

Pyrolysis of Bioplastics Based on Bovine Gelatin-Potato Flour and Whey Protein-Potato Flour Blends and Their Kinetics and Thermodynamic Analysis

Hesam Omrani-Fard¹, Mohammad Hossein Abbaspour-Fard¹, Mehdi Khojastepour^{1*}, and Ali Dashti²

1. Department of Biosystems Mechanical Engineering, Faculty of Agriculture, 2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering; Ferdowsi University of Mashhad, Postal Code 9177948978, Mashhad, Iran

Received: 23 August 2018, accepted: 25 December 2018

ABSTRACT

Hypothesis: The pyrolysis process of bioplastics, prepared from a mixture of two animal proteins and whole potato flour, was studied and their kinetics and thermodynamic behavior during pyrolysis was investigated. The proteins used in this study included whey protein and bovine gelatin, which were extracted from the wastes of animal breeding and processing industries.

Methods: To study kinetics of thermal decomposition, various isoconversional methods including Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, and Starink were used and the kinetic parameters of thermal decomposition were calculated for bioplastic samples consisting of bovine gelatin-whole potato flour (BG), whey protein-whole wheat flour (Wh) and whole potato flour (P) as control.

Findings: The results showed that the variation in activation energy calculated by the Friedman method for BG, Wh and control (P) bioplastic samples was 60.15-214.65 kJ/mol, 59.16-264.07 kJ/mol and 50.38-216.68 kJ/mol, respectively. Prediction of reaction model using Criado's method in the conversion ranges of 0.1-0.4, and 0.1-0.9, in order to cover the behavior of the bioplastics in two modes of processing and producing renewable energy, respectively, showed that in all investigated bioplastics, Valensi model (D_2) in processing mode and Jander model (D_3) in the second mode had the best linearity coefficient (R^2) between theoretical master plots and experimental reduced rates. Thermodynamic analysis showed that the maximum enthalpy change for BG was observed in the conversion of 0.5 and was equal to ~210 kJ/mol and for the control and Wh bioplastics were observed in the conversion of 0.6 and were equal to ~259 kJ/mol and ~212 kJ/mol, respectively. The results of this study not only determined the thermal behavior of potato-based bioplastics at different temperatures and the thermal decomposition process, but also helped to generate renewable energy from bioplastic wastes.

Keywords:

renewable energy,
blend bioplastic,
pyrolysis,
isoconversional method,
potato,

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mkhpour@um.ac.ir

Please cite this article using:

Omrani-Fard H., Abbaspour-Fard M.H., Khojastepour M., and Dashti A., Pyrolysis of Bioplastics Based on Bovine Gelatin-Potato Flour and Whey Protein-Potato Flour Blends and Their Kinetics and Thermodynamic Analysis, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 577-594, 2019.

پیرولیز زیست‌پلاستیک‌های بر پایه آمیخته‌های ژلاتین گاوی- آرد سیب‌زمینی و پروتئین آب پنیر-آرد سیب‌زمینی و تحلیل سینتیکی و ترمودینامیکی آنها

حسام عمرانی فرد^۱، محمدحسین عباسپورفرد^۱، مهدی خجسته‌پور^{۱*}، علی دشتی^۲

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، کد پستی ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۸:

۱- دانشکده کشاورزی، گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم، ۲- دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

دریافت: ۱۳۹۷/۶/۱، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۴

چکیده

فرضیه: در این پژوهش، فرایند پیرولیز زیست‌پلاستیک‌های تهیه‌شده از آمیخته دو پروتئین حیوانی و آرد کامل سیب‌زمینی مطالعه و سپس، رفتار سینتیکی و ترمودینامیکی آنها طی فرایند پیرولیز بررسی شد. پروتئین‌های استفاده‌شده در این مطالعه شامل پروتئین آب پنیر و ژلاتین گاوی بود که از ضایعات صنایع پرورش و فراورش محصولات دامی استخراج شدند.

روش‌ها: برای بررسی سینتیک تخریب گرمایی از روش‌های مختلف هم‌تبدیلی شامل Friedman، Flynn-Wall-Ozawa، Kissinger-Akahira-Sunose و Starink استفاده شد. با هر یک از این مدل‌ها، پارامترهای سینتیکی تجزیه گرمایی برای نمونه‌های زیست‌پلاستیک شامل آمیخته‌های ژلاتین گاوی-آرد کامل سیب‌زمینی (BG) و پروتئین آب پنیر-آرد کامل سیب‌زمینی (Wh) و نیز آرد کامل سیب‌زمینی به تنهایی (P) به‌عنوان شاهد محاسبه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، محدوده انرژی فعال‌سازی بر اساس روش Friedman برای زیست‌پلاستیک‌های بر پایه آمیخته Wh، BG و شاهد به ترتیب ۲۱۴/۶۵-۶۰/۱۵، ۲۶۴/۰۷-۵۹/۱۶ و ۲۱۶/۶۸-۵۰/۳۸ kJ/mol و تغییر کرده است. تخمین مدل واکنش با استفاده از روش Criado در دو شرایط تبدیل (α) ، اول بین ۰/۴ تا ۰/۱ و دوم بین ۰/۱ تا ۰/۹، با هدف پوشش‌دهی رفتار زیست‌پلاستیک‌ها در دو شیوه فراورش و تولید انرژی تجدیدپذیر نشان داد، در تمام زیست‌پلاستیک‌های بررسی‌شده، مدل Valensi (D_2) در شیوه فراورش و مدل Jander (D_3) در شیوه دوم بهترین برازش را بر اساس ضریب تبیین (R^2) بین نمودارهای اصلی نظری و سرعت‌های کاهش‌یافته تجربی داشته‌اند. بررسی‌های ترمودینامیکی نمایانگر آن بود که بیشینه تغییرات آنتالپی مشاهده‌شده برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG در تبدیل ۰/۵ برابر ۲۱۰ kJ/mol ~ و برای زیست‌پلاستیک‌های شاهد و آمیخته‌ای Wh در نسبت تبدیل ۰/۶ به ترتیب حدود ۲۵۹ و ۲۱۲ kJ/mol بوده است. نتایج حاصل از این مطالعه ضمن تبیین رفتار گرمایی زیست‌پلاستیک‌های بر پایه آرد سیب‌زمینی در دماهای مختلف و روند تجزیه گرمایی، به تولید انرژی‌های تجدیدپذیر از ضایعات زیست‌پلاستیک‌ها کمک می‌کند.

واژه‌های کلیدی

انرژی تجدیدپذیر،

زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای،

پیرولیز،

روش هم‌تبدیلی،

سیب‌زمینی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

مواد تجدیدپذیر طبیعی، منابع مهمی هستند که در طبیعت به خوبی تجزیه می‌شوند. این ویژگی توجه بسیاری از پژوهشگران را برای تولید زیست‌پلاستیک‌ها به خود جلب کرده است [۱-۳]. استفاده روزافزون از زیست‌پلاستیک‌ها، آن‌ها را جایگزین مناسبی برای پلاستیک‌های سنتز شده از نفت خام قرار داده است. از طرفی می‌توان از ضایعات آن‌ها پس از استفاده، به عنوان یکی از منابع زیستی برای تولید انرژی‌های تجدیدپذیر استفاده کرد. برای دفع ضایعات زیست‌پلاستیک‌ها و تبدیل آن‌ها به انرژی‌های تجدیدپذیر مانند تمام زیست‌مواد دیگر، دو روش عمده وجود دارد. در روش اول، که به روش تبدیل زیست‌شیمیایی معروف است، ضایعات زیست‌پلاستیک‌ها با برخی زیست‌مواد از جمله شتاب‌دهنده‌های واکنش و باکتری‌ها ترکیب شده و در محیط‌های کنترل شده، انرژی‌های زیستی استخراج می‌شوند. در حالی که در روش دوم، که تبدیل گرمایشیمیایی نام دارد، با تخریب گرمایی ضایعات زیست‌پلاستیک‌ها، انرژی تولید می‌شود. از مهم‌ترین ویژگی‌های تبدیل زیست‌شیمیایی، تبدیل سریع و کامل زیست‌مواد به انرژی است. اما، در روش گرمایشیمیایی بهره‌وری بیشتر است و با صرف زمان کمتر برای واکنش، تخریب کامل مواد نیز اتفاق می‌افتد. از این رو، در این روش بازده تولید انرژی بیشتر است و از طرفی در پایان، تجزیه کامل مواد نیز اتفاق می‌افتد [۴،۵].

روش تبدیل گرمایشیمیایی به سه دسته سوزاندن، گازی‌سازی و پیرولیز تقسیم می‌شود. از این میان، سوزاندن را نمی‌توان جزء روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست دانست. زیرا پس از سوزاندن، مقادیر زیادی CO_2 و برخی گازهای خطرناک وارد محیط زیست می‌شود. روش گازی‌سازی نیز پرهزینه است و به انرژی زیادی برای نگهداری سامانه در دمای زیاد نیاز دارد. اما، روش پیرولیز آلودگی کمتری را به محیط زیست وارد می‌کند و ضمن سادگی فرایند، هزینه معقولی نیز دارد [۶،۷]. از طرفی، این روش به عنوان یکی از روش‌های پذیرفتنی در دفع ضایعات زیستی به‌شمار می‌آید و می‌تواند به عنوان روش‌های مدیریتی در دفع بهینه ضایعات زیست‌پلاستیک‌ها به کار گرفته شود.

طی فرایند پیرولیز، زیست‌پلاستیک‌ها در محیط بدون اکسیژن تخریب گرمایی می‌شوند و سه بخش گاز، مایع و زغال را تولید می‌کنند. بخش گازی می‌تواند به طور مستقیم به عنوان سوخت زیستی برای تولید توان استفاده شود. بخش مایع نیز می‌تواند پس از فراورش به عنوان نوعی سوخت زیستی به کار رود [۸]. زغال و بخش جامد باقی‌مانده نیز که بیشتر شامل کربن و مواد غیرزیستی (خاکستر) هستند، می‌تواند به عنوان ماده اصلاح‌کننده خاک و کربن فعال استفاده شوند [۹،۱۰].

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) روشی علمی برای بررسی روند پیرولیز و تخریب گرمایی پلیمرها در محیط‌های کنترل شده و بدون اکسیژن است که ضمن تبیین رفتار گرمایی پلیمرها، اگر به روش دینامیکی و با برنامه‌های گرمایی مختلف انجام شود، می‌توان طی آن سینتیک تخریب گرمایی و پارامترهای ترمودینامیکی پلیمرها را نیز بررسی کرد. مطالعه سینتیک تخریب گرمایی، فرایند دومارحله‌ای است. در مرحله اول به کمک گرماوزن‌سنج، آزمون تخریب گرمایی تا تجزیه کامل مواد انجام می‌شود. در این دستگاه، با افزایش دما از دمای محیط تا دماهایی بیش از $600^\circ C$ که تخریب کامل مواد اتفاق می‌افتد، تغییر وزن نمونه‌ها به عنوان تابعی از افزایش دما به طور پیوسته ثبت می‌شود. در مرحله دوم با استفاده از مقادیر به دست آمده از آزمون تجربی، به کمک مدل‌های ریاضی و نرم‌افزارهای پردازش رایانه‌ای و عملیاتی مانند مشتق‌گیری از نتایج تخریب گرمایی (DTG) و عملیات برازش، مقادیر ثابت‌های سینتیک گرمایی شامل انرژی فعال‌سازی، ثابت نمای یا ضریب بسامد و مدل واکنش تعیین می‌شود [۱۱]. تا کنون مطالعات متعددی برای بررسی تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌ها انجام شده است [۱۲-۱۷]. این مطالعات نشان می‌دهند، آمیخته‌سازی برخی از پلیمرها موجب بهبود پایداری گرمایی در زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای می‌شود [۳]. در مقابل موارد بی‌اثر بودن [۱۷] و نیز کاهش پایداری گرمایی زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای در مقایسه با زیست‌پلاستیک‌های تک‌جزئی نیز گزارش شده است [۱۶]. اما در مجموع این مطالعات نشان می‌دهند، تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای در مقایسه با زیست‌پلاستیک‌های تک‌جزئی، پیچیده‌تر بوده و این پیچیدگی با وقوع پیک‌های متنوع در منحنی مشتق تخریب گرمایی قابل تفسیر است [۳]. بررسی سینتیک تخریب گرمایی در مقیاس میکروسکوپی شامل چندمرحله هم‌زمان است که به روش‌های محاسباتی ویژه نیاز دارد. در حال حاضر کنفدراسیون بین‌المللی تجزیه گرمایی و گرماسنجی (ICTAC) روش‌های هم‌تبدیلی (isoconversional) را پیشنهاد داده است. این روش‌ها به خوبی قابلیت در نظر گرفتن پیچیدگی‌های حاکم بر فرایند تخریب گرمایی مواد را در تفسیر نتایج دارند [۱۱،۱۸]. در این روش‌ها اطلاعات مربوط به تخریب گرمایی مواد حین برنامه‌های مختلف گرمادهی بررسی شده و توزیع انرژی فعال‌سازی به عنوان تابعی از پیشرفت واکنش محاسبه می‌شود [۱۸]. از روش‌های هم‌تبدیلی برای بررسی سینتیک تخریب گرمایی در پلیمرهای مختلف استفاده شده است. در بیشتر مطالعات گذشته، استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی تا حد مطلوبی توانسته موارد کاربردی و رفتار گرمایی مواد مختلف را به خوبی مدل‌سازی و تفسیر کند.

