آون با دمای 70°C به مدت 24 ساعت خشک شد و پس از آسیاب کردن، برای ایجاد موادی با دانه‌بندی یکنواخت، از الک با مش 70 عبور داده شد. اجزای تشکیل دهنده آرد حاصل عبارت بود از: نشاسته 83/84 ± 0/62%، پروتئین 9/57 ± 1/14%، فیبر خام 1/58 ± 0/21%، چربی 0/99 ± 0/18% و خاکستر 4/02 ± 0/26%. برای ساخت بیوپلاستیک‌های آمیخته ژلاتین و آرد کامل سیب‌زمینی از روان‌کننده گلیسرول ساخت شرکت مرک آلمان (Darmstadt, Germany) استفاده شد.

(et al., 2017). روش‌های ایزوکانورژنال برای بررسی سینتیک تخریب حرارتی در پلیمرهای مختلف استفاده شده است. در بیشتر مطالعات گذشته، استفاده از روش‌های ایزوکانورژنال تا حد مطلوبی توانسته موارد کاربردی و رفتار حرارتی مواد مختلف را به خوبی مدل‌سازی و تفسیر کند.

در پژوهشی، به‌منظور بررسی ثبات حرارتی و سینتیک تجزیه حرارتی رزین‌های کتون، از روش‌های مختلف ایزوکانورژنال استفاده شد. نتایج این پژوهش نشان داد ثبات حرارتی رزین‌های مطالعه شده تا دمایی حدود 200°C بوده و مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه شده در بازه 30 تا 41kJ/mol قرار می‌گیرد (Uttaravalli & Dinda, 2017). نتایج پژوهشی دیگر در بررسی سینتیک تخریب حرارتی کاه سورگوم با استفاده از روش‌های ایزوکانورژنال نشان داد مقادیر محاسبه شده برای انرژی فعال‌سازی در سه منطقه‌ی حرارتی و با بیشینه‌هایی به‌ترتیب برابر 151/21، 116/15 و 136/65kJ/mol قرار دارد. مقادیر ضریب بسامد محاسبه شده برای کاه سورگوم نشان داد این مقادیر با تغییر نسبت تبدیل و همچنین نرخ گرمادهی تغییر می‌کند و در بازه‌ی بین  $10^{11} \times 5/4$  تا 11/431/s قرار می‌گیرد (Dhyani et al., 2017).

در مطالعه‌ی سینتیک تخریب حرارتی چند نوع الیاف طبیعی که در صنعت کمپوزیت استفاده می‌شوند بررسی شد. این الیاف عبارت بودند از: الیاف بامبو، کنف، بوته‌ی شاهدانه، کنف هندی، الیاف حاصل از چوب درختان شامل الیاف درخت کاج و درخت افرا و همچنین بقایای گیاهی مزارع کشاورزی شامل کاه و شلتوک برنج، باکاس و ساقه پنبه. بررسی سینتیک تخریب حرارتی نشان داد برای بیشتر الیاف حدود 60% از تخریب حرارتی بین بازه‌ی دمایی 215 تا 310°C اتفاق می‌افتد. همچنین برای بیشتر الیاف مورد بررسی، انرژی فعال‌سازی در بازه دماهای فرآوری پلیمرها، بین 160 تا 170kJ/mol تغییر می‌کند (Yao et al., 2008).

در پژوهشی دیگر تخریب حرارتی سه پلیمر نفتی شامل پلی‌اتیلن با چگالی پایین و بالا (LDPE و HDPE) و پلی‌پروپیلن (PP)، در کنار پلیمر زیست تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید (PLA) با استفاده از آنالیز تخریب حرارتی دینامیکی مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از روش‌های مختلف ریاضی، پارامترهای سینتیک تخریب حرارتی محاسبه شد. بر اساس نتایج این مطالعه، انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده برای این پلیمرها با تغییر نسبت تبدیل در طول فرآیند تغییر می‌کرد به‌طوری‌که انرژی فعال‌سازی برای LDPE در بازه 162 تا 242kJ/mol برای HDPE در بازه 146 تا 241kJ/mol، برای PP در بازه 136 تا 173kJ/mol و برای PLA در بازه 99 تا 113kJ/mol قرار داشت.

3- Ross  
4- Agria

1- Gelatin extracted from chicken feet blending with potato whole flour (GC)  
2- Potato whole flour (P)

## استخراج ژلاتین

پای مرغ تهیه شده پس از یخ‌زدایی، شستشو و تمیز کردن، به قطعات 0/5 سانتی‌متری تقسیم شد و پس از حذف استخوان‌ها، مواد باقی‌مانده به‌عنوان ماده اولیه برای استخراج ژلاتین مورد استفاده قرار گرفت. این روش مطابق با روش استفاده شده توسط (Irwandi et al., 2009) انجام شد. قطعات کوچک پای مرغ ابتدا در محلول 0/2 درصد هیدروکسید سدیم خیسانده شد تا مواد غیرکلاژنی حذف شود. این مخلوط به مدت 40 دقیقه در دمای 22-28°C بهم زده شد. سپس محلول قلیایی تخلیه شد و مواد باقی‌مانده سه مرتبه با آب مقطر شسته شد. پس از تیمار قلیایی، مواد نامطلوب حذف شده و بافت باقی‌مانده

نرم و آماده‌ی استخراج ژلاتین شد. سپس نمونه‌ها به مدت 40 دقیقه در محلول اسید استیک 0/2 درصد خیسانده شد و پس از حذف محلول اسیدی و شستشو، pH مواد باقی‌مانده نرمال شد. مرحله نهایی استخراج ژلاتین با آب مقطر (به نسبت 9 سهم آب و 1 سهم پای مرغ) و به مدت 90 دقیقه با دمای 70 درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد. مواد باقی‌مانده پس از عبور از صافی با استفاده از یک خشک‌کن انجمادی (Pishtaz Engineering Co.) خشک شد و سپس آسیاب شد تا پودر ژلاتین تهیه شود. در جدول 1، اجزای تشکیل‌دهنده پای مرغ و ژلاتین استخراج شده از آن آورده شده است.

جدول 1- آنالیز اجزای تشکیل‌دهنده پای مرغ و ژلاتین استخراج شده در این پژوهش

نوع ماده	اجزا (% وزنی)			
	رطوبت	پروتئین	کربوهیدرات	چربی
پای مرغ	61/56 ± 1/80	17/25 ± 1/28	18/33 ± 2/15	2/69 ± 0/58
ژلاتین استخراج شده	5/57 ± 0/78	89/17 ± 1/76	3/76 ± 1/10	1/37 ± 0/18

## شکل‌دهی بیوپلاستیک‌ها

برای تهیه نمونه‌ها از روش قالب‌گیری فشاری مطابق با روش استفاده شده توسط (Jerez et al., 2007) استفاده شد. برای این منظور، برای تیمار شاهد: 70% وزنی آرد کامل سیب‌زمینی با 30% وزنی گلیسرول و برای تیمار آمیخته: 20% ژلاتین، 50% آرد کامل سیب‌زمینی و 30% گلیسرول با همزن آشپزخانه به مدت نیم ساعت مخلوط شدند. سپس خمیر حاصل در قالب پیش گرم شده با دمای 120°C ریخته شد و به مدت 7 دقیقه تحت فشار 10MPa قرار گرفت. در نهایت نمونه‌ها از قالب خارج شد و پیش از آزمون به مدت 24 ساعت در شرایط محیطی قرار داده شد.

