



Wojciech Ciesielski

Akademia im. Jana Długosza

Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, e-mail: wc@ajd.czyst.pl

KARBONIZATY ZIAREN I SŁOMY W PRODUKCJI MATERIAŁÓW SORPCYJNYCH

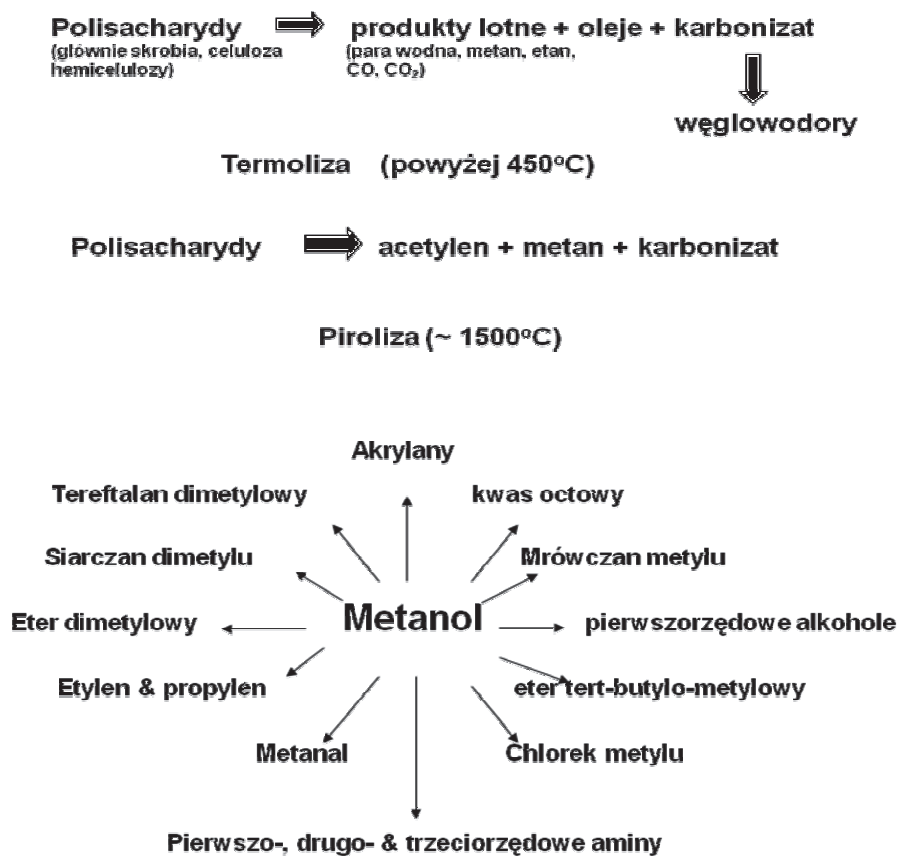
Streszczenie. Przeprowadzono badania przy użyciu analizy termicznej (DSC) i termogravimetrycznej (TG, DTG) oraz o skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Przedstawione badania pokazują zachowanie się ziarna i słomy zbóż (jęczmień, pszenica, owies, żyto, pszenżyto) wobec jonów metali grup przejściowych [Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III)]. Daje to dalsze możliwości w badaniach nad produkcją nowych rodzajów biopaliw i gazu syntezowego.

Słowa kluczowe: karbobizaty, materiały sorpcyjne, ziarna zbóż, słoma zbóż.

Wstęp

Wobec limitów na produkcję żywności nałożonych na Polskę przez Unię Europejską, wykorzystanie płodów rolnych do celów inżynierii środowiska może być korzystne dla krajowego rolnictwa i gałęzi przemysłu współpracujących z rolnictwem. Obecny stan techniki i znane technologie pozwalają otrzymać z roślin i materiału roślinnego zawierającego sacharydy i polisacharydy szereg podstawowych materiałów dla przemysłu chemicznego [1], co pokazuje schemat dotyczący niespożywczego wykorzystania polisacharydów, ale cennym surowcem mogą być też hemicelulozy i celuloza oraz rośliny zawierające te polisacharydy (rysunek 1).

Dostępne krajowe zasoby surowców polisacharydowych można wykorzystywać też bez głębokiego ich przetwarzania, jak pokazano na rysunku 1, przystosowując je do różnych celów poprzez modyfikacje fizyczne, fizykochemiczne, chemiczne i enzymatyczne. Przykładem takich zastosowań mogą być apretury, środki adhezyjne, mikrokapsułki, sorbenty, dodatki do pulpy celulozowej przy produkcji papieru, tworzywa biodegradowalne i plastyfikatory proszków mikrometrycznych istotne w ceramice nowej generacji [2–9].



Rysunek 1. Niespożywcze wykorzystanie polisacharydów (metanol otrzymywany jest z metanu, CO lub karbonizatu, które można wytworzyć z polisacharydów).

Przedstawione badania stanowią studium nad wykorzystaniem skrobi różnego pochodzenia botanicznego (ziemniaczanej, kukurydzianej, kukurydzianej woskowej, tapiokowej i amarantusowej) oraz ziaren zbóż (jęczmienia, owsa, pszenicy, pszenżyta, żyta) jako:

- stabilizatorów gruntu,
- płuczek wiertniczych,
- kolektorów jonów metali,
- źródła biopaliw poprzez degradację do gazu syntezowego, pirolizatu i karbonizatu [1].

Jony metali grup przejściowych tworzą kompleksy wernerowskie, w których polisacharydy są poli-O-ligandami, a jony metali atomami centralnymi tych wielordzeniowych kompleksów. Badania nad rozkładem termicznym

skrobi i ziaren zbóż w stanie skoordynowanym z jonami metali pokazało, że poprzez koordynację z danym metalem można sterować wydajnością powstającego pirolizatu, karbonizatu i produktów lotnych. Karbonizaty są potencjalnymi surowcami do otrzymywania biopaliw II generacji [10, 11].

Okazało się, że możliwe jest osiągnięcie rozkładu termicznego w temperaturze wyraźnie niższej niż polisacharydu nieskoordynowanego z jonem metalu [12–17].

Materiały i metody

Materiały

Sole metali grup przejściowych: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoCl_2 , CuCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 , NiCl_2 , CoSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 , wszystkie o czystości cz. d. a., produkcji POC Gliwice.

Alkohol etylowy (cz. d. a. – POCH, Gliwice)

Ziarna zbóż zostały zakupione w Śląskich Zakładach Zbożowych sp. z o.o. w Częstochowie. Ziarna zbóż wzięte do badań zawierały odpowiednio następującą ilość wilgoci i azotu (wartości w % wag): jęczmień – 14,8 i 1,492, żyto – 13,4 i 1,947, owies – 15,3 i 2,189, pszenżyto – 14,2 i 1,838 oraz pszenica – 15,4 i 2,003.

Wilgoć w ziarnach oznaczono za pomocą wagosuszarki MAX 50/1 firmy RADWAG, Polska.

Zawartość azotu oznaczono za pomocą analizatora elementarnego Vario EL III firmy Elementar (dawniej Heraeus) do