بررسی سینتیک تخریب گرمایی چند الیاف استفاده شده در

گاوی و آرد کامل سیب‌زمینی (BG)، پروتئین آب پنیر و آرد کامل سیب‌زمینی (Wh) با نمونه شاهد متشکل از آرد کامل سیب‌زمینی (P) به تنهایی، بررسی و مقایسه شد. پس از آن، پارامترهای ترمودینامیکی فرایند پیرولیز زیست‌پلاستیک‌های مطالعه‌شده ارزیابی شد. نتایج حاصل از این بررسی، ضمن تبیین رفتار گرمایی زیست‌پلاستیک‌های ساخته‌شده، به‌عنوان مطالعات اولیه در طراحی دستگاه‌های قالب‌گیری و اکستروژن زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای پروتئین آب پنیر-آرد سیب‌زمینی و بهینه‌سازی مصرف انرژی در فرایند شکل‌دهی آن‌ها و نیز طراحی راکتورهای پیرولیز برای مدیریت ضایعات زیست‌پلاستیک‌ها، به تولید انرژی‌های تجدیدپذیر با استفاده از ضایعات آن‌ها نیز کمک می‌کند.

تجربی

مواد

پروتئین آب پنیر از شرکت ایرانی به‌نام پودر با محتوای پروتئین ۹۰٪ خریداری شد. ژلاتین استفاده‌شده از استخوان‌های قلم گاو به روش اسیدی و بر اساس روش استفاده شده در مراجع ۲۳ و ۲۴ استخراج شد (محتوای پروتئین ۸۷٪). آرد کامل سیب‌زمینی (با محتوای نشاسته ۰/۶۲ ± ۸۳/۸۴٪، پروتئین ۱/۱۴ ± ۹/۵۷٪، لیاف خام ۰/۲۱ ± ۱/۵۸٪، چربی ۰/۱۸ ± ۰/۹۹٪ و خاکستر ۰/۲۶ ± ۴/۰۲٪) نیز از سیب‌زمینی‌های رقم آگریا (*agria*) با دانه‌بندی کمتر از ۰/۲ mm استخراج شد. برای ساخت نمونه‌های زیست‌پلاستیک نیز از روان‌کننده گلیسرول ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

شکل‌دهی زیست‌پلاستیک‌ها

شکل‌دهی نمونه‌های زیست‌پلاستیک در آزمایشگاه گروه مهندسی مکانیک بیوسیستم دانشگاه فردوسی مشهد و بر اساس روش قالب‌گیری فشاری [۲۵] انجام شد. بدین منظور، برای نمونه شاهد، ۷۰٪ وزنی آرد کامل سیب‌زمینی با ۳۰٪ وزنی گلیسرول و برای نمونه‌های آمیخته‌ای ۲۰٪ پروتئین، ۵۰٪ آرد کامل سیب‌زمینی و ۳۰٪ گلیسرول با همزن برقی مدل Feller, HMB 300، ساخت چین به مدت ۳۰ min مخلوط شدند. سپس، خمیر حاصل درون قالب از پیش گرم‌شده با دمای ۱۲۰°C ریخته شد و به مدت ۷ min زیر فشار ۱۰ MPa قرار گرفت. در نهایت، نمونه‌ها از قالب خارج شدند و پیش از آزمون به مدت ۲۴ h در شرایط محیط با دمای ۲۵°C و رطوبت ۳۰٪ قرار گرفتند.

صنعت کامپوزیت نشان داد، برای بیشتر لیاف بررسی‌شده حدود ۶۰٪ از تخریب گرمایی در بازه دمایی ۲۱۵°C تا ۳۱۰°C اتفاق می‌افتد. همچنین، انرژی فعال‌سازی این لیاف در بازه‌های دمایی فراورش پلیمرها، در محدوده ۱۶۰-۱۷۰ kJ/mol تغییر می‌کند [۱۹]. در پژوهش دیگری، تخریب گرمایی سه پلیمر شامل پلی‌اتیلن کم‌چگالی و پرچگالی (LDPE و HDPE) و پلی‌پروپیلن (PP)، در کنار پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر پلی‌لاکتیک اسید (PLA) با استفاده از آزمون تجزیه گرمایی نشان داد، انرژی فعال‌سازی با تغییر نسبت تبدیل طی فرایند تغییر می‌کند. به طوری که انرژی فعال‌سازی برای LDPE در بازه ۱۶۲-۲۴۲ kJ/mol، برای HDPE در بازه ۲۴۱-۱۴۶ kJ/mol، برای PP در بازه ۱۳۶-۱۷۳ kJ/mol و برای PLA در بازه ۹۹-۱۱۳ kJ/mol قرار دارد. همچنین نتایج نشان داد، نوع روش استفاده‌شده برای تخمین پارامترهای سینتیکی، بر مقادیر محاسبه‌شده اثرگذار است [۱۳]. بررسی پایداری گرمایی و سینتیک تجزیه گرمایی رزین‌های کتون، با استفاده از روش‌های مختلف هم‌تبدیلی نشان داد، پایداری گرمایی رزین‌های مطالعه‌شده تا دمای حدود ۲۰۰°C است و مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده در بازه ۳۰-۴۱ kJ/mol قرار می‌گیرد [۲۰]. نتایج پژوهش دیگری درباره بررسی سینتیک تخریب گرمایی کاه سورگوم با استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی نشان داد، مقادیر محاسبه‌شده برای انرژی فعال‌سازی در سه ناحیه گرمایی با بیشینه‌های به ترتیب ۱۵۱/۲۱، ۱۱۶/۱۵ و ۱۳۶/۶۵ kJ/mol قرار دارد. مقادیر ضریب بسامد محاسبه‌شده برای کاه سورگوم نشان داد، این مقادیر با تغییر نسبت تبدیل و نیز سرعت گرمادهی تغییر می‌کند و در محدوده ۱/s × ۱۰^{۱۱} تا ۱۱/۴۳ 1/s قرار می‌گیرد [۲۱].

نشاسته به علت داشتن ماهیت پلیمری مناسب، رایج‌ترین زیست‌پلیمر در ساخت زیست‌پلاستیک‌هاست و پرکاربردترین نوع آن را تولید می‌کند [۲۲]. به دلیل خواص مکانیکی ضعیف زیست‌پلاستیک‌های نشاسته‌ای، در حال حاضر توجه بسیاری از پژوهشگران به زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای نشاسته و پروتئین جلب شده است. از میان زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای نشاسته، کاربرد آمیخته‌های پروتئین آب پنیر و نشاسته و نیز ژلاتین و نشاسته به دلیل خواص کاربردی منحصربه‌فرد آن‌ها، روزه‌روز در حال افزایش است و این آمیخته‌ها در حال جایگزین شدن با زیست‌پلاستیک‌های نشاسته تنها هستند. در پژوهش‌های انجام‌شده، هنوز مطالعه دقیقی درباره سینتیک تجزیه گرمایی و پارامترهای ترمودینامیکی فرایند پیرولیز زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای پروتئین و آرد کامل سیب‌زمینی گزارش نشده است. در این مطالعه، فرایند پیرولیز و سینتیک تجزیه گرمایی دینامیکی زیست‌پلاستیک‌های تهیه‌شده از آمیخته ژلاتین

آزمون تجزیه گرمایی

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

در فرایند TGA دینامیکی، سرعت افزایش دما (β) ثابت است و دما در هر لحظه بر اساس معادله (۵) تعریف می‌شود:

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

با جاگذاری معادله (۵) در معادله (۴)، داریم:

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

معادله‌های (۴) و (۶)، معادله‌های اساسی در محاسبه پارامترهای سینتیکی تجزیه گرمایی بر اساس داده‌های آزمون TGA هستند. دو پارامتر اساسی موجود در معادله (۶) عبارت از E (انرژی فعال‌سازی) و A (پارامتر ثابت نمایی یا ضریب بسامد) است. انرژی فعال‌سازی واکنش دهنده مقدار انرژی لازم برای تحریک واکنش دهنده در حالت فعال است که در آن واکنش اتفاق می‌افتد. این انرژی برای شکستن پیوندهای اساسی و تولید ترکیب فعال یا حالت گذار استفاده شده و طی آن واکنش‌های بیشتر به‌وسیله خود ماده انجام می‌شود. پارامتر ثابت نمایی یا ضریب بسامد نیز می‌تواند به‌عنوان تعداد برخورد در واحد زمان تعریف شود که در جهت صحیح اتفاق می‌افتد تا واکنش انجام شود [۱۸، ۲۶]. حین انجام محاسبات سینتیکی، اغلب شکل انتگرالی مدل واکنش در قالب پارامتر α ، به شکل معادله (۷) در نظر گرفته می‌شود [۲۱]:

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

در جدول ۱، مدل‌های مختلف واکنش در دو شکل مشتقی و انتگرالی نشان داده شده است. زمانی که پارامترهای سینتیکی مشخص شوند، سرعت پیشرفت واکنش می‌تواند به‌درستی بیان شود.

روش هم‌تبدیلی مشتقی

روش Friedman [۲۷] ساده‌ترین و پرکاربردترین روش هم‌تبدیلی مشتقی برای بررسی سینتیک تجزیه گرمایی به‌شمار می‌آید. اگر از دو طرف معادله (۴) انتگرال گرفته شود، معادله (۸) به‌دست می‌آید:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_{\alpha,i}] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (8)$$

آزمون تجزیه گرمایی دینامیکی به‌وسیله گرماوزن‌سنج مدل TGA 50 ساخت شرکت Shimadzu ژاپن انجام شد. نمونه‌های زیست‌پلاستیک در این دستگاه از دمای محیط تا 750°C با چهار سرعت گرمادهی مختلف ($30^\circ\text{C}/\text{min}$ و 20 ، 10 ، 5) گرم شدند. این آزمون در صفحه پلاتینی و در مجاورت جریان گاز نیتروژن با سرعت $50 \text{ mL}/\text{min}$ انجام شد. نتایج اولیه این آزمون، بر اساس درصد جرم باقی‌مانده از جرم اولیه نمونه‌ها در هر دما ($TG/\%$) برای سرعت‌های مختلف گرمادهی گزارش شده است. از این نتایج به‌عنوان اطلاعات اولیه برای محاسبه پارامترهای سینتیک تجزیه گرمایی استفاده شد.

بررسی سینتیک تجزیه گرمایی

وقتی به نمونه گرما داده شود، جرم آن به‌تدریج کم می‌شود. سرعت تغییر جرم نمونه یا سرعت تبدیل به‌طور کلی از معادله بنیادی زیر پیروی می‌کند که در تمام مدل‌های بررسی‌شده در این پژوهش در حالت عمومی به شکل معادله (۱) است [۱۸]:

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

K ثابت سینتیکی، $d\alpha/dt$ سرعت تبدیل و $f(\alpha)$ مدل واکنش و تابعی از سازوکار واکنش واقعی است. در این معادله سرعت تبدیل در دمایی ویژه، به‌عنوان تابعی از کاهش غلظت واکنش دهنده و با سرعت ثابت معرفی می‌شود. در این مطالعه، تبدیل (α) به شکل معادله (۲) تعریف شده است:

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

در این معادله، W_t ، W_0 و W_f به ترتیب معرف وزن نمونه در زمان t و وزن‌های اولیه و نهایی نمونه هستند.