## آنالیز تخریب حرارتی

آنالیز تخریب حرارتی دینامیکی به‌وسیله دستگاه وزن‌سنجی حرارتی مدل TGA50, Shimadzu, Japan انجام شد. نمونه‌های بیوپلاستیک در این دستگاه از دمای محیط تا دمای 750°C با 4 نرخ گرمادهی مختلف (30°C/min، 20، 10، 5) حرارت داده شد. این آزمون در صفحه پلاتینی و در مجاورت جریان نیتروژن با آهنگ 50mL/min انجام شد. نتایج اولیه‌ی این آنالیز، بر اساس درصد جرم باقی‌مانده از جرم اولیه نمونه‌ها در هر دما برای نرخ‌های مختلف گرمادهی آورده شد. مقادیر بدست آمده از تغییرات جرم نمونه‌ها با افزایش درجه حرارت برای نرخ‌های مختلف حرارت‌دهی، به‌منظور محاسبه پارامترهای سینتیک تخریب حرارتی استفاده شد.

## بررسی سینتیک تخریب حرارتی

وقتی به یک نمونه حرارت داده می‌شود، جرم آن به تدریج کم می‌شود. نرخ تغییر جرم نمونه یا نرخ تبدیل به‌طور کلی از معادله بنیادی زیر تبعیت می‌کند که در تمام مدل‌های مورد بررسی در این پژوهش در حالت عمومی به صورت معادله 1 است (Vyazovkin et al., 2014):

$$d\alpha/dt = kf(\alpha) \quad (1)$$

$k$  ثابت سینتیک،  $d\alpha/dt$  نرخ تبدیل و  $f(\alpha)$  مدل واکنش و تابعی از مکانیزم واکنش واقعی می‌باشد. در این معادله نرخ تبدیل در یک درجه حرارت ثابت به‌عنوان تابعی از کاهش غلظت واکنش‌دهنده و با نرخ ثابت معرفی می‌شود. در این مطالعه، نسبت تبدیل  $\alpha$  به‌صورت معادله 2 تعریف شده است:

$$\alpha = (W_0 - W_t)/(W_0 - W_f) \quad (2)$$

در این معادله،  $W_0$ ،  $W_t$  و  $W_f$  به‌ترتیب معرف وزن نمونه در زمان  $t$ ، وزن اولیه و وزن نهایی نمونه هستند. پارامتر ثابت سینتیک  $k$ ، در حالت عمومی بر اساس معادله آرنیوس و به‌صورت معادله 3 تعریف می‌شود (Vyazovkin et al., 2011):

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

در این رابطه،  $E$  انرژی فعال‌سازی ظاهری (kJ/mol)،  $R$  ثابت عمومی گازها (8.314472 J/(mol.K))،  $A$  پارامتر ثابت نمایی یا ضریب بسامد (1/min) و  $T$  درجه حرارت مطلق (K) هستند. با ترکیب معادله 1 و 3، معادله 4 به‌دست می‌آید:

در روش فلین - وال - اوزاوا (FWO) <sup>1</sup> (Flynn, 1997; Ozawa, 1965) برای برآورد انتگرال دما، از تقریب ارائه شده به وسیله دوپل (Doyle, 1962) که در رابطه 9 آورده شده، استفاده می‌شود:

$$p(x) \cong \exp(-2.315 + 0.4567x) \quad (9)$$

بنابراین رابطه استفاده شده در روش FWO را می‌توان بر اساس رابطه 10 نوشت:

$$\ln \beta_i = \text{Const.} - 1.052 \left( \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \right) \quad (10)$$

$E_\alpha$  در رابطه 10 با محاسبه شیب نمودارهای  $\ln \beta_i$  در مقابل  $1/T_i$  برای هر  $\alpha$  به دست می‌آید. روش FWO معمول‌ترین روش ایزوکانورژنال است که نسبت به روش‌های مختلف مطالعه سینتیک بیشتر استفاده می‌شود (Vyazovkin et al., 2011; Vyazovkin et al., 2014).

در روش کیسینجر - آکاهیرا - سانوز (KAS) <sup>2</sup> (Akahira & Sunose, 1971)، برای محاسبه انتگرال دما از تقریب ارائه شده توسط مورای و وایت (Murray & White, 1955) به صورت معادله 11 استفاده می‌شود:

$$p(x) \cong \frac{e^{-x}}{x^2} \quad (11)$$

بنابراین روش KAS به صورت معادله 12 بیان می‌شود:

$$\ln \left( \frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \text{const.} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (12)$$

$E_\alpha$  موجود در رابطه 12 با محاسبه شیب نمودارهای  $\ln(\beta_i/T_i^2)$  در مقابل  $1/T_i$  برای مقادیر مختلف  $\alpha$  به دست می‌آید. روش KAS در مقایسه با روش FWO روش دقیق‌تری محسوب می‌شود (Vyazovkin et al., 2014).

#### محاسبه ثابت نمایی یا ضریب بسامد

اگرچه روش‌های ایزوکانورژنال مقادیر انرژی فعال‌سازی را خیلی دقیق فراهم می‌کنند اما این روش‌ها ضریب بسامد را برای واکنش‌دهنده‌ها محاسبه نمی‌کنند. برای محاسبه هر دو پارامتر انرژی فعال‌سازی و ضریب بسامد، معادله کیسینجر مطابق با رابطه 13 می‌تواند استفاده شود (Kim, 2010; Yuan et al., 2017):

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_m^2} \right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln \left( \frac{AR}{E} \right) \quad (13)$$

$$d\alpha/dt = A \exp \left( -\frac{E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (4)$$

در یک فرآیند TGA دینامیکی، نرخ افزایش حرارت ( $\beta$ ) ثابت بوده و دما در هر لحظه بر اساس معادله 5 تعریف می‌شود:

$$T = \beta t + T_0 \rightarrow dT/dt = \beta \quad (5)$$

با جایگذاری معادله 5 در معادله 4، معادله 6 به دست می‌آید:

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (6)$$

معادلات 4 و 6، معادله‌های اساسی در محاسبه پارامترهای سینتیک تخریب حرارتی بر اساس داده‌های آزمون TGA هستند. دو پارامتر اساسی موجود در معادله 6 عبارتند از:  $E$  (انرژی فعال‌سازی) و  $A$  (پارامتر ثابت نمایی یا ضریب بسامد). انرژی فعال‌سازی یک واکنش‌دهنده میزان انرژی مورد نیاز برای تحریک واکنش‌دهنده‌ها به یک حالت فعال است که در آن واکنش اتفاق می‌افتد. این انرژی برای شکستن پیوندهای اساسی و تولید یک ترکیب فعال یا حالت گذار استفاده می‌شود که در طی آن واکنش‌های بیشتر به وسیله خود ماده انجام می‌شود (Vyazovkin et al., 2011). پارامتر ثابت نمایی یا ضریب بسامد می‌تواند به عنوان تعداد برخورد در واحد زمان که در جهت صحیح اتفاق می‌افتد تا واکنش انجام شود، تعریف شود (Vyazovkin et al., 2014).

در حین انجام محاسبات سینتیک، اغلب شکل انتگرالی مدل واکنش در قالب پارامتر  $\alpha$ ، به صورت معادله 7 در نظر گرفته می‌شود (Dhyani et al., 2017):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^{t\alpha} \frac{-E}{e^{RT}} dt \quad (7)$$

#### روش‌های ایزوکانورژنال انتگرالی برای تعیین انرژی فعال‌سازی

برای یک فرآیند غیر هم‌دما با نرخ افزایش حرارت ثابت، معادله 7 به صورت معادله 8 خواهد بود (Dhyani et al., 2017):

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \frac{-E}{e^{RT}} dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (8)$$

در این رابطه، جمله  $p(x)$ ، راه حل تحلیلی ندارد. بنابراین روش‌های مختلف ایزوکانورژنال انتگرالی بر اساس فرضیات مختلف ریاضی برای جمله  $p(x)$  می‌باشد.

میزان انرژی فعال‌سازی بر اساس روش KAS در رابطه 14 محاسبه شد.