پارامتر ثابت سینتیکی k ، در حالت عمومی بر اساس معادله آرنیوس به شکل معادله (۳) تعریف می‌شود [۲۶]:

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

E انرژی فعال‌سازی ظاهری (kJ/mol)، R ثابت عمومی گازها ($8.314 \text{ J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)، A پارامتر ثابت نمایی یا ضریب بسامد ($1/\text{s}$) و T دمای مطلق (K) هستند. با ترکیب معادله‌های (۱) و (۳)، معادله (۴) به‌دست می‌آید:

جدول ۱- برخی از مدل های واکنش معمول برای مطالعه سینتیک تجزیه گرمایی [۲۱،۲۶].

Table 1. Some common reaction models for the study of thermal decomposition kinetics [21,26].

Reaction Model	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha) = \left(\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right)$
Diffusion Models			
One-dimensional diffusion	D1	$\frac{1}{2\alpha}$	α^2
Two-dimensional diffusion (Valensi model)	D2	$[1 - \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Three-dimensional diffusion(Jander model)	D3	$\frac{3}{2}(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
Three-dimensional diffusion(Ginstling model)	D4	$\frac{3}{2}[(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} - 1]^{-2}$	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
Geometrical contraction models			
Contracting cylinder	F2	$2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$	$2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$
Contracting sphere	F3	$2(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$	$2(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
Nucleation or growth models			
Power law	P2/3	$\frac{2}{3}\alpha^{-\frac{2}{3}}$	$\alpha^{\frac{2}{3}}$
Power law	P2	$2\alpha^{\frac{1}{2}}$	$\alpha^{\frac{1}{2}}$
Power law	P3	$3\alpha^{\frac{2}{3}}$	$\alpha^{\frac{1}{3}}$
Power law	P4	$4\alpha^{\frac{3}{4}}$	$\alpha^{\frac{2}{4}}$
Avrami-Erofeev	A1	$\frac{2}{3}(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$
Avrami-Erofeev	A2	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^2$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{2}}$
Avrami-Erofeev	A3	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{3}}$
Avrami-Erofeev	A4	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{4}}$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{2}{4}}$
Random nucleation (1)	F4	$\frac{(1 - \alpha)^2}{(1 - \alpha)^2}$	$\frac{1}{(1 - \alpha)}$
Random nucleation (2)	F5	$\frac{(1 - \alpha)^2}{2}$	$2(1 - \alpha)$
Order based models			
First order	R1	$(1 - \alpha)$	α^2
Second order	R2	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
Third order	R3	$(1 - \alpha)^2$	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]$
One and half order	R6	$(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}$	$2[(1 - \alpha)^{-\frac{2}{2}} - 1]$
Sigmoidal rate equations			
Prout-Tomkins	F1	$\alpha(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$

روش های هم تبدیلی انتگرالی

برای فرایند ناهم دما با سرعت ثابت افزایش دما، معادله (۷) به شکل معادله (۹) به دست می آید [۲۱]:

E_{α} در معادله (۸)، با استفاده از شیب نمودار $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$ بر حسب $1/T_{\alpha,i}$ برای مقادیر مختلف α به دست می آید.

بیان می‌شود [۳۳]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^{1.92}}\right) = \text{const.} - 1.0008\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (14)$$

محاسبه ثابت نمایی یا ضریب بسامد

اگرچه روش‌های هم‌تبدیلی 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، از معادله Kissinger مطابق با معادله (۱۵) می‌توان استفاده کرد [۳۴، ۶]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \quad (15)$$

در این معادله، T_m دمای بیشینه نمودار DTG یا دمایی است که در آن سرعت تبدیل بیشینه است. اگرچه روش Kissinger بر پایه چند برنامه گرمادهی است. اما در کل فرایند فقط یک مقدار برای انرژی فعال‌سازی (متناظر با شیب نمودار $\ln(\beta/T_m^2)$ بر حسب $1/T_m$ برای مقادیر مختلف سرعت گرمادهی) محاسبه می‌شود. اما، با استفاده از این روش اگر مقدار انرژی فعال‌سازی برای مقادیر مختلف از نسبت تبدیل وجود داشته باشد، می‌توان مقدار ضریب بسامد را از معادله (۱۶) محاسبه کرد:

$$A_\alpha = \frac{\beta E_\alpha \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_m}\right)}{RT_m^2} \quad (16)$$

مدل واکنش

روش‌های هم‌تبدیلی مستقل از مدل واکنش، این امکان را فراهم می‌آورند که مقادیر انرژی فعال‌سازی، صرف‌نظر از مدل واکنش، برای نقاط مختلف از تبدیل محاسبه شود. مدل واکنش از پارامترهای سه‌گانه سینتیکی به‌شمار می‌آید که در حقیقت سازوکار احتمالی واکنش تخریب گرمایی را مشخص می‌کند. در این پژوهش، برای تخمین مدل واکنش از روش Criado استفاده شد. این روش نتایج آزمون‌های TGA را با مدل‌های واکنش مختلف آمده در **جدول ۱** مقایسه می‌کند [۳۵]. در این روش، از معادله (۱۷) برگرفته از دو معادله (۱) و (۷)، استفاده می‌شود [۱۳]:

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0.5)} = \frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)} = \left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}}\right)^2 \frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \quad (17)$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E}{RT}} dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (9)$$

در این معادله، جمله $p(x)$ ، راه حل تحلیلی ندارد. بنابراین، روش‌های مختلف هم‌تبدیلی انتگرالی بر اساس فرضیه‌های مختلف ریاضی برای جمله $p(x)$ است.

در روش Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [۲۸، ۲۹] برای برآورد انتگرال دما، از تقریب ارائه‌شده در مرجع ۳۰ استفاده شده که در معادله (۱۰) آمده است:

$$p(x) \cong \exp(-2315 + 0.4567x) \quad (10)$$

بنابراین، معادله استفاده‌شده در روش FWO را می‌توان بر اساس معادله (۱۱) نوشت:

$$\ln\beta_i = \text{const.} - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (11)$$

در معادله (۱۱) با محاسبه شیب نمودارهای $\ln\beta_i$ بر حسب $1/T_i$ برای هر α به‌دست می‌آید. روش FWO معمول‌ترین روش هم‌تبدیلی است که نسبت به سایر روش‌های مطالعه سینتیکی بیشتر استفاده می‌شود [۲۶]. در روش Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [۳۱]، برای محاسبه انتگرال دما از تقریب ارائه‌شده در مرجع ۳۲ به شکل معادله (۱۲) استفاده می‌شود:

$$p(x) \cong \left(\frac{e^{-x}}{x^2}\right) \quad (12)$$

بنابراین، روش KAS به شکل (۱۳) بیان می‌شود:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{const.} - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (13)$$

در معادله (۱۳) با محاسبه شیب نمودارهای $\ln(\beta_i/T_i^2)$ بر حسب $1/T_i$ برای مقادیر مختلف α به‌دست می‌آید. روش KAS در مقایسه با FWO روش دقیق‌تری به‌شمار می‌آید [۱۸]. Starink روش دقیق‌تری را برای به‌دست آوردن انرژی فعال‌سازی ارائه داده است. مشابه روش‌های FWO و KAS، این روش نیز بر اساس محاسبه شیب نمودار یک تابع لگاریتمی از سرعت گرمادهی (β_i) بر حسب $1/T_i$ برای هر مقدار از α به‌دست می‌آید. معادله Starink با معادله (۱۴)

نتایج و بحث

نتایج آزمون تخریب گرمایی (TG%) برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای ژلاتین و آرد کامل سیب‌زمینی (BG)، پروتئین آب پنیر و آرد کامل سیب‌زمینی (Wh) و نیز نمونه شاهد (P) که در آن آرد کامل سیب‌زمینی به‌تنهایی استفاده شد، در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، با افزایش دما از دمای محیط تا 750°C با سرعت‌های مختلف گرمادهی (۵، ۱۰، ۲۰ و $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$)، در هر سه نوع زیست‌پلاستیک، با ازدیاد سرعت گرمادهی، مقاومت گرمایی نیز بیشتر می‌شود. اگر در هر دما خطی عمودی به نتایج منحنی‌های شکل ۱ رسم شود، دیده می‌شود، بیشترین و کمترین کاهش وزن در هر دو نوع پلاستیک به ترتیب مربوط به سرعت گرمادهی ۵ و $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است. زیرا در سرعت‌های کم گرمادهی، نمونه‌ها زمان بیشتری در معرض گرما قرار می‌گیرند تا به دمای مشخص برسند، در حالی که در سرعت‌های گرمادهی زیاد، این زمان کمتر است و در نتیجه تجزیه کمتری اتفاق می‌افتد.

کاهش وزن نمونه‌ها با افزایش دما می‌تواند به دلیل تبخیر مواد آلی فرار و در پی آن تجزیه پیوسته زیست‌مواد ناشی از شکست بیشتر پیوندهای C-C و C-H باشد [۳۷]. با مشاهده روند تجزیه گرمایی در هر سه نوع زیست‌پلاستیک، به‌طور کلی نتایج نشان می‌دهد، فرایند تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های تهیه‌شده، طی چهار مرحله انجام می‌شود. مرحله اول بین دمای 25°C تا 200°C اتفاق می‌افتد که تغییر وزن نمونه‌ها در این مرحله در نهایت تا ۱۲٪ است. این تغییر وزن تحت تأثیر ترکیبات موجود در ساختار پلیمر نیست و بیشتر مربوط به حذف مواد فرار با وزن مولکولی کم و بخشی از رطوبت باقی‌مانده در ساختار زیست‌پلاستیک‌هاست [۳]. گلیسرول یکی از اجزای موجود در هر سه نوع زیست‌پلاستیک بوده که مقدار آن در هر سه نوع برابر است. گلیسرول مواد فراری دارد که با افزایش دما دچار تبخیر سطحی می‌شود. دمای جوش گلیسرول حدود 290°C است که پس از رسیدن دمای نمونه‌ها به این دما، تمام گلیسرول تبخیر می‌شود. بنابراین، با افزایش دما تا 200°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 می‌شوند که چگالی آن‌ها را کاهش می‌دهند. با افزایش دما، کاهش شدید وزن در نمونه‌ها دیده می‌شود [۳۸]. در این مرحله هر چند تفاوت بین زیست‌پلاستیک‌ها ناچیز است، اما از لحاظ مقایسه‌ای، زیست‌پلاستیک شاهد، کمترین و زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای بیشترین کاهش وزن را دارند. مرحله دوم تخریب بین دمای 200°C تا حدود 330°C

در این معادله، $T_{0.5}$ و $(d\alpha/dt)_{0.5}$ نشانگر دما و سرعت تبدیل در نسبت تبدیل ۰/۵ هستند. هدف از تقسیم رابطه بر شرایط ۰/۵، نرمال کردن تابع $Z(\alpha)$ است. مقدار کسر $Z(\alpha)/Z(0.5)$ در تبدیل ۰/۵ در شرایط نظری برابر ۱ است. سمت چپ کسر $[f(\alpha)g(\alpha)/f(0.5)g(0.5)]$ نمودار پیش‌فرض نظری (theoretical master plot) است که ویژگی‌های هر سازوکار واکنش نشان داده‌شده در جدول ۱ را مشخص می‌کند. سمت راست معادله (۱۷) که به سرعت کاهش‌یافته معروف است، از نتایج تجربی به‌دست می‌آید. از مقایسه نمودارهای پیش‌فرض نظری با نمودارهای سرعت کاهش‌یافته تجربی، بهترین مدل واکنش پیشنهاد می‌شود. برای داده‌های حاصل از مقادیر دمایی مختلف، نمودارهای پیش‌فرض برای تمام مقادیر مختلف به‌دست آمد و بهترین مدل با مقایسه ضریب تبیین (R^2) بین نمودارهای پیش‌فرض نظری و نمودارهای سرعت کاهش‌یافته تجربی انتخاب می‌شود.

آزمون ترمودینامیکی

در کنار محاسبه پارامترهای سینتیکی، محاسبه داده‌های ترمودینامیکی نیز برای عملی شدن فرایند و محاسبات انرژی لازم است. ملاحظات ترمودینامیکی برای درک تغییرات آنتالپی، آنتروپی و انرژی آزاد با نسبت تبدیل لازم است [۳۶]. تغییرات آنتالپی (ΔH_{α}) تفاوت انرژی بین واکنش‌دهنده و ترکیب فعال را نشان می‌دهد. آنتروپی (ΔS_{α}) مقدار درجه اختلال و بی‌نظمی را در سامانه نشان می‌دهد. سامانه‌هایی که آنتروپی کوچک‌تری دارند، واکنش‌پذیری کمتری در مقایسه با سامانه‌های با آنتروپی زیاد دارند. انرژی آزاد گیبس (ΔG_{α}) یا انرژی آزاد، به بیشترین مقدار کار مکانیکی گفته می‌شود که می‌توان از مقدار مشخصی از ماده به‌دست آورد. تفاوت ΔG_{α} ، تفاوت در انرژی در دسترس سامانه را در زمان پیشرفت واکنش نشان می‌دهد. پارامترهای ترمودینامیکی ΔH_{α} ، ΔS_{α} و ΔG_{α} با استفاده از معادله‌های (۱۸) تا (۲۰) محاسبه شدند [۶، ۲۱]:

$$\Delta H_{\alpha} = E_{\alpha} - RT_{\alpha} \quad (18)$$

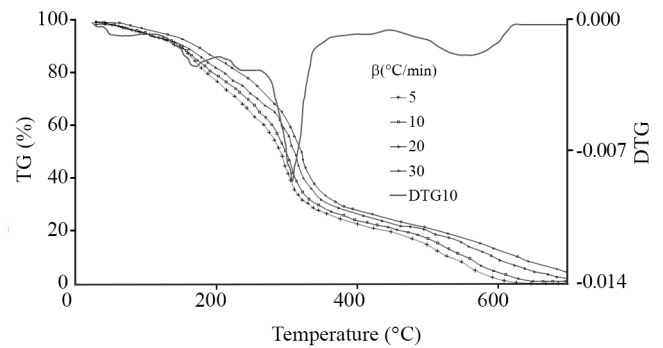
$$\Delta G_{\alpha} = E_{\alpha} - RT_m \ln \left(\frac{K_B T_m}{h A_{\alpha}} \right) \quad (19)$$

$$\Delta S_{\alpha} = \frac{\Delta H_{\alpha} - \Delta G_{\alpha}}{T_m} \quad (20)$$

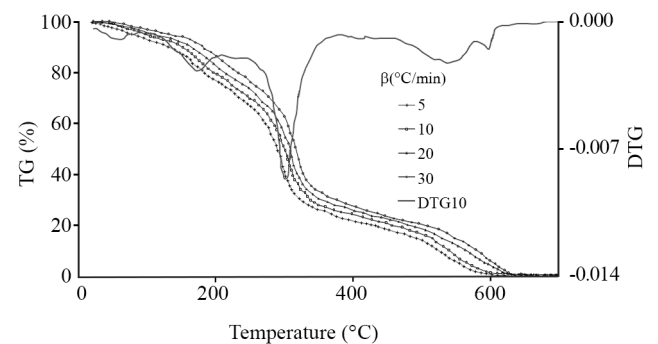
در معادله (۱۹)، K_B ثابت بولتزمن $(1.380658 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg/K s}^2)$ و h ثابت پلانک $(6.62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s})$ هستند.

مزبور برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای بیشتر از زیست‌پلاستیک شاهد است. این موضوع نشان می‌دهد، در محدوده دمایی یادشده، زیست‌پلاستیک شاهد، مقاومت گرمایی بیشتری در مقایسه با زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای دارد. مقایسه بین زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای نیز نشان می‌دهد، تغییر وزن زیست‌پلاستیک BG کمتر از Wh بوده که نشانگر مقاومت گرمایی بیشتر زیست‌پلاستیک BG در مقایسه با Wh است. بر اساس مطالعات گذشته، دمای شروع تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های نشاسته‌ای 277°C [17] و دمای تخریب گرمایی ژلاتین و پروتئین آب پنیر به ترتیب حدود 250°C و 225°C گزارش شده است [15]. این نتایج نشان می‌دهد، مقاومت گرمایی بیشتر زیست‌پلاستیک شاهد نسبت به زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای و نیز مقاومت گرمایی بیشتر زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG نسبت به Wh ناشی از این موضوع است. بنابراین، تفاوت در دمای شروع تخریب گرمایی سه جزء پلیمری استفاده‌شده، موجب تغییر در مقاومت گرمایی زیست‌پلاستیک‌های حاصل می‌شود. با وجود این، دمای تخریب گرمایی سه پلیمر استفاده‌شده همگی در محدوده‌ای هستند که در نمودار TG کاهش شدیدی وجود دارد و ناشی از همین موضوع است. مرحله سوم تخریب در دماهای بین 330°C تا 600°C اتفاق می‌افتد. تغییر شیب نمودار TG در این مرحله نیز ملایم بوده و مربوط به تخریب اکسایشی کربن‌های باقی‌مانده از مرحله دوم است [3]. در این مرحله، نتایج متفاوت است و زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای مقاومت گرمایی بیشتری در مقایسه با زیست‌پلاستیک شاهد نشان می‌دهند. هنگام استفاده از ژلاتین و پروتئین آب پنیر، ایجاد پیوندهای عرضی بین ترکیبات پلی‌ساکارید در آرد سیب‌زمینی و پلی‌پپتید در ساختار پروتئین‌ها، تا حدودی موجب محبوس شدن ذرات پروتئین در ساختار زیست‌پلاستیک می‌شود. در نتیجه، مقاومت گرمایی بیشتر زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای در مقایسه با سیب‌زمینی تنها، در دماهای بیش از 330°C می‌تواند ناشی از این موضوع باشد. همچنین، مقایسه بین زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای نشان می‌دهد، زیست‌پلاستیک BG در مقایسه با Wh کاهش وزنی کمتری را نشان می‌دهد. در نتیجه، مقاومت گرمایی زیست‌پلاستیک BG در این ناحیه از سایر زیست‌پلاستیک‌های مطالعه‌شده بیشتر است. مرحله چهارم مربوط به دماهای بیش از 600°C است که در آن تخریب گرمایی هر سه زیست‌پلاستیک با سرعت بسیار آهسته و بدون نقطه اوج مشخص اتفاق می‌افتد. بخش زیادی از ترکیبات موجود در زیست‌پلاستیک‌ها تا پیش از این مرحله دچار تخریب گرمایی شده‌اند و تفاوت شایان توجهی در روند تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌ها، به‌ویژه در مقادیر دمایی کم، وجود ندارد. برای دماهای بیش از 600°C تخریب نمونه‌ها

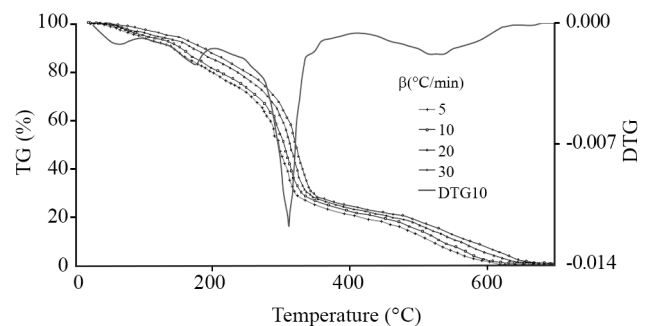
اتفاق می‌افتد که مربوط به تخریب گرمایی اجزای موجود در ساختار زیست‌پلاستیک‌هاست. در این مرحله تغییر شیب نمودار TG با افزایش چشمگیری همراه بوده و کاهش وزن بسیار زیاد است. کاهش



(a)



(b)



(c)

شکل ۱- نتایج TGA زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای: (a) BG، (b) Wh و (c) شاهد در سرعت‌های گرمادهی مختلف (β) برابر ۵، ۱۰، ۲۰ و $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و منحنی DTG در سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به‌عنوان نمونه.

Fig. 1. TGA results for (a) BG and (b) Wh blend bioplastics and (c) control bioplastics, at the various heating rates ($\beta = 5, 10, 20$ and $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$) and DTG curve at the heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ as instance.

که در روش Friedman برای محاسبه انرژی فعال‌سازی بر خلاف روش‌های انتگرالی هیچ تخمینی در نظر گرفته نمی‌شود، از این رو نتایج به دست آمده با روش Friedman دقیق‌تر است. اما در استفاده از روش Friedman، دیفرانسیل‌گیری به‌طور لحظه‌ای از اعداد حاصل از آزمون تخریب گرمایی در نسبت‌های تبدیل مختلف انجام می‌شود. این موضوع باعث ایجاد تغییرات لحظه‌ای در نتایج می‌شود که در نتیجه تغییرات ناپوسته و شدید انرژی فعال‌سازی را به همراه دارد. با وجود این، به دلیل نبود فرضیات اولیه و روش‌های تخمین در مقایسه با روش‌های انتگرالی، این روش برای محاسبات ترمودینامیکی، ضریب بسامد و مدل واکنش پیشنهاد شده است [۶،۱۱].