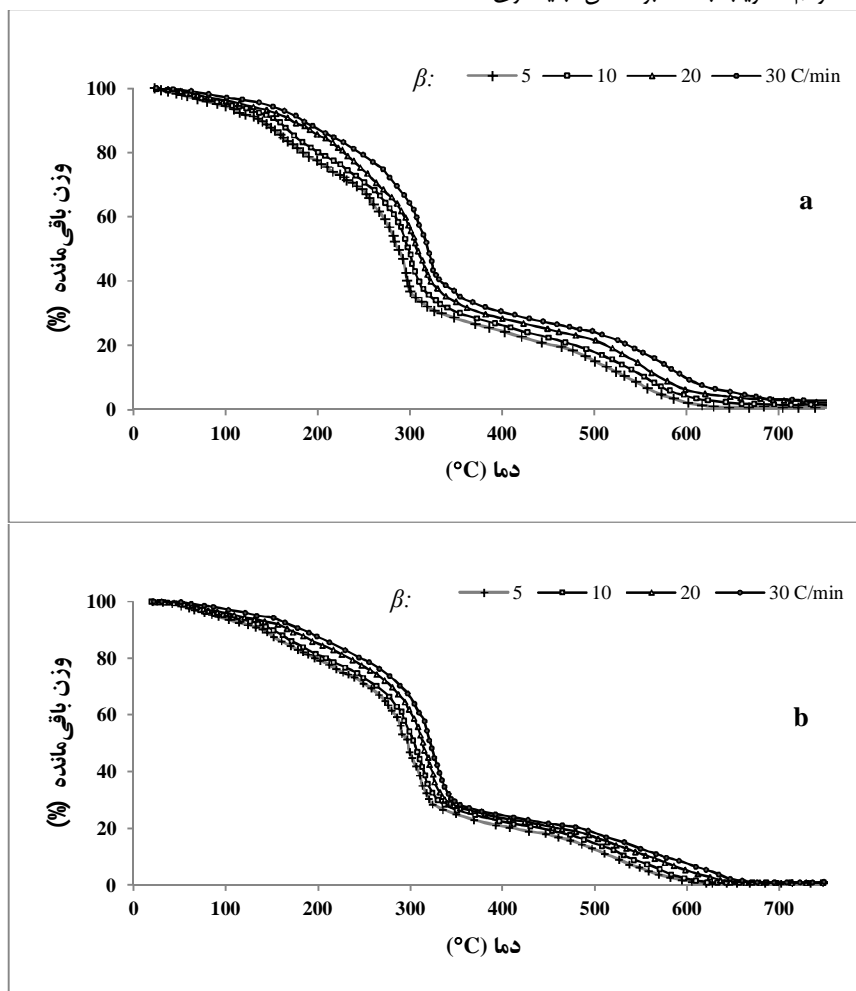
### نتایج و بحث

نتایج آزمون تخریب حرارتی برای بیوپلاستیک‌های آمیخته ژلاتین و آرد کامل سیب‌زمینی (GC) و نمونه شاهد (P) که آرد کامل سیب‌زمینی به تنهایی استفاده شده بود، در شکل 1 نشان داده شده است که تغییر درصد وزنی باقی‌مانده دو نوع بیوپلاستیک با افزایش حرارت از دمای محیط تا دمای  $750^{\circ}\text{C}$  را در نرخ‌های مختلف افزایش دما (5، 10، 20 و  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های 1-a و 1-b، با افزایش نرخ گرمادهی در هر دو نوع بیوپلاستیک، مقاومت حرارتی نیز بیشتر می‌شود.

در این رابطه،  $T_m$  دمای بیشینه نمودار DTG یا دمایی است که در آن نرخ تبدیل بیشینه است. اگرچه روش کیسینجر بر اساس چند برنامه حرارت‌دهی استوار است اما در کل فرآیند تنها یک مقدار برای انرژی فعال‌سازی (متناظر با شیب نمودار  $\ln(\beta/T_m^2)$  در مقابل  $1/T_m$  برای مقادیر مختلف نرخ گرمادهی) محاسبه می‌شود (عمرانی‌فرد و همکاران، 1391). اما با استفاده از این روش چنانچه مقدار انرژی فعال‌سازی برای مقادیر مختلف از نسبت تبدیل وجود داشته باشد، می‌توان مقدار ضریب بسامد را از رابطه 14 محاسبه کرد:

$$A_{\alpha} = \frac{\beta E_{\alpha} \exp\left(\frac{E_{\alpha}}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (14)$$

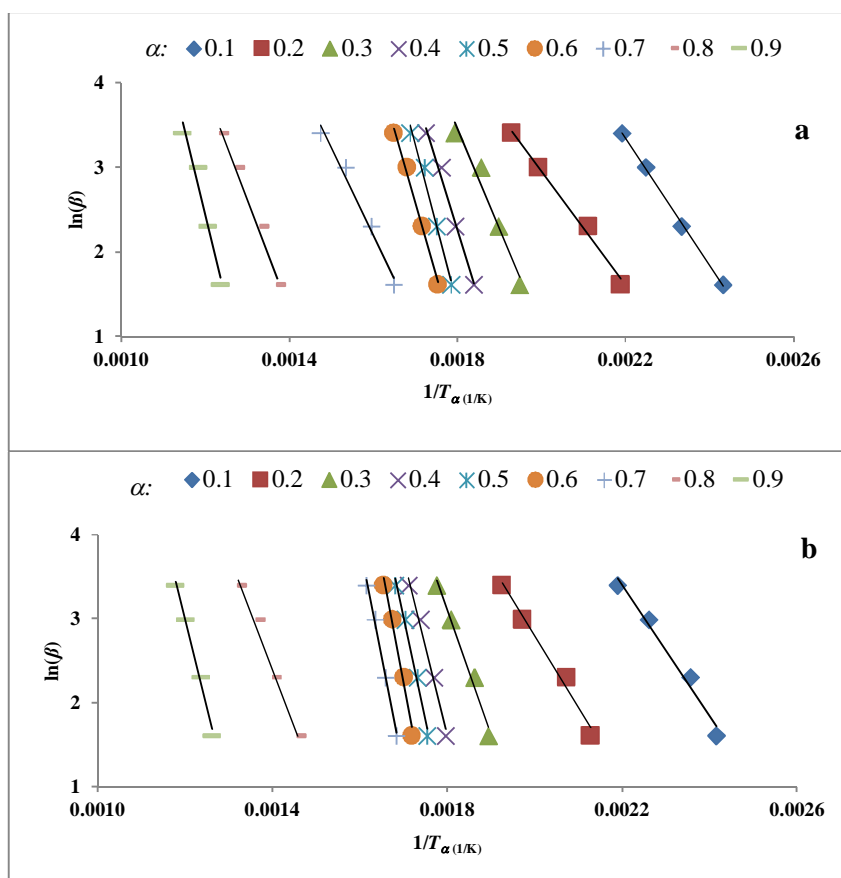
در این پژوهش، پس از مشتق‌گیری از نمودارهای TG در نرم‌افزار متلب و استخراج نقاط اکسترمم، ضریب بسامد بر اساس جایگذاری



شکل 1- نتایج آنالیز تخریب حرارتی بر اساس درصد وزنی باقی‌مانده برای بیوپلاستیک آمیخته (a) و بیوپلاستیک شاهد (b) در نرخ‌های حرارتی مختلف ( $\beta$ )

به‌عنوان مثال چنانچه در هر دما خطی عمودی به نتایج نمودارهای شکل 1، رسم شود، مشاهده می‌شود که در نرخ گرمادهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بیشترین کاهش جرم و در نرخ گرمادهی  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$  کمترین کاهش جرم در هر دو نوع پلاستیک مشاهده می‌شود. زیرا در نرخ‌های گرمادهی پایین، نمونه‌ها مدت زمان بیشتری در معرض حرارت قرار می‌گیرند تا به دمای مشخص برسند در حالی که در نرخ‌های دمایی بالا این مدت زمان کمتر است و در نتیجه تجزیه کمتری صورت می‌گیرد. مطالعات گذشته بر روی تخریب حرارتی مواد مختلف نیز نتایج مشابهی را با تغییر نرخ گرمادهی نشان می‌دهد (Das & Tiwari, 2017; Uttaravalli

2017; Dinda, 2017; Dhyani et al., 2017; Yao et al., 2008). برای این نتیجه دلایل متعددی از قبیل تغییر در اعمال نرخ حرارتی و در نتیجه تغییر مکانیزم تخریب حرارتی و همچنین انتقال حرارت ناکافی از مولد گرمایی به داخل نمونه‌ها در نرخ‌های حرارتی بالا بیان شده است. با این وجود می‌توان گفت که در نمونه‌های کوچک‌تر، دلیل دوم کم اثرتر می‌شود. بنابراین همان دلیل تغییر مکانیزم تخریب حرارتی با تغییر نرخ گرمادهی منطقی‌تر به نظر می‌رسد (Das & Tiwari, 2017).