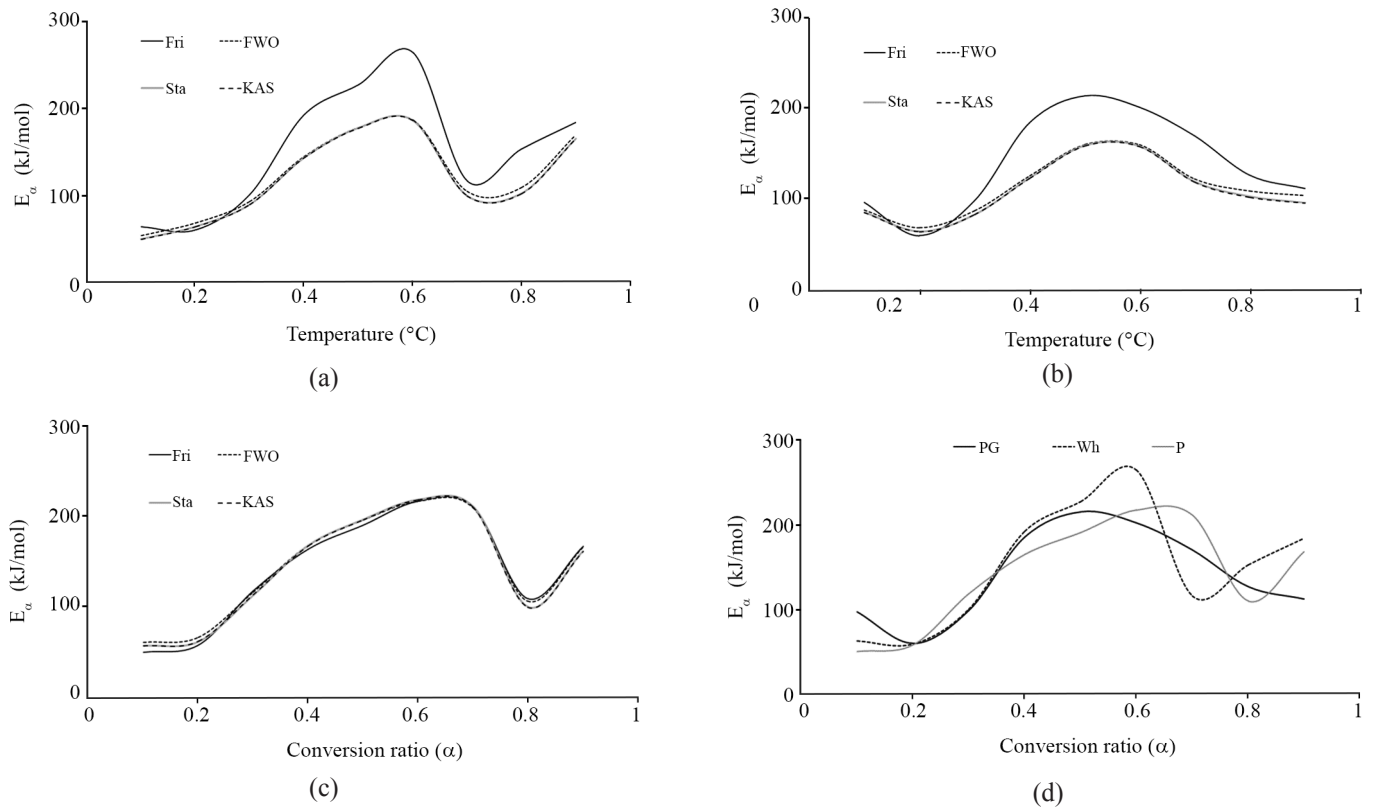
بر اساس نتایج به دست آمده برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای در روش هم‌تبدیلی مشتقی (روش Friedman)، انرژی فعال‌سازی بزرگ‌تر با تغییرات گسترده‌تر از سایر روش‌ها مشاهده شد. این روش هر چند برای زیست‌پلاستیک شاهد (P) نیز مقادیر بزرگ‌تری را به دست می‌دهد، اما تفاوت مقادیر محاسبه‌شده در روش‌های مختلف برای زیست‌پلاستیک شاهد، بسیار کمتر از زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای است. این مسئله می‌تواند به دلیل وجود ترکیبات پیچیده در ساختار زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای باشد که باعث ایجاد تغییرات شدید در دیفرانسیل‌گیری‌های لحظه‌ای از نتایج زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای می‌شود. در بین روش‌های انتگرالی استفاده‌شده، مقادیر به دست آمده از دو روش Sta و KAS، بیشترین نزدیکی را به هم داشتند. زیرا، روابط اولیه آن‌ها نیز تنها در ضریب و مقدار توان تفاوت اندکی دارند که باعث بزرگ‌تر شدن مقادیر به دست آمده در روش Starink تا ۰/۳٪ نسبت به روش KAS می‌شود. مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده بر اساس روش FWO در مقایسه با دو روش انتگرالی دیگر بزرگ‌تر بودند که این مقدار به‌طور میانگین حداکثر تا ۴٪ مشاهده شد. در مجموع انرژی فعال‌سازی به دست آمده با روش‌های انتگرالی بسیار به هم نزدیک بوده و روند تغییرات آن‌ها با نتایج به دست آمده از روش Friedman هم‌خوانی دارد. در ستون سوم از **جدول ۲**، محدوده انرژی فعال‌سازی محاسبه‌شده بر اساس روش‌های مختلف هم‌تبدیلی نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده بر اساس روش Friedman مطابق با شکل ۲ نشان می‌دهد، برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG (شکل ۲-a)، بین مقادیر نسبت تبدیل ۰/۱ تا ۰/۲، انرژی فعال‌سازی از مقدار میانگین ۹۷ kJ/mol به مقدار میانگین ۶۰ kJ/mol کاهش می‌یابد. اما، در زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای Wh (شکل ۲-b) و شاهد (شکل ۲-c)، انرژی فعال‌سازی روند نسبتاً یکنواختی دارد و میانگین آن برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای Wh حدود ۵۸ kJ/mol و برای شاهد

بیشتر مربوط به تخریب گرمایی ترکیبات معدنی موجود در ساختار زیست‌پلاستیک‌هاست و در پایان این مرحله فقط بخش خاکستر نمونه‌ها باقی می‌ماند.

بر اساس نتایج منحنی‌های DTG که در شکل ۱ برای سرعت گرمادهی ۱۰°C/min به‌عنوان نمونه در همه زیست‌پلاستیک‌ها نشان داده شده است، در هر سه نوع زیست‌پلاستیک، بیشینه کاهش وزن در سرعت‌های گرمادهی چهارگانه، بین دمای ۲۹۰°C تا ۳۳۰°C اتفاق می‌افتد. با افزایش سرعت گرمادهی، مقدار بیشینه منحنی و نیز دمایی که در آن سرعت کاهش وزن بیشینه (T_m) است، در هر سه نوع زیست‌پلاستیک افزایش می‌یابد. این مقدار در زیست‌پلاستیک شاهد در مقایسه با زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای در سرعت گرمادهی یکسان در دماهای بیشتری اتفاق افتاده و به‌طور میانگین ۱/۵ برابر بیشتر است. مقایسه بین زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای نیز نشان می‌دهد، هر چند بیشینه منحنی در زیست‌پلاستیک BG در دماهای بیشتری نسبت به Wh اتفاق می‌افتد، اما مقدار بیشینه در هر دو نوع زیست‌پلاستیک تقریباً برابر است. به غیر از نقطه بیشینه، منحنی‌های DTG در هر سه زیست‌پلاستیک دارای نقاط فرینه (extremum points) متعددی طی فرایند هستند که تعدد این نقاط ناشی از تخریب ترکیبات پیچیده و مختلف موجود در ساختار نمونه‌هاست. به‌عنوان مثال، زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای Wh و BG دارای چهار نقطه اکسترمم محسوس به‌غیر از نقطه بیشینه هستند، در حالی که زیست‌پلاستیک شاهد سه نقطه اکسترمم به غیر از نقطه بیشینه دارد. این موضوع نشان می‌دهد، ترکیبات موجود در زیست‌پلاستیک‌های آمیخته در مقایسه با زیست‌پلاستیک شاهد ماهیت پیچیده‌تری دارند. از میان دو زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای، در منحنی DTG زیست‌پلاستیک Wh، تغییرات شیب بیشتری دیده می‌شود که نشان می‌دهد، ترکیبات موجود در زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای Wh به مراتب پیچیده‌تر بوده و تخریب آن، به‌ویژه در دماهای بیش از ۳۰۰°C و مقدار تبدیل ۰/۵ با تغییرات لحظه‌ای بیشتر اتفاق می‌افتد.

در **شکل ۲** تغییر انرژی فعال‌سازی در نسبت‌های تبدیل مختلف، برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای (Wh و BG) و شاهد (P) بر اساس چهار روش Friedman (Fri)، Flynn-Wall-Ozawa (FWO)، Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) و Starink (Sta) نشان داده شده است. با افزایش نسبت تبدیل، شیب خطوط هم‌تبدیلی نیز بر اساس روش‌های مختلف تغییر می‌کند و از شیب این خطوط برای محاسبه انرژی فعال‌سازی استفاده شده که در شکل ۲ آمده است. به دلیل وجود تخمین‌های متفاوت و روش‌های ریاضی گوناگون در روش‌های مختلف هم‌تبدیلی، در مقادیر انرژی فعال‌سازی محاسبه‌ای نیز با تغییر روش استفاده‌شده، تفاوت‌هایی دیده می‌شود. از آنجا



شکل ۲- تغییرات انرژی فعال‌سازی (E_a) در زیست‌پلاستیک‌های: (a) BG، (b) Wh و (c) شاهد با نسبت‌های تبدیل مختلف (α) طی فرایند تجزیه گرمایی بر اساس چهار روش مختلف هم‌تبدیلی (Fri، FWO، Sta، KAS) و (d) مقایسه آن‌ها بر اساس روش Fri.

Fig. 2. Variation of activation energy (E_a) for: (a) BG, (b) Wh, and (c) control bioplastics at various conversion ratios (α) during thermal decomposition process, based on various isoconversional methods (Fri, FWO, Sta, KAS, P, Wh, PG), and (d) the compression of them based on Fri method.

بر اساس مطالعات انجام شده، افزایشی بودن روند انرژی فعال‌سازی با افزایش نسبت تبدیل، نشانگر وقوع واکنش گرمازا است. اصولاً واکنش‌های حاصل از تخریب گرمایی، رقابتی بوده که سرعت واکنش بر اساس رقابت میان پیوندهای درون مولکولی و پیوند میان اجزای مواد در انجام واکنش، تغییر می‌کند [۳۹]. اگر انرژی فعال‌سازی با پیشرفت واکنش کاهش یابد، نشانگر گرماگیری و برگشت‌ناپذیری واکنش است. باید توجه داشت، پیشرفت واکنش (یا افزایش نسبت تبدیل) اساساً وابسته به دمای واکنش است. بنابراین، تغییرات انرژی فعال‌سازی می‌تواند به دلیل تغییرات گرمادهی یا گرماگیری تخریب زیست‌مواد مختلف باشد که اجزای مواد را می‌سازند [۲۱]. در واقع، انرژی فعال‌سازی مانعی به شمار می‌آید که لازم است برای وقوع واکنش‌های شیمیایی، بر آن غلبه شود. مقادیر زیاد انرژی فعال‌سازی، نشانگر سختی رخداد واکنش است که به کمک آن می‌توان شدت یا حساسیت این سرعت را مشخص کرد [۴۰].

در شکل ۳، تغییرات ضریب بسامد بر اساس روش Friedman

حدود 65 kJ/mol است. با افزایش نسبت تبدیل تا $0/5$ ، انرژی فعال‌سازی روندی افزایشی دارد و برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG تا بیشینه 214 kJ/mol در نسبت تبدیل $0/5$ افزایش می‌یابد. این روند افزایشی برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای Wh و شاهد تا نسبت تبدیل $0/6$ به ترتیب تا بیشینه 264 و 217 kJ/mol ادامه می‌یابد. بین نسبت‌های تبدیل $0/5$ تا $0/9$ در زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG، انرژی فعال‌سازی روندی کاهشی دارد و تا 102 kJ/mol کاهش می‌یابد. در حالی که برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای Wh، این روند کاهشی بین نسبت‌های تبدیل $0/6$ تا $0/7$ (تا مقدار 116 kJ/mol) و برای زیست‌پلاستیک شاهد تا نسبت تبدیل $0/8$ (تا مقدار 110 kJ/mol) ادامه می‌یابد. پس از آن انرژی فعال‌سازی تا نسبت تبدیل $0/9$ برای زیست‌پلاستیک‌های Wh و شاهد روند افزایشی دارد و به ترتیب تا 183 و 167 kJ/mol افزایش می‌یابد.

تغییر انرژی فعال‌سازی زیست‌پلاستیک‌های بررسی شده نشان می‌دهد، فرایند تخریب آن‌ها چندمرحله‌ای و بسیار پیچیده است.

جدول ۲- محدوده انرژی‌های فعال‌سازی و ضرایب بسامد محاسبه‌شده بر اساس روش‌های مختلف هم‌تبدیلی.

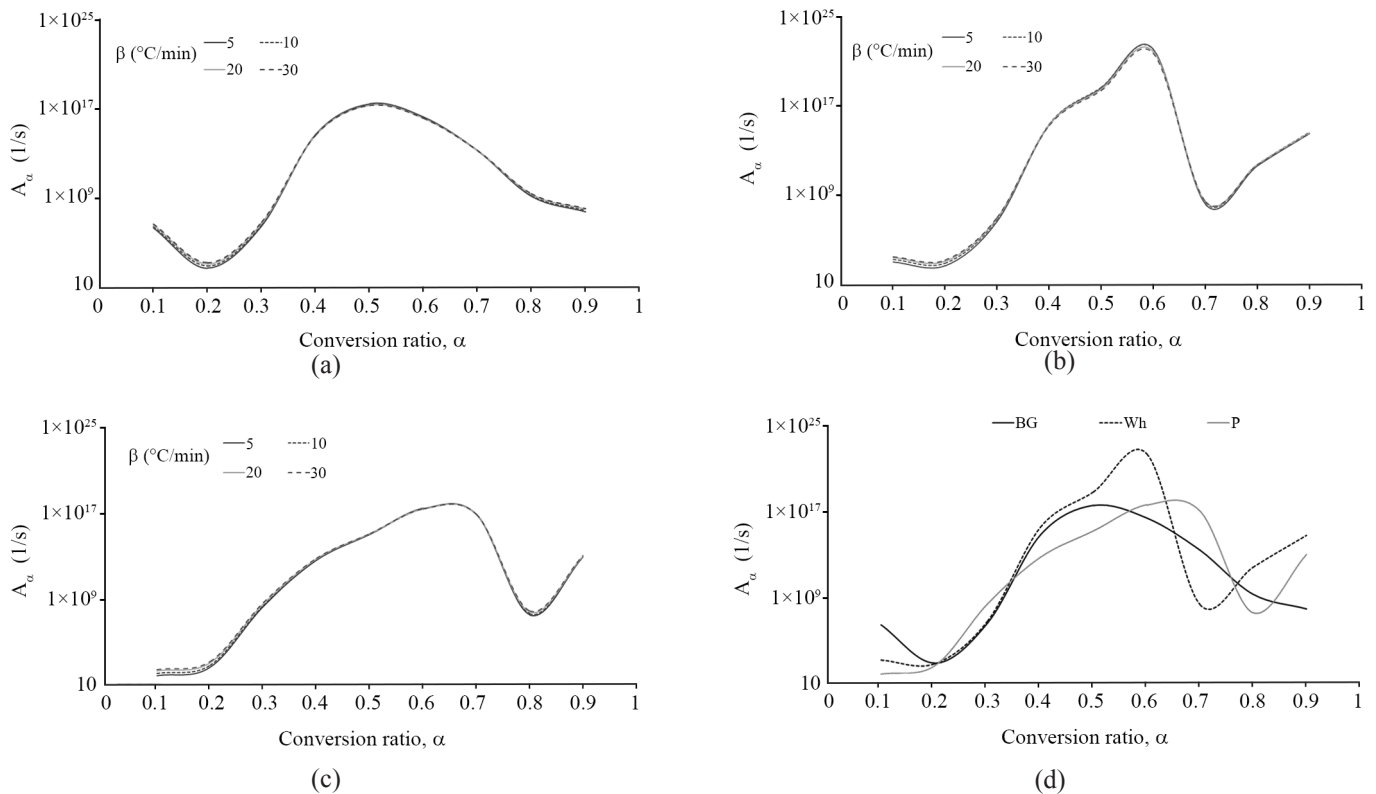
Table 2. The ranges of calculated activation energies and frequency coefficients based on various isoconversional methods.

Bioplastic type	Isoconversional method	E_a (kJ/mol)	A_a (1/s)
BG	Fri	60.15-214.65	$5.9 \times 10^2 - 3.0 \times 10^{17}$
	FWO	68.75-160.58	$4.2 \times 10^3 - 3.1 \times 10^{12}$
	KAS	64.29-159.29	$1.5 \times 10^3 - 2.3 \times 10^{12}$
	Sta	64.55-159.55	$1.6 \times 10^3 - 2.5 \times 10^{12}$
Wh	Fri	59.16-264.07	$5.2 \times 10^2 - 1.8 \times 10^{22}$
	FWO	52.67-185.90	$1.2 \times 10^2 - 9.7 \times 10^{14}$
	KAS	48.28-185.79	$4.2 \times 10^1 - 9.4 \times 10^{14}$
	Sta	48.53-186.04	$4.5 \times 10^1 - 9.9 \times 10^{14}$
P	Fri	50.38-216.68	$5.8 \times 10^1 - 3.2 \times 10^{17}$
	FWO	61.66-216.86	$7.5 \times 10^1 - 3.3 \times 10^{17}$
	KAS	57.65-218.27	$3.0 \times 10^1 - 4.5 \times 10^{17}$
	Sta	57.89-218.49	$3.2 \times 10^1 - 4.7 \times 10^{17}$

در بازه ۰/۱ تا ۰/۲، $P < Wh < BG$ ؛ در بازه ۰/۲ تا ۰/۳۵، $BG < Wh < P$ ؛ در بازه ۰/۳۵ تا ۰/۶۳، $P < BG < Wh$ ؛ در بازه ۰/۵۸ تا ۰/۶۳، $P < BG < Wh$ ؛ در بازه ۰/۶۳ تا ۰/۷۷، $BG < P < Wh$ ؛ در بازه ۰/۷۷ تا ۰/۸۵، $P < BG < Wh$ ؛ در بازه ۰/۸۵ تا ۰/۹، $BG < P < Wh$. این تغییرات می‌تواند به دلیل ساختار پیچیده ترکیبات موجود در زیست‌پلاستیک‌ها و پیچیدگی واکنشی باشد که حین تخریب گرمایی اتفاق می‌افتد. بیشینه ضریب بسامد در زیست‌پلاستیک BG، در نسبت تبدیل ۰/۵ و برای زیست‌پلاستیک‌های Wh و P در نسبت تبدیل ۰/۶ مشاهده شد. از مقایسه ضریب بسامد زیست‌پلاستیک‌های مطالعه‌شده در شکل ۳ (d) دیده می‌شود، تا پیش از نسبت تبدیل ۰/۴، ضریب بسامد در همه زیست‌پلاستیک‌ها کمتر از 10^9 1/s است. مقادیر ضریب بسامد کم ($A_a < 10^9$ s⁻¹) در بیشتر موارد نشانگر واکنش‌های سطحی است. اگر واکنش‌ها به مساحت سطح بستگی نداشته باشند، در این حالت، مقادیر ضریب بسامد کم ممکن است، نشانگر پیوندهای بین‌مولکولی محکم باشد [۶]. از سوی دیگر، مقادیر زیاد ضریب بسامد ($A_a < 10^9$ s⁻¹)، اغلب حاکی از پیوندهای ضعیف بین‌مولکولی است. به‌طور ویژه زمانی که A بین 10^{10} s⁻¹ تا 10^{11} s⁻¹ باشد، نشانگر محدودیت چرخشی ترکیب فعال در مقایسه با حالت ابتدایی واکنش‌دهنده است و انتظار می‌رود، اتصالات محکمی بین مولکول‌های مجاور تشکیل شده باشد [۳۶].

برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG و Wh در محدوده نسبت تبدیل ۰/۴ تا ۰/۷ و برای زیست‌پلاستیک شاهد P در محدوده نسبت

در نسبت‌های تبدیل مختلف برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG، Wh و شاهد P در سرعت‌های گرمادهی مختلف (β برابر ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰°C/min) نشان داده شده است. مقادیر به‌دست آمده برای ضریب بسامد در محدوده نسبتاً گسترده‌ای مطابق با جدول ۲، برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG و Wh به ترتیب بین $5/9 \times 10^{17} - 3/0 \times 10^{17}$ 1/s و $1/8 \times 10^{22} - 5/2 \times 10^{12}$ 1/s و $5/8 \times 10^{17} - 3/2 \times 10^{17}$ 1/s در محدوده ضریب بسامد در محدوده نسبت تبدیل و سرعت‌های گرمادهی، تغییر می‌کند. نتایج این پژوهش نشان داد، با افزایش سرعت گرمادهی (β)، ضریب بسامد نیز در همه زیست‌پلاستیک‌ها افزایش می‌یابد که این نتیجه می‌تواند به دلیل افزایش شدت برخوردها با افزایش سرعت گرمادهی باشد. در شکل ۳ (d)، مقایسه ضریب بسامد در زیست‌پلاستیک‌های مختلف در سرعت گرمادهی ۵°C/min نشان داده شده است. با مقایسه نتایج ضریب بسامد در زیست‌پلاستیک‌های بررسی‌شده، می‌توان مشاهده کرد با تغییر نسبت تبدیل (افزایش گرما) ضریب بسامد در هر سه زیست‌پلاستیک تغییراتی مشابه با تغییرات انرژی فعال‌سازی دارد. این تغییرات موجب می‌شود، در برخی از محدوده‌های نسبت تبدیل، ضریب بسامد زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای و در برخی دیگر، ضریب بسامد زیست‌پلاستیک‌های شاهد بیشتر باشد. افزایش ضریب بسامد، افزایش شدت برخوردها را در زیست‌پلاستیک‌ها نشان می‌دهد. به‌طور کلی، تغییرات ضریب بسامد را می‌توان در محدوده‌های مختلف نسبت تبدیل بدین ترتیب بیان کرد:



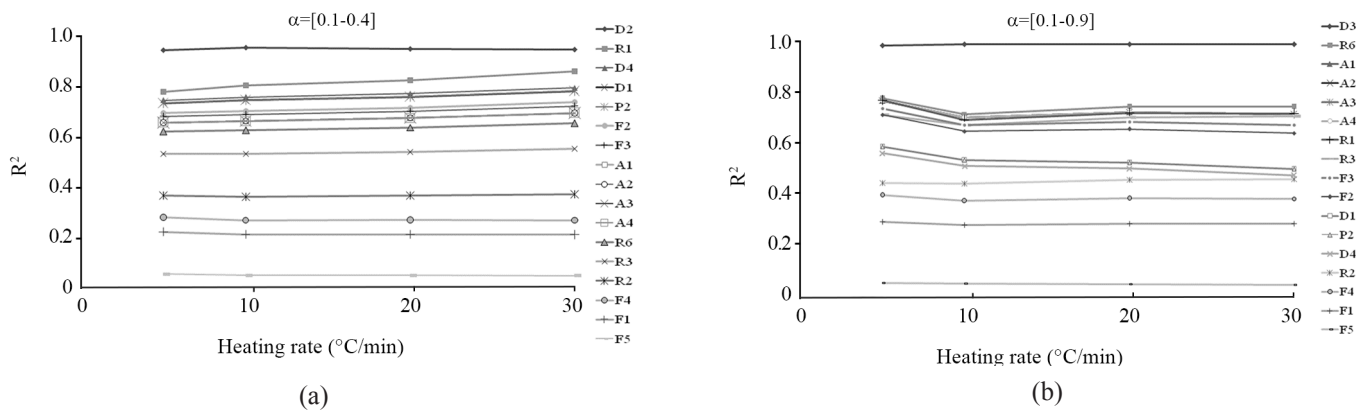
شکل ۳- تغییرات ضریب بسامد (A_α) در زیست‌پلاستیک‌های: (a) BG، (b) Wh و (c) شاهد در نسبت‌های تبدیل (α) و سرعت‌های گرمادهی مختلف (β برابر ۵، ۱۰، ۲۰ و $30^\circ\text{C}/\text{min}$) بر اساس روش Friedman و (d) مقایسه آن‌ها در سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 3. Variation of frequency factor (A_α) for: (a) BG, (b) Wh and (c) control bioplastics at various conversion ratios (α) and different heating rates ($\beta = 5, 10, 20$ and $30^\circ\text{C}/\text{min}$) based on Friedman method, and (d) the compression of them at the heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

فرایند تخریب گرمایی (بین ۰/۱ تا ۰/۹) در نظر گرفته شد تا جنبه تولید انرژی‌های تجدیدپذیر و مدیریت پسماند زیست‌پلاستیک‌ها در نظر گرفته شود. برای هر یک از زیست‌پلاستیک‌ها، مدل واکنش بر اساس نزدیک‌ترین مقدار R^2 به عدد ۱ انتخاب شد. بر اساس مقایسه نمودارهای پیش‌فرض نظری آمده در جدول ۱ با سرعت‌های کاهش‌یافته تجربی هر زیست‌پلاستیک در سرعت‌های مختلف گرمادهی، برای تمام زیست‌پلاستیک‌های مطالعه‌شده، در حالت اول که نسبت تبدیل ۰/۱ تا ۰/۴ در نظر گرفته شده بود، مدل Valensi (D_2) (کمترین R^2 مشاهده شده 0.93) و برای حالت دوم با نسبت تبدیل ۰/۱ تا ۰/۹، مدل Jander (D_3) (کمترین R^2 مشاهده شده 0.98) بهترین برازش را با سرعت‌های کاهش‌یافته تجربی نشان دادند. بنابراین دو مدل مزبور، به‌عنوان مدل واکنش تخریب گرمایی زیست‌پلاستیک‌های مطالعه‌شده به ترتیب در دو حالت [۰/۱-۰/۴] و [۰/۱-۰/۹] پیشنهاد می‌شوند. نمودارهای پیش‌فرض نظری در شکل ۴ بر اساس کدهای آمده در جدول ۱ نشان داده شده و ترتیب آن‌ها از بالا به پایین

تبدیل ۰/۴ تا ۰/۸ مقادیر A_α بیشتر از 10^{14} 1/s است. این موضوع حاکی از تخریب آرام‌تر و سخت‌تر نمونه‌هاست و در نتیجه واکنش به انرژی بیشتری نیاز دارد که این موضوع با مقادیر انرژی فعال‌سازی به‌دست آمده در این محدوده هم‌خوانی دارد.