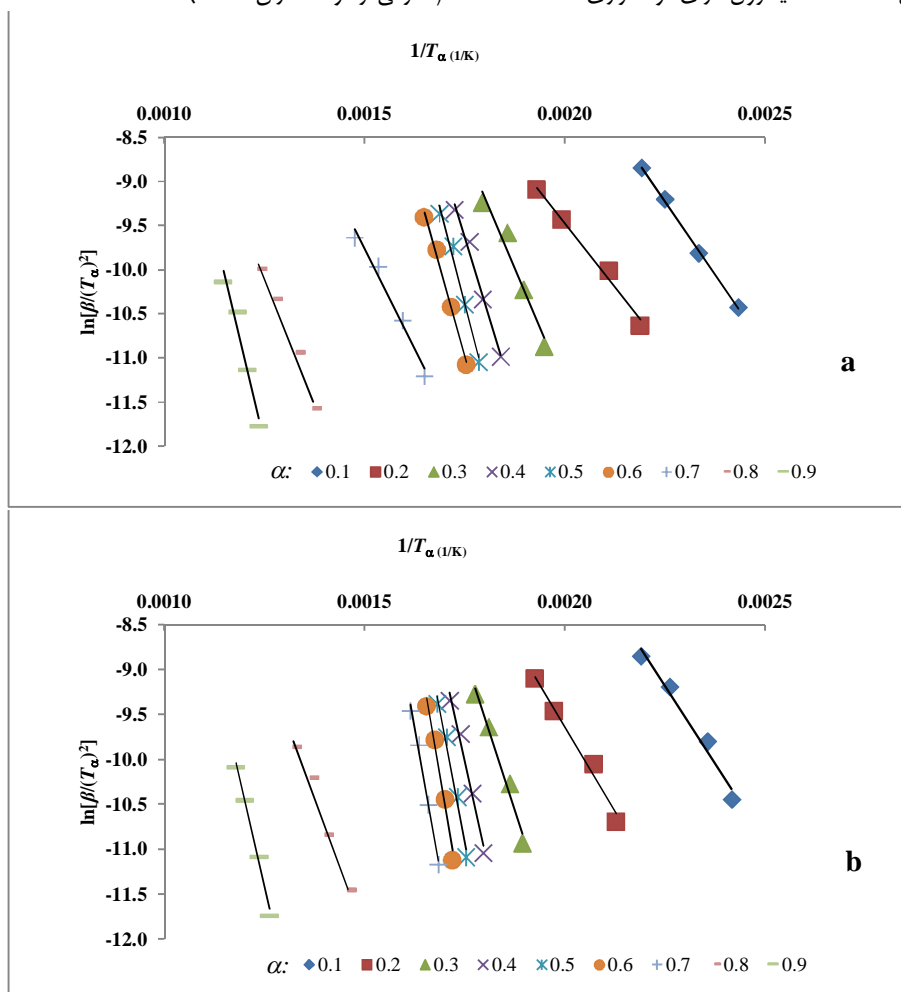
شکل 2- تعیین انرژی فعال‌سازی با استفاده از روش FWO در نسبت‌های تبدیل مختلف ( $\alpha$ ) برای بیوپلاستیک آمیخته (a) و بیوپلاستیک شاهد (b)

همانطور که در منحنی‌های شکل 1 ملاحظه می‌شود، کاهش جرم در دمای کمتر از  $170^{\circ}\text{C}$  در هر دو نوع بیوپلاستیک تقریباً ناچیز است. بین دماهای  $220^{\circ}\text{C}$  تا  $350^{\circ}\text{C}$ ، کاهش شدیدی در جرم نمونه‌ها رخ می‌دهد. پس از آن کاهش جرم با شیب ملایم‌تر و تدریجی تا دمای  $750^{\circ}\text{C}$  ادامه می‌یابد. کاهش جرم نمونه‌ها با افزایش حرارت می‌تواند به دلیل تبخیر مواد آلی فرار و به دنبال آن تجزیه پیوسته مواد زیستی ناشی از شکست بیشتر پیوندهای C-H و C-C باشد (Liang et al., 2014). بیش از 50% از جرم نمونه‌ها را ترکیبات نشاسته‌ای تشکیل می‌دهد. بر اساس مطالعات (Avella et al., 2002)، شروع تجزیه حرارتی نشاسته در دمای  $290^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد. نتایج پژوهش‌های گذشته همچنین نشان می‌دهد که دمای تخریب حرارتی ژلاتین نیز بسته به منشأ و روش استخراج، بطور تقریبی  $250^{\circ}\text{C}$  می‌باشد (Chuaynukul et al., 2014). بنابراین دو جزء پلیمری استفاده شده در ساختار بیوپلاستیک‌ها دارای دمای تخریب حرارتی نزدیک به هم و

شاهد (b)

در دماهای پایین هم باعث تبخیر سطحی آن می‌شود. دمای جوش گلیسرول حدود  $290^{\circ}\text{C}$  است که پس از رسیدن دمای نمونه‌ها به این دما، تمام گلیسرول تبخیر می‌شود. بنابراین با افزایش حرارت تا دمای  $170^{\circ}\text{C}$ ، به دلیل تجزیه و خروج مواد فرار و تبخیر سطحی گلیسرول، درصد وزنی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با تجزیه و خروج این مواد، حفره‌هایی در داخل نمونه‌ها ایجاد می‌شود که چگالی آن‌ها را کاهش داده و با افزایش دما نمونه‌ها دچار کاهش شدید جرم می‌شوند (عمرانی فرد و همکاران، 1391).

در محدوده‌ای است که در نمودار TG افت شدید مشاهده شده که ناشی از همین موضوع است. در هنگام استفاده از ژلاتین به دلیل ایجاد پیوندهای عرضی بین ترکیبات پلی‌ساکارید در آرد سیب‌زمینی و پلی‌پپتید در ساختار ژلاتین (Pommet *et al.*, 2003)، تاحدودی باعث محبوس شدن ذرات پروتئین در ساختار پلاستیک شده و در نتیجه دمای تخریب حرارتی بیوپلاستیک‌های آمیخته در مقایسه با سیب‌زمینی تنها، تفاوت چشمگیری ندارد. جزء دیگر استفاده شده در ساختار هر دو نوع بیوپلاستیک، گلیسرول است. ماده گلیسرول دارای مواد فراری است که



شکل 3- تعیین انرژی فعال‌سازی با استفاده از روش KAS در نسبت‌های تبدیل مختلف ( $\alpha$ ) برای بیوپلاستیک آمیخته (a) و بیوپلاستیک شاهد (b)

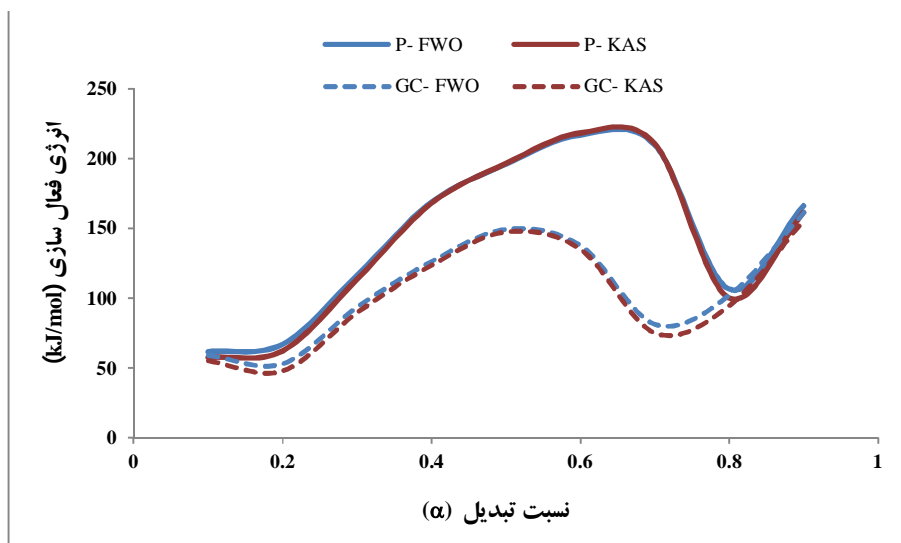
تبدیل کمتر از  $0/1$  و بیشتر از  $0/9$  در تحلیل‌ها آورده نشد، زیرا در این نواحی نرخ تخریب حرارتی بسیار ناچیز بوده و از طرفی دقت دستگاه برای تشخیص تغییر جرم آنقدر بالا نیست و باعث ایجاد خطا در نتایج خواهد شد. با استفاده از رابطه‌ی 10 و رسم نمودارهای  $\ln\beta_i$  در مقابل  $1/T_i$  (شکل 2-a و 2-b) و با استفاده از 4 نقطه به‌دست آمده، شیب نمودار با استفاده از رگرسیون نقاط به‌دست آمد و به دنبال آن انرژی

برای محاسبه انرژی فعال‌سازی با استفاده از مدل‌های معرفی شده، لازم است دمای مطلق متناظر با نسبت‌های تبدیل مختلف ( $0/1, 0/2, 0/3, 0/4, 0/5, 0/6, 0/7, 0/8$  و  $0/9$ ) در نرخ‌های گرمادهی ( $\beta$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) چهارگانه با استفاده از نتایج شکل 1، استخراج شود. در این صورت در هر نسبت تبدیل، 4 نقطه خواهیم داشت که از نمودارهای مختلف گرمادهی استخراج می‌شود. در این مطالعه مقادیر نسبت‌های



انرژی فعال‌سازی در طول فرآیند مقدار ثابتی نبوده و تغییر می‌کند و مقدار آن برای هر دو نوع بیوپلاستیک در نسبت‌های تبدیل 0/3 تا 0/7 از سایر نسبت‌های تبدیل بیشتر بوده و این نتیجه در هر دو روش FWO و KAS قابل مشاهده است. در شکل 4 تغییر انرژی فعال‌سازی در نسبت‌های تبدیل مختلف، برای بیوپلاستیک‌های آمیخته (GC) و شاهد (P) بر اساس دو روش FWO و KAS نشان داده شده است.

فعال‌سازی بر اساس روش FWO محاسبه شد. همچنین با استفاده از رابطه 12 و رسم نمودارهای  $\ln(\beta_i/T_i^2)$  در مقابل  $1/T_i$  (شکل 3-a و 3-b) برای مقادیر مختلف  $\alpha$ ، انرژی فعال‌سازی بر اساس روش KAS با استفاده از شیب رگرسیون نقاط در هر نسبت تبدیل محاسبه شد. با توجه به نتایج شکل‌های 2 و 3، می‌توان مشاهده کرد که شیب نمودار رگرسیون برای هر دو نوع بیوپلاستیک، در نسبت‌های تبدیل مختلف تغییر می‌کند و مقدار آن در نسبت‌های تبدیل 0/3 تا 0/7 در مقایسه با سایر نسبت‌های تبدیل بیشتر است که بنابراین می‌توان نتیجه گرفت



شکل 4- تغییر انرژی فعال‌سازی در نسبت‌های تبدیل مختلف ( $\alpha$ ) بر اساس دو روش FWO و KAS در بیوپلاستیک آمیخته (GC) و بیوپلاستیک شاهد (P)

به ترتیب تا 162 kJ/mol و 166/3 kJ/mol برای بیوپلاستیک‌های آمیخته و شاهد افزایش می‌یابد.

نتایج مشابه نیز در خصوص تغییر انرژی فعال‌سازی با تغییر نسبت تبدیل در مطالعات قبلی مشاهده شد (Kim, 2010; Liang *et al.*, 2014; Dhyani *et al.*, 2017; Yao *et al.*, 2008; Yuan *et al.*, 2017). به‌عنوان مثال مقادیر به‌دست آمده برای محدوده انرژی فعال‌سازی بر اساس دو روش FWO و KAS برای پلیمر PP به‌ترتیب 140 - 176 kJ/mol و 136 - 173 kJ/mol و برای پلیمر LDPE به ترتیب 165 - 242 kJ/mol و 162 - 242 kJ/mol گزارش شد (Das & Tiwari, 2017). تحقیقات گذشته همچنین نشان می‌دهد انرژی فعال‌سازی پلیمرهای زیستی در مقایسه با پلیمرهای نفتی، مقادیر کم‌تری می‌باشد. به‌عنوان مثال محدوده انرژی فعال‌سازی پلیمر PLA در محدوده 99 - 129 kJ/mol گزارش شد (Das & Tiwari, 2017) در حالیکه این مقادیر برای کاه سورگوم در محدوده 150 kJ/mol ~ 40~ (Dhyani *et al.*, 2017) گزارش شده است.

بر اساس این نتایج، برای بیوپلاستیک‌های آمیخته، بین مقادیر نسبت تبدیل 0/1 تا 0/2، انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد اما اختلاف انرژی فعال‌سازی در این دو نسبت تبدیل ناچیز است. اما در بیوپلاستیک‌های شاهد انرژی فعال‌سازی روند نسبتاً یکنواخت داشته و حدود 65 kJ/mol می‌باشد. با افزایش نسبت تبدیل تا 0/5، انرژی فعال‌سازی روندی افزایشی داشته و برای بیوپلاستیک‌های آمیخته از حدود 35/5 kJ/mol در نسبت تبدیل 0/2 تا 150 kJ/mol در نسبت تبدیل 0/5 افزایش می‌یابد. این روند افزایشی برای بیوپلاستیک‌های شاهد تا نسبت تبدیل 0/6 و مقدار 217 kJ/mol ادامه می‌یابد. بین نسبت‌های تبدیل 0/5 تا 0/7 در بیوپلاستیک‌های آمیخته، انرژی فعال‌سازی روندی کاهشی داشته و تا 81/6 kJ/mol کاهش می‌یابد. برای بیوپلاستیک‌های شاهد، این روند کاهشی بین نسبت‌های تبدیل 0/6 تا 0/8 بوده و انرژی فعال‌سازی در نسبت تبدیل 0/8 تا مقدار 106/5 kJ/mol کاهش می‌یابد. در محدوده نسبت تبدیل بالاتر از 0/8 انرژی فعال‌سازی در هر دو نوع بیوپلاستیک روندی افزایشی داشته و

در ساختار بیوپلاستیک‌ها، می‌توان برای اکستروژن و شکل‌دهی بیوپلاستیک‌ها از دماهای پایین‌تری استفاده کرد و در نتیجه انرژی مورد نیاز برای شکل‌دهی بیوپلاستیک‌ها را کاهش داد.

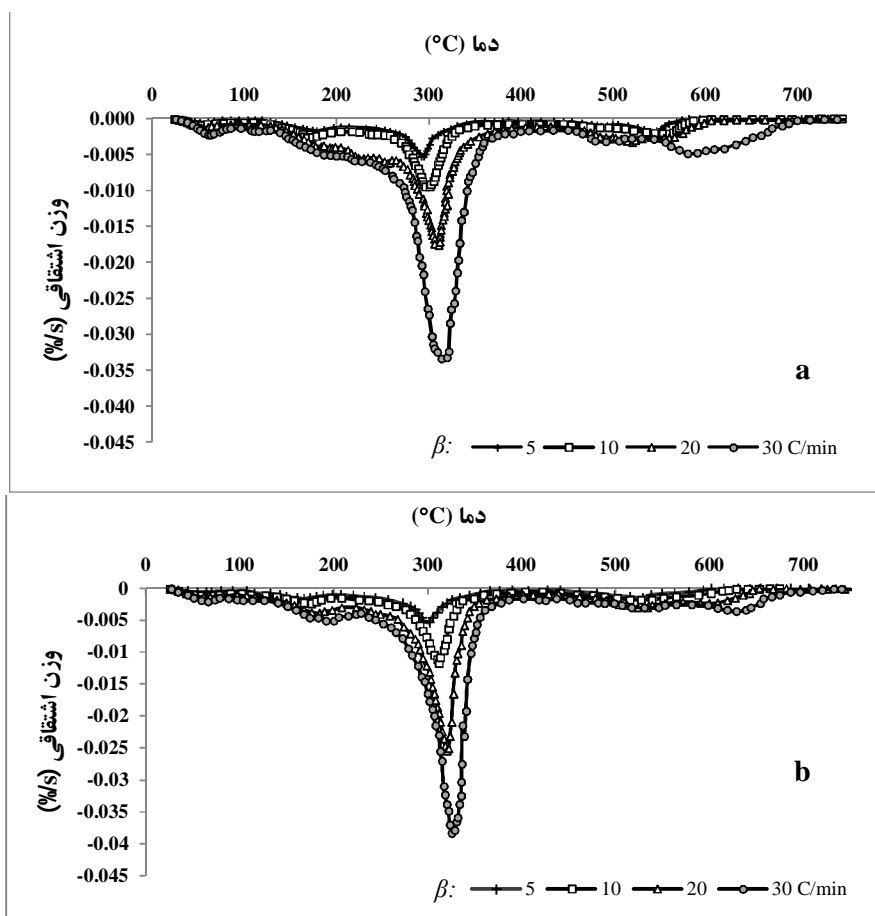
بر اساس نتایج منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی اشتقاقی (DTG)<sup>3</sup> نشان داده شده در شکل 5، که مشتق منحنی‌های افت وزنی باقی‌مانده دو نوع بیوپلاستیک نسبت به زمان می‌باشد، با افزایش نرخ گرمادهی، دمایی که در آن سرعت از دست رفتن جرم بیشینه است ( $T_m$ ) به سمت دماهای بزرگ‌تر پیش‌روی می‌کند. در هر دو نوع بیوپلاستیک، بیشینه از دست رفتن جرم برای نرخ‌های گرمادهی چهارگانه، بین دمای 250 تا 350°C اتفاق می‌افتد که می‌توان مشاهده کرد با افزایش نرخ گرمادهی، بیشینه منحنی نیز در هر دو نوع بیوپلاستیک افزایش می‌یابد که مقدار آن در بیوپلاستیک‌های شاهد در مقایسه با بیوپلاستیک‌های آمیخته در نرخ گرمادهی یکسان به‌طور میانگین 10 تا 12% بیشتر است. در این حالت با به‌دست آوردن دمای بیشینه که متناظر با دمای بالاترین مقدار از نمودارهای DTG می‌باشند (شکل 5-a و 5-b) و استفاده از انرژی فعال‌سازی محاسبه شده به روش KAS، می‌توان ثابت‌نمایی یا ضریب بسامد (A) را به کمک معادله 14 محاسبه کرد.

در شکل 6، تغییرات ضریب بسامد در نسبت‌های تبدیل مختلف برای بیوپلاستیک‌های آمیخته (GC) و شاهد (P) نشان داده شده است. مقادیر بدست آمده برای ضریب بسامد در محدوده نسبتاً وسیعی بین  $1/27 \times 10^{14}$  1/min تا  $1/25 \times 10^4$  1/min برای بیوپلاستیک‌های آمیخته و برای بیوپلاستیک‌های شاهد بین  $1/94 \times 10^{14}$  1/min تا  $1/82 \times 10^4$  1/min بسته به تغییرات نسبت تبدیل و نرخ‌های مختلف گرمادهی، تغییر می‌کند. این موضوع می‌تواند به دلیل ساختمان پیچیده ترکیبات موجود در ساختار بیوپلاستیک‌ها و پیچیدگی واکنشی باشد که در حین تخریب حرارتی اتفاق می‌افتد. بر اساس نتایج شکل 6، با افزایش نرخ گرمادهی، ضریب بسامد نیز در هر دو نوع بیوپلاستیک افزایش می‌یابد که این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش شدت برخوردها با افزایش نرخ گرمادهی باشد (Dhyani *et al.*, 2017). تغییر ضریب بسامد با تغییر نسبت تبدیل و نرخ گرمادهی و همچنین محدوده وسیع تغییرات آن توسط دیگر محققین نیز گزارش شده است (Dhyani *et al.*, 2017; Yuan *et al.*, 2017; Das & Tiwari, 2017). با مقایسه ضریب بسامد دو نوع بیوپلاستیک، نتایج نشان داد در تمام نسبت‌های تبدیل، با در نظر گرفتن نرخ‌های گرمادهی یکسان، ضریب بسامد بیوپلاستیک‌های شاهد بیشتر از بیوپلاستیک‌های آمیخته است. چنانچه مقدار ضریب بسامد کم باشد، نشان‌دهنده واکنش‌پذیری کم سیستم است که در بیشتر موارد می‌تواند نشان‌دهنده واکنش‌هایی باشد که تنها در سطح نمونه‌ها اتفاق می‌افتد. از طرف دیگر مقادیر بالای ضریب

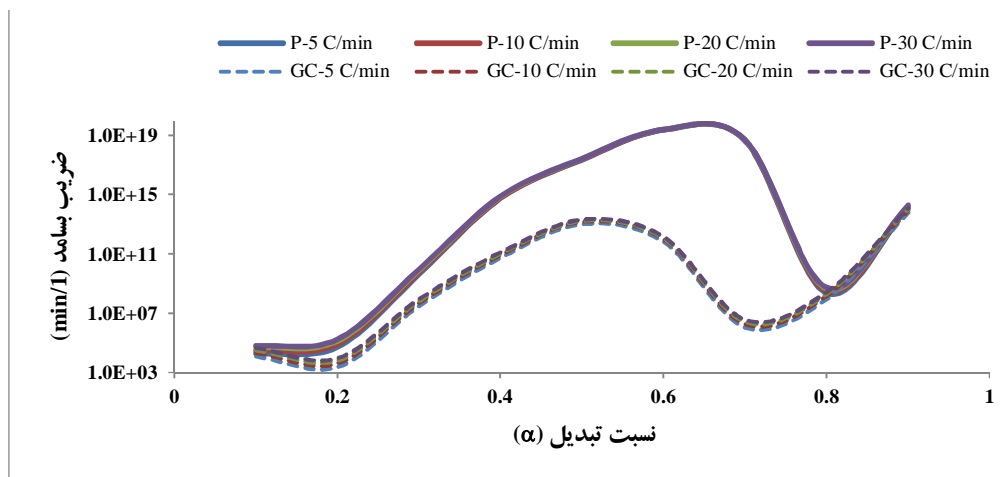
بر اساس مطالعات انجام گرفته، افزایشی بودن روند انرژی فعال‌سازی با افزایش نسبت تبدیل، نشان‌دهنده وقوع یک واکنش گرمازا است (Shlensky *et al.*, 1988). اصولاً واکنش‌های حاصل از تخریب حرارتی، واکنش‌هایی رقابتی بوده که نرخ واکنش بر اساس رقابت میان پیوندهای درون مولکولی و پیوند میان اجزای مواد در انجام واکنش، تغییر می‌کند (Shlensky *et al.*, 1988). اگر انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش کاهش یابد، نشان می‌دهد که واکنش گرماگیر و برگشت‌ناپذیر است (Yuan *et al.*, 2017). باید توجه داشت که پیشرفت واکنش (با افزایش نسبت تبدیل) اساساً وابسته به دمای واکنش است و بنابراین تغییرات انرژی فعال‌سازی می‌تواند به دلیل تغییرات گرمادهی یا گرماگیری تخریب مواد زیستی مختلف که اجزای مواد را می‌سازند باشد (Vyazovkin *et al.*, 2014).

به دلیل وجود روابط ریاضی مختلف و همچنین تخمین‌های متفاوتی که در هر کدام از روش‌های ایزوکانونرژنال استفاده شده وجود دارد، در مقادیر انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده با روش‌های FWO و KAS نیز تفاوت اندکی مشاهده می‌شود. نتایج مشابهی نیز در مطالعات قبلی برای تخمین انرژی فعال‌سازی پلیمرهای مختلف با روش‌های FWO و KAS مشاهده شد (Yuan *et al.*, 2017; Das & Tiwari, 2017). مقایسه دو روش استفاده شده برای محاسبه انرژی فعال‌سازی نشان می‌دهد که در هر دو نوع بیوپلاستیک، روش FWO نسبت به روش KAS، مقادیر انرژی فعال‌سازی را به میزان بزرگتری محاسبه می‌کند اما اختلاف اعداد محاسبه شده در محدوده نسبت تبدیل 0/3 تا 0/7 ناچیز است. بیشینه انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای بیوپلاستیک‌های آمیخته (GC) به روش FWO در نسبت تبدیل 0/9 و برابر 162 kJ/mol و پس از آن در نسبت تبدیل 0/5 و برابر 150 kJ/mol مشاهده شد، در حالی که بیشینه انرژی فعال‌سازی بیوپلاستیک‌های شاهد (P) در نسبت تبدیل 0/6 و برابر 217 kJ/mol مشاهده شد. با مقایسه انرژی‌های فعال‌سازی دو نوع بیوپلاستیک در نسبت‌های تبدیل مشخص، می‌توان مشاهده کرد که انرژی فعال‌سازی بیوپلاستیک‌های آمیخته (GC) به‌خصوص در محدوده نسبت تبدیل 0/3 تا 0/7 که بالاترین کاهش جرم اتفاق می‌افتد، از انرژی فعال‌سازی بیوپلاستیک‌های شاهد (P) کمتر است. علت این امر به دلیل وجود ژلاتین در ساختار بیوپلاستیک‌های آمیخته است. هرچند دمای تخریب حرارتی ژلاتین 250°C~ می‌باشد، اما دمای دنا توره شدن ژلاتین حدود 40°C گزارش شده است (Chuaynukul *et al.*, 2014) که به دلیل گسست ساختار ژلاتینی با افزایش حرارت، انرژی فعال‌سازی را کاهش می‌دهد. این نتیجه به‌خصوص در نسبت‌های تبدیل پایین که بسیاری از فرآیندهای شکل‌دهی و آماده‌سازی مواد برای قالب‌گیری بیوپلاستیک‌ها را در بر می‌گیرد، نشان می‌دهد که با استفاده از ژلاتین

بسامد نشان‌دهنده واکنش‌پذیری بالای سیستم می‌باشد (Yuan *et al.*, 2017).



شکل 5- منحنی‌های DTG برای بیوپلاستیک آمیخته (a) و بیوپلاستیک شاهد (b) برای نرخ‌های مختلف گرمادهی ( $\beta$ )



شکل 6- تغییر ضریب بسامد در نسبت‌های تبدیل مختلف برای بیوپلاستیک‌های آمیخته (GC) و شاهد (P) در نرخ‌های گرمادهی مختلف

## نتیجه‌گیری

پایین‌تری استفاده کرد و در نتیجه انرژی مورد نیاز برای شکل‌دهی بیوپلاستیک‌ها را کاهش داد. با محاسبه‌ی ثابت سینتیکی  $k$  (معادله 3)، به کمک مقادیر انرژی فعال‌سازی و ضریب بسامد به‌دست آمده در این پژوهش، نتایج نشان داد این پارامتر وابسته به نرخ گرمادهی و نسبت تبدیل است. به‌طوریکه با افزایش نرخ گرمادهی و نسبت تبدیل در هر دو نوع بیوپلاستیک، ثابت سینتیکی  $k$  افزایش می‌یابد. با مقایسه مقادیر به‌دست آمده برای بیوپلاستیک‌های آمیخته و شاهد مشاهده شد که در نرخ گرمادهی  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ، از نسبت تبدیل  $0/1$  تا قبل از نسبت تبدیل  $0/8$ ، ثابت سینتیکی بیوپلاستیک شاهد ( $0/001$  تا  $1/384$   $1/\text{min}$ ) بیش‌تر از بیوپلاستیک آمیخته ( $0/001$  تا  $0/382$   $1/\text{min}$ ) است. اما در نسبت‌های تبدیل بالاتر از  $0/8$ ، ثابت سینتیکی بیوپلاستیک آمیخته ( $15$  تا  $5480$   $1/\text{min}$ ) بیش‌تر از شاهد ( $5$  تا  $3040$   $1/\text{min}$ ) است.

## تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت مالی دانشگاه فردوسی مشهد در قالب طرح پژوهشی شماره 3 با شماره 39891 تشکر و قدردانی می‌گردد.

در این پژوهش سینتیک تخریب حرارتی دینامیکی بیوپلاستیک‌های حاصل از آمیخته ژلاتین پای مرغ و آرد کامل سیب‌زمینی (GC) و بیوپلاستیک شاهد (P) که آرد کامل سیب‌زمینی به تنهایی استفاده شده بود مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. در این پژوهش دو مدل فلین-وال - اوزاوا (FWO) و کیسینجر - آکاهیرا - سانوز (KAS) مورد توجه قرار گرفت که با استفاده از هر کدام از این مدل‌ها، ثابت‌های سینتیک تخریب حرارتی برای نمونه‌های بیوپلاستیک محاسبه شد. با مقایسه انرژی‌های فعال‌سازی دو نوع بیوپلاستیک در نسبت‌های تبدیل مشخص، مشاهده شد که انرژی فعال‌سازی بیوپلاستیک‌های آمیخته (GC) به خصوص در محدوده نسبت تبدیل  $0/3$  تا  $0/7$  که بالاترین کاهش جرم اتفاق می‌افتد، از انرژی فعال‌سازی بیوپلاستیک‌های شاهد (P) کمتر است. این نتیجه در نسبت‌های تبدیل پایین هم که بسیاری از فرآیندهای شکل‌دهی و آماده‌سازی مواد برای قالب‌گیری بیوپلاستیک‌ها را در بر می‌گیرد صادق است و نشان می‌دهد که با استفاده از ژلاتین در ساختار بیوپلاستیک‌ها، می‌توان برای اکستروژن و شکل‌دهی بیوپلاستیک‌ها از دماهای

## منابع

- اولیایی، س.ا.، مؤیدی، ع.ا. و قنبرزاده، ب.، 1396، اثر مونت‌موریلونیت (MMT) بر مشخصه‌های ساختاری، نوری و حرارتی فیلم‌های نانوبیوکامپوزیتی نشاسته سیب‌زمینی تولید شده در ایران. فصلنامه فناوری‌های نوین غذایی، 15، 89-105.
- داورپناه، ز.، کرامت، ج.، همدی، ن.، شاهدهی، م. و بهزاد، ط.، 1393، خواص فیلم میکروکامپوزیت ژئین حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده. فصلنامه علوم و فناوری‌های نوین غذایی، 5، 49-56.
- عمرانی فرد، ح.، غضنفری مقدم، ا.، شمسی، م. و عطائی، ا.، 1391، تعیین برخی خواص مکانیکی و بررسی سینتیکی تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از سلولوز کاه و آرد گندم. مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، 25، 65-74.
- Akahira, T. & Sunose, T., 1971, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *J. Res. Rep. Chiba. Inst. Technol.*, 16, 22-31.
- Avella, M., Errico, M.E., Rimedio, R. & Sadocco, P., 2002, Preparation of biodegradable polyesters/high-amylose-starch composites by reactive blending and their characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 1432-1442.
- Chuaynukul, K., Prodpran, T. & Benjakul, S., 2014, Preparation, thermal properties and characteristics of gelatin molding compound resin. *J. Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 2, 1-9.
- Chuaynukul, K., Prodpran, T. & Benjakul, S., 2015, Properties of thermo-compression molded bovine and fish gelatin films as influenced by resin preparation condition. *J. International Food Research*, 22, 1095-1102.
- Das, P. & Tiwari, P., 2017, Thermal degradation kinetics of plastics and model selection. *J. Thermochimica Acta*, 654, 191-202.
- Das, S., Routray, M. & Nayak, P., 2008, Spectral, thermal, and mechanical properties of furfural and formaldehyde cross-linked soy protein concentrate: a comparative study. *J. Polym. Plast Technol. Eng.*, 47, 576-582.
- Dhyani, V., Kumar, J. & Bhaskar, T., 2017, Thermal decomposition kinetics of sorghum straw via thermogravimetric analysis. *J. Bioresource Technology*, 245, 1122-1129.
- Doyle, C.D., 1962, Estimating isothermal life from thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 639-642.
- Flynn, J.H., 1997, The temperature integral-its use and abuse. *J. Thermochim. Acta.*, 300, 83-92.
- Hashim, P., MohdRidzwan, M.S. & Bakar, J., 2014, Isolation and characterization of collagen from chicken feet. *J. International Scholarly and Scientific Research and Innovation*, 8, 250-254.
- Irwandi, J., Faridayanti, S., Mohamer, E.S.M., Hamzah, M.S., Torla, H.H. & Man, Y.B.C., 2009, Extraction and characterization of gelatin from different marine fish species in Malaysia. *J. International Food Research*, 16, 381-389.

- Jerez, A., Partal, P., Martinez, I., Gallegos, C. & Guerrero, A., 2007, Protein-based bioplastics: Effect of thermo-mechanical processing. *J. Rheologica. Acta.*, 46, 711–720.
- Kim, S.H., 2010, Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste. *J. Waste Lube Oil Comp*, 44, 5313–5317.
- Liang, Y., Cheng, B., Si, Y., Cao, D., Jiang, H., Han, G. & Liu, X., 2014, Thermal decomposition kinetics and characteristics of *Spartina alterniflora* via thermogravimetric analysis. *J. Renewable Energy*, 68, 111–117.
- Murray, P. & White, J., 1955, Kinetics of the thermal dehydration of clays. Part IV. Interpretation of the differential thermal analysis of the clay minerals. *J. Trans. Br. Ceram. Soc.*, 54, 204–238.
- Ozawa, T., 1965, A new method of analyzing thermogravimetric data. *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881–1886.
- Pommet, M., Redl, A., Morel, M.H., Domenek, S. & Guilbert, S., 2003, Thermoplastic processing of protein-based bioplastics: Chemical engineering aspects of mixing, extrusion and hot molding. *J. Macromolecular Symposia*, 197, 207–218.
- Shlensky, O.F., Vaynsteyn, E.F. & Matyukhin, A.A., 1988, Dynamic thermal decomposition of linear polymers and its study by thermoanalytical methods. *J. Therm. Anal.*, 34, 645–655.
- Sun, S., Song, Y. & Zheng, Q., 2007, Morphologies and properties of thermo-moulded biodegradable plastics based on glycerol-plasticized wheat gluten. *J. Food Hydrocol.*, 21, 1005–10013.
- Swain, S., Rao, K. & Nayak, P., 2005, Biodegradable polymers. Part II. Thermal degradation of biodegradable plastics cross-linked from formaldehyde-soy protein concentrate. *J. Therm. Anal. Calorim.* 79, 33–38.
- Uttaravalli, A.N. & Dinda, S., 2017, Kinetics of thermal decomposition of ketonic resins. *J. Materials Today Communications*, 12, 88–94.
- Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C. & Sbirrazzuoli, N., 2011, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *J. Thermochim. Acta.*, 520, 1–19.
- Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M.L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N. & Suñol, J.J., 2014, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *J. Thermochim. Acta.*, 590, 1–23.
- Widyasari, R. & Hashim, S., 2014, Extraction and characterization of gelatin from chicken feet by acid and ultrasound assisted extraction. *J. Food and Applied Bioscience*, 2, 85–97.
- Yao, F., Wu, Q., Lei, Y., Guo, W. & Xu, Y., 2008, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *J. Polymer Degradation and Stability*, 93, 90–98.
- Yuan, X., He, T., Cao, H. & Yuan, Q., 2017, Cattle manure pyrolysis: kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *J. Renewable Energy*, 107, 489–496.

## Studying the Dynamic Thermal Decomposition Kinetics of Whole Potato Flour and Chicken Feet Gelatin Blending based Bioplastic

H. Omrani Fard<sup>1</sup>, M. H. Abbaspour- Fard<sup>2\*</sup>, M. Khojastehpour<sup>3</sup>, A. Dashti<sup>4</sup>

Received: 2018.07.31

Accepted: 2019.01.28

**Introduction:** One of the new methods for improving the mechanical properties of bioplastics is the production of blending based bioplastics. Recent studies show that proteins, in combination with starch, form a strong network of hydrogen bonds and intermolecular interactions that resulted stable 3-D materials. The big problem in the commercialization of blending based bioplastics is the lack of industrial machinery for the continuous production of bioplastics with the direct use of biopolymers. Industrial production of bioplastics is accompanied by increasing heat along with applying the pressure. It is necessary to know the kinetics of thermal degradation of bioplastics to study thermal behavior at different temperatures in order to design bioplastics processing devices and molding machines, software modeling of processes, mass and energy equilibrium, and optimizing energy consumption in the production process along with improving the thermal properties of the bioplastics.

**Materials and methods:** In this study, the dynamics thermal decomposition of bioplastics prepared from a mixture of potato whole flour-gelatin and glycerol with a control sample consisting of potato whole flour and glycerol was investigated and compared. The gelatin was extracted from chicken feet using chemical methods. In this research, two isoconversional models including Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) models were considered. Using each of these models, thermal decomposition kinetic parameters were calculated for bioplastic samples.

**Result and discussion:** The results showed that the maximum activation energy of the mixed bioplastics determined 162 and 150 kJ/mol by FWO method at the conversion ratio of 0.9 and 0.5 respectively, while it was 217 kJ/mol at the ratio of 0.6 for control bioplastics. The amounts of kinetic parameters calculated in this study, were able to determine the thermal behavior at different temperatures and the thermal decomposition process. Also, it can help to redesign and optimize the methods of molding and shaping of potato-gelatin based bioplastics by the use of existing machinery in the industry.

**Keywords:** Activation energy, bioplastic, gelatin, potato, thermal decomposition kinetics.

---

1, 2 and 3. Ph.D. Student, Professor and Associate Professor, Department of Biosystems Engineering, Faculty of Agriculture, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

4. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran.

(\*-Corresponding Author Email: abaspour@um.ac.ir)