نتایج حاصل از تخمین مدل واکنش با روش Criado، بهترین مدل با مقایسه ضرایب تبیین (R^2) بین نمودارهای پیش‌فرض نظری و سرعت کاهش‌یافته تجربی انتخاب شد. در شکل ۴، ضرایب تبیین محاسبه‌شده برای زیست‌پلاستیک تهیه‌شده از آمیخته ژلاتین گاوی و آرد سیب‌زمینی (BG) در سرعت‌های مختلف گرمادهی به‌عنوان نمونه نشان داده شده است. از آنجا که بسیاری از عملیات مربوط به فراورش زیست‌پلاستیک‌ها در نسبت‌های تبدیل کم اتفاق می‌افتد. از این‌رو، در این مطالعه تخمین مدل واکنش در دو حالت با محدوده‌های نسبت تبدیل مختلف انجام شد. در حالت اول، فقط نسبت تبدیل بین ۰/۱ تا ۰/۴ در نظر گرفته شد تا مدل واکنش در زمان فراورش و قالب‌گیری مواد را پوشش دهد. در حالت دوم، کل



شکل ۴- تخمین مدل واکنش بر اساس روش Criado و مقایسه ضرایب تبیین (R^2) با در نظر گرفتن سرعت‌های مختلف گرمادهی در زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG به‌عنوان نمونه در دو حالت با در نظر گرفتن نسبت تبدیل در محدوده: (a) $0.1-0.4$ و (b) $0.1-0.9$.
 Fig. 4. Approximation of reaction model using Criado's method and comparison of R^2 , with considering different heating rates for BG blend bioplastics as instance, in two ranges for conversion ratio including between: (a) 0.1 to 0.4 and (b) 0.1 to 0.9.

انرژی آزاد گیبس بسیار کم است و برای زیست‌پلاستیک BG بین 147 kJ/mol تا 153 kJ/mol ، برای زیست‌پلاستیک Wh بین 145 kJ/mol تا 152 kJ/mol و برای زیست‌پلاستیک شاهد بین 148 kJ/mol تا 155 kJ/mol تغییر می‌کند. میانگین انرژی آزاد گیبس برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG و Wh برابر 149 kJ/mol و برای زیست‌پلاستیک شاهد 151 kJ/mol مشاهده شد.

آنتروپی حالتی از سامانه واکنش بوده و درجه‌بی‌نظمی سامانه را نشان می‌دهد. آنتروپی کم نشانگر ایجاد تغییرات فیزیکی و شیمیایی ناشی از گذشت زمان است که مواد را به سمت حالت جدید جابه‌جا می‌کند و تعادل ترمودینامیکی خاص هر ماده است. با توجه به جدول ۳، با افزایش نسبت تبدیل (و دمای فرایند)، برای زیست‌پلاستیک شاهد، ΔS_{α} به ترتیب از 189 J/mol - در نسبت تبدیل $0/1$ تا 110 J/mol در نسبت تبدیل $0/6$ تغییر می‌یابد که حاکی از افزایش واکنش‌پذیری سامانه است. در حالی که به دلیل ماهیت پیچیده و ترکیبات متعدد موجود در ساختار زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای، مقادیر آنتروپی با آزادسازی ترکیبات پروتئینی حبس شده در ساختار زیست‌پلاستیک‌ها دچار نوسان می‌شود. این نوسان با تغییرات موجود در انرژی فعال‌سازی محاسبه شده نیز هم‌خوانی دارد. بنابراین، واکنش‌پذیری زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای حالت متغیری دارد و بین نسبت تبدیل $0/1$ تا $0/2$ واکنش‌پذیری سامانه در هر دو زیست‌پلاستیک آمیخته کم می‌شود. برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG بین نسبت تبدیل $0/2$ تا $0/5$ واکنش‌پذیری سامانه افزایش می‌یابد و ΔS_{α} از مقدار 170 J/mol - تا 110 J/mol تغییر می‌کند. اما، واکنش‌پذیری زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای Wh به رفتار متغیر خود ادامه می‌دهد.

نشانگر کاهش ضریب تبیین آن‌هاست.

تحلیل ترمودینامیکی

در این مطالعه، برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی شامل ΔH_{α} ، ΔG_{α} و ΔS_{α} از انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده بر اساس روش Friedman استفاده شد. از آنجا که با افزایش سرعت گرمادهی در فرایند تخریب گرمایی، برهم‌کنش بین اجزای زیست‌پلاستیک‌ها افزایش می‌یابد، به همین دلیل مقادیر محاسبه‌شده برای پارامترهای ترمودینامیکی با افزایش سرعت گرمادهی، زیاد می‌شود. از این‌رو، به دلیل کمتر شدن اثر برهم‌کنش بین اجزا در مقادیر کم گرمادهی، توصیه می‌شود که به مقادیر محاسبه شده در این سرعت‌های گرمادهی استناد شود [۴].

تغییرات آنتالپی (ΔH_{α}) نشانگر تفاوت بین واکنش‌دهنده‌ها و ترکیبات فعال است [۳۶]. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد، مقادیر تغییرات آنتالپی با افزایش نسبت تبدیل تا $0/6$ ، افزایش می‌یابد. بیشینه آنتالپی برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG در نسبت تبدیل $0/5$ برابر 210 kJ/mol - و برای زیست‌پلاستیک‌های شاهد و آمیخته‌ای Wh در نسبت تبدیل $0/6$ به ترتیب 259 kJ/mol - و 212 kJ/mol - بود. این نتایج نشان می‌دهد، برای شکست پیوندهای بین‌مولکولی در زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای Wh، در مقایسه با زیست‌پلاستیک‌های شاهد و آمیخته‌ای BG، به انرژی‌های گرمایی بیشتری نیاز است که این نتایج با مقادیر انرژی فعال‌سازی به‌دست‌آمده هم‌خوانی دارند. تغییر در انرژی آزاد گیبس (ΔG_{α}) نشانگر افزایش انرژی کل سامانه واکنش‌دهنده برای ایجاد ترکیبات فعال است [۳۶]. زمانی که نمونه‌های زیست‌پلاستیک دچار تخریب گرمایی می‌شوند، تغییرات

جدول ۳- پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده (تغییرات آنتالپی، ΔH_α)، تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG_α) و تغییرات آنتروپی (ΔS_α) در سرعت گرمادهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ برای زیست‌پلاستیک‌های Wh، BG و شاهد (P) در نسبت‌های تبدیل مختلف (α).

Table 3. Calculated thermodynamic parameters (enthalpy variations, ΔH_α), Gibbs free energy variations (ΔG_α) and entropy variations (ΔS_α) at the heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$, for BG, Wh and control (P) bioplastics in various conversion ratios (α).

α	BG			Wh			P		
	ΔH_α (kJ/mol)	ΔG_α (kJ/mol)	ΔS_α (J/mol)	ΔH_α (kJ/mol)	ΔG_α (kJ/mol)	ΔS_α (J/mol)	ΔH_α (kJ/mol)	ΔG_α (kJ/mol)	ΔS_α (J/mol)
0.1	93.46	150.95	-100.78	59.14	151.95	-163.75	46.94	155.35	-188.58
0.2	56.32	153.21	-169.86	55.36	152.21	-170.89	54.35	154.66	-174.49
0.3	94.59	150.86	-98.63	95.71	149.74	-95.34	114.02	151.27	-64.80
0.4	180.85	147.88	57.80	187.16	146.67	71.44	159.88	149.70	17.72
0.5	209.95	147.18	110.04	145.34	147.83	-4.38	185.99	148.74	64.78
0.6	197.22	147.47	87.21	259.29	145.16	201.36	211.84	147.58	110.66
0.7	164.95	148.29	29.21	110.86	149.04	-67.36	205.84	149.44	98.11
0.8	120.66	149.68	-50.88	153.19	150.34	5.03	104.01	151.63	-82.84
0.9	105.48	150.26	-78.49	176.72	146.88	52.65	160.74	149.61	19.36

واکنش پذیری زیاد سامانه است.

نتیجه گیری

در این مطالعه، فرایند پیرولیز زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده از آمیخته دو پروتئین حیوانی (شامل پروتئین آب پنیر و ژلاتین گاوی) و آرد کامل سیب‌زمینی بررسی شد. سپس، سینتیک تخریب گرمایی آن‌ها با استفاده از مدل‌های مختلف هم‌تبدیلی شامل Flynn-Friedman، Starink و Kissinger-Akahira-Sunose، Wall-Ozawa شد. نتایج نشان داد، انرژی فعال‌سازی برای تمام زیست‌پلاستیک‌های بررسی شده طی فرایند متغیر است و مقادیر محاسبه شده نیز با تغییر مدل استفاده شده، تغییر می‌کند. مقایسه ضریب بسامد در زیست‌پلاستیک‌های مختلف نشان داد، این پارامتر در محدوده نسبتاً گسترده‌ای قرار دارد و برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG و Wh به ترتیب در محدوده $1/s \times 10^{17} \times 3/0 - 5/9 \times 10^2$ و $1/s \times 10^{22} \times 1/8 - 5/2 \times 10^2$ و برای زیست‌پلاستیک‌های شاهد در محدوده $1/s \times 10^{17} \times 3/2 - 5/8 \times 10^1$ بسته به تغییرات نسبت تبدیل و سرعت‌های مختلف گرمادهی، تغییر می‌کند. تحلیل ترمودینامیکی فرایند پیرولیز زیست‌پلاستیک‌های تهیه شده نشان داد، بیشینه آنتالپی مشاهده شده برای زیست‌پلاستیک‌های آمیخته‌ای BG در نسبت تبدیل

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد، برای زیست‌پلاستیک‌های شاهد و آمیخته‌ای BG، با پیشرفت واکنش در دو نسبت تبدیل بین واکنش دهنده‌ها و حالت فعال یک تعادل ایجاد می‌شود. این نسبت‌های تبدیل برای زیست‌پلاستیک شاهد در محدوده $0/38$ و $0/75$ و برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای BG در محدوده $0/36$ و $0/73$ مشاهده شد. در زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای Wh واکنش پذیری نوسان بیشتری دارد و حالت‌های تعادل در چهار نسبت تبدیل در محدوده $0/36$ ، $0/49$ ، $0/67$ و $0/79$ دیده شد. این نتایج می‌تواند به دلیل ماهیت پیچیده‌تر ترکیبات موجود در این نوع زیست‌پلاستیک باشد. همچنین نتایج نشان می‌دهد، واکنش‌های سامانه در نسبت‌های تبدیل بیشتر از $0/38$ راحت‌تر اتفاق افتاده و در این شرایط دمای سامانه نیز برای شروع واکنش‌ها به اندازه کافی افزایش یافته است. پس از نسبت تبدیل $0/75$ ، بیشتر ترکیبات مواد دچار تخریب گرمایی شده‌اند، در نتیجه مواد باقی مانده واکنش پذیری کمی دارند و در پایان واکنش فقط بخش خاکستر مواد باقی می‌ماند. این مطالعه نشان می‌دهد، مواد واکنش پذیری کمی نشان می‌دهند که این موضوع زمان لازم برای ایجاد ترکیبات فعال را افزایش می‌دهد [۴۱]. اما در مقابل آنتروپی فعال‌سازی زیاد، نشانگر فاصله گرفتن مواد از تعادل ترمودینامیکی است. بنابراین، واکنش پذیری زیاد است و سامانه می‌تواند به سرعت واکنش داده و ترکیبات فعال را تولید کند. در نتیجه واکنش در زمان کمی اتفاق می‌افتد [۳۶]. از این‌رو، مقادیر زیاد ΔS_α حاکی از

BG بین نسبت تبدیل ۰/۲ تا ۰/۵ واکنش‌پذیری سامانه افزایش یافته و ΔS_α از مقدار ۱۷۰ J/mol- تا ۱۱۰ J/mol تغییر می‌کند. اما، واکنش‌پذیری زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای Wh رفتاری متغیر دارد و طی فرایند چهار حالت تعادل در نسبت‌های تبدیل ۰/۳۶، ۰/۴۹، ۰/۶۷ و ۰/۷۹ دیده شد.

قدردانی

از حمایت مالی دانشگاه فردوسی مشهد در قالب طرح پژوهشی شماره ۳ با کد ۳۹۸۹۱ تشکر و قدردانی می‌شود.

۰/۵، ۲۱۰ kJ/mol~ و برای زیست‌پلاستیک‌های شاهد و آمیخته‌ای Wh در نسبت تبدیل ۰/۶ به ترتیب ۲۵۹~ و ۲۱۲~ kJ/mol بود. بر اساس نتایج به دست آمده زمانی که نمونه‌های زیست‌پلاستیک دچار تخریب گرمایی می‌شوند، تغییرات انرژی آزاد گیبس بسیار کم و در محدوده ۱۴۵~ kJ/mol تا ۱۵۵~ kJ/mol قرار دارد. بررسی آنتروپی نشان داد، با افزایش نسبت تبدیل (و دمای فرایند)، برای زیست‌پلاستیک‌های شاهد، ΔS_α به ترتیب از ۱۸۹~ J/mol- در نسبت تبدیل ۰/۱ تا ۱۱۰ J/mol در نسبت تبدیل ۰/۶ تغییر می‌کند که نشانگر افزایش واکنش‌پذیری سامانه است. برای زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای

اختصارات

P	زیست‌پلاستیک کنترل
BG	زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای ژلاتین گاوی-آرد سیب‌زمینی
Wh	زیست‌پلاستیک آمیخته‌ای پروتئین آب پنیر-آرد سیب‌زمینی
%TG	درصد جرم باقی‌مانده نمونه در تجزیه گرم‌ماوزن‌سنجی
DTG	مشتق منحنی TG نسبت به زمان (/s)
W_t	وزن نمونه در زمان t (N)
W_0	وزن اولیه نمونه (N)
W_f	وزن نهایی نمونه (N)
A_α	ضریب بسامد (1/s)
R	ثابت عمومی گازها (۸/۳۱۴۴۷۲ J/mol.K)
β	سرعت گرمادهی (°C/min)
ΔH_α	تغییرات آنتالپی (kJ/mol)
ΔG_α	تغییرات انرژی آزاد گیبس (kJ/mol)
K_B	ثابت بولتزمن ($1/۳۸۰۶۴۸۵۲ \times ۱۰^{-۲۳} \text{ m}^2 \text{ kg/K s}^2$)
α	نسبت تبدیل
k	ثابت سینتیکی
T	دما (K)
da/dt	سرعت تبدیل
f(α)	مدل واکنش
g(α)	شکل انتگرالی مدل واکنش
T_m	دمای مربوط به پیک منحنی DTG
E_α	انرژی فعال‌سازی (kJ/mol)
Fri	روش Friedman
FWO	روش Flynn- Wall- Ozava
Sta	روش Starink
KAS	روش Kissinger-Akahira-Sunose
ΔS_α	تغییرات آنتروپی (J/mol)
h	ثابت پلانک ($۶/۴۰۰۷۰۶۲۶ \times ۱۰^{-۳۳} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$)

مراجع

1. Chuaynukul K., Prodpran T., and Benjakul S., Preparation, Thermal Properties and Characteristics of Gelatin Molding Compound Resin, *Res. J. Chem. Env. Sci.*, **2**, 1-9, 2014.
2. Nur Hanani Z.A., Beatty E., Roos Y.H., Morris M.A., and Kerry J.P., Manufacture and Characterization of Gelatin Films Derived from Beef, Pork and Fish Sources Using Twin Screw Extrusion, *Food Eng.*, **113**, 606-614, 2012.
3. Azevedo V.M., Borges S.V., Marconcini J.M., Yoshida M.I., Neto, A.R.S., Pereira T.C., and Pereira C.F.G., Effect of Replacement of Corn Starch by Whey Protein Isolate in Biodegradable Film Blends Obtained by Extrusion, *Carbohydr. Polym.*, **157**, 971-980, 2017.
4. Cao H., Xin Y., Wang D., and Yuan Q., Pyrolysis Characteristics of Cattle Manures Using a Discrete Distributed Activation Energy Model, *Bioresource Technol.*, **172**, 219-225, 2014.
5. Mezzullo W.G., Mmanus M.C., and Hammond G.P., Life Cycle Assessment of a Small-Scale Anaerobic Digestion Plant from Cattle Waste, *Appl. Energ.*, **102**, 657-664, 2013.
6. Yuan X., He T., Cao H., and Yuan Q., Cattle Manure Pyrolysis: Kinetic and Thermodynamic Analysis with Isoconversional

- Methods, *Renw. Energ.*, **107**, 489-496, 2017.
7. Baniasadi M., Tugnoli A., Conti R., Torri C., Fabbri D., and Cozzani V., Waste to Energy Valorization of Poultry Litter by Slow Pyrolysis, *Renw. Energ.*, **90**, 458-468, 2016.
 8. Thanapal S.S., Annamalai K., Sweeten J.M., and Gordillo G., Fixed Bed Gasification of Dairy Biomass with Enriched Air Mixture, *Appl. Energ.*, **97**, 525-531, 2012.
 9. Qian Q., Machida, M., and Tatsumoto H., Preparation of Activated Carbons from Cattle Manure Compost by Zinc Chloride Activation, *Bioresource. Technol.*, **98**, 353-360, 2007.
 10. Ro K.S., Hunt P.G., Jackson M.A., Compton D.L., Yates S.R., Cantrell K., and Chang S., Co-pyrolysis of Swine Manure with Agricultural Plastic Waste: Laboratory-Scale Study, *Waste. Manag.*, **34**, 1520-1528, 2014.
 11. Vyazovkin S., Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy, *J. Comput. Chem.*, **22**, 178-183, 2001.
 12. Swain S., Rao K., and Nayak P., Biodegradable Polymers. Part II. Thermal Degradation of Biodegradable Plastics Cross-Linked from Formaldehyde-Soy Protein Concentrate, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **79**, 33-38, 2005.
 13. Das P. and Tiwari P., Thermal Degradation Kinetics of Plastics and Model Selection, *Thermochim. Acta*, **654**, 191-202, 2017.
 14. Sun S., Song Y., and Zheng Q., Morphologies and Properties of Thermo-Molded Biodegradable Plastics Based on Glycerol-Plasticized Wheat Gluten, *Food Hydro.*, **21**, 1005-10013, 2007.
 15. Ramos O.L., Reinas I., Silva S.I., Fernandes J.C., Cerqueira M.A., Pereira R.N., Vicente A.A., Poças M.F., Pintado M.E., and Malcata F.X., Effect of Whey Protein Purity and Glycerol Content upon Physical Properties of Edible Films Manufactured Therefrom, *Food Hydro.*, **30**, 110-122, 2013.
 16. Mariani P.D.S.C., Allganer K., Oliveira F.B., Cardoso E.J.B.N., and Innocentini-Mei L.H., Effect of Soy Protein Isolate on the Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly(ϵ -caprolactone) and Corn Starch Blends, *Polym. Test.*, **28**, 824-829, 2009.
 17. Mendes J., Paschoalin R., Carmona V., Neto A.R.S., Marques A., Marconcini J., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., and Oliveira J.E., Biodegradable Polymer Blends Based on Corn Starch and Thermoplastic Chitosan Processed by Extrusion, *Carbohydr. Polym.*, **137**, 452-458, 2016.
 18. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L., Koga N., Pijolat M., Roduit B., Sbirrazzuoli N., and Suñol J.J., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations, *Thermochim. Acta*, **590**, 1-23, 2014.
 19. Yao F., Wu Q., Lei Y., Guo W., and Xu Y., Thermal Decomposition Kinetics of Natural Fibers: Activation Energy with Dynamic Thermogravimetric Analysis, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 90-98, 2008.
 20. Uttaravalli A.N. and Dinda, S., Kinetics of Thermal Decomposition of Ketonic Resins, *Mater. Today Commun.*, **12**, 88-94, 2017.
 21. Dhyani V., Kumar J., and Bhaskar T., Thermal Decomposition Kinetics of Sorghum Straw via Thermogravimetric Analysis, *Bioresource. Technol.*, **245**, 1122-1129, 2017.
 22. Oleyaei A., Moayedi A.A., and Ghanbarzadeh B., The Effect of Montmorillonite (MMT) on Structural, Thermal and Optical Properties of Iranian Potato Starch Based Nanobiocomposite Films, *Innov. Food Technol. (Persian)*, **4**, 89-105, 2017.
 23. Nicolas-Somonnot M.O., Treguer V., Leclerc J.P., Sardin M., Brajoux J.P., Moy J., and Takerkart G., Experimental Study and Modeling of Gelatin Production from Bone Powder: Elaboration of an Overall Kinetic Scheme for the Acid Process, *Chem. Eng. J.*, **67**, 55-64, 1997.
 24. Hosseiniparvar S.H., Keramat J., Kadivar M., Khanipour E., and Milani E., Optimization of Enzymic Extraction of Edible Gelatin from Cattle Bones Using Response Surface Methodology (RSM), *Iran. Food Sci. Technol. Res. J. (Persian)*, **2**, 1-14, 2006.
 25. Jerez A., Partal P., Martinez I., Gallegos C., and Guerrero A., Protein-Based Bioplastics: Effect of Thermo-Mechanical Processing, *Rheol. Acta*, **46**, 711-720, 2007.
 26. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., and Sbirrazzuoli N., ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data, *Thermochim. Acta*, **520**, 1-19, 2011.
 27. Friedman H.L., Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic, *J. Polym. Sci. Part C*, **6**, 183-185, 1964.
 28. Flynn J.H., The Temperature Integral-Its Use and Abuse, *Thermochim. Acta*, **300**, 83-92, 1997.
 29. Ozawa T., A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881-1886, 1965.
 30. Doyle C.D., Estimating Isothermal Life from Thermogravimetric Data, *Appl. Polym. Sci.*, **6**, 639-642, 1962.
 31. Akahira T. and Sunose T., Method of Determining Activation

- Deterioration Constant of Electrical Insulating Materials, *Res. Rep., Chiba. Inst. Technol.*, **16**, 22-31, 1971.
32. Murray P. and White J., Kinetics of the Thermal Dehydration of Clays. Part IV. Interpretation of the Differential Thermal Analysis of The Clay Minerals, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, **54**, 204-238, 1955.
33. Starink M.J., The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods, *Thermochim. Acta*, **404**, 163-176, 2003.
34. Kim Y.S., Kim Y.S., and Kim S.H., Investigation of Thermodynamic Parameters in the Thermal Decomposition of Plastic Waste-Waste Lube Oil Compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5313-5317, 2010.
35. Criado J.M., Kinetic Analysis of DTG Data from Master Curve, *Thermochim. Acta*, **24**, 186-189, 1978.
36. Xu Y. and Chen B., Investigation of Thermodynamic Parameters in the Pyrolysis Conversion of Biomass and Manure to Biochars Using Thermogravimetric Analysis, *Bioresource Technol.*, **146**, 485-493, 2013.
37. Liang Y., Cheng B., Si, Y., Cao D., Jiang H., Han G., and Liu X., Thermal Decomposition Kinetics and Characteristics of *Spartina Alterniflora* via Thermogravimetric Analysis, *Renew. Energ.*, **68**, 111-117, 2014.
38. Omrani Fard H., Ghazanfari Moghaddam A., Shamsi M., and Ataei S.A., Mechanical Properties and Kinetics of Thermal Degradation of Bioplastics Based on Straw Cellulose and Whole Wheat Flour, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 74-65, 2012.
39. Shlensky O.F., Vaynsteyn E.F., and Matyukhin A.A., Dynamic Thermal Decomposition of Linear Polymers and Its Study by Thermoanalytical Methods, *J. Therm. Anal.*, **34**, 645-655, 1988.
40. Ounas A., Aboulkas A., El Harfi K., Bacaoui A., and Yaacoubi A., Pyrolysis of Olive Residue and Sugar Cane Bagasse: Non-Isothermal Thermogravimetric Kinetic Analysis, *Bioresource Technol.*, **102**, 11234-11238, 2011.
41. Ruvolo-Filho A. and Curti P.S., Chemical Kinetic Model and Thermodynamic Compensation Effect of Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(ethylene terephthalate) in Nonaqueous Ethylene Glycol Solution, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 7985-7996, 2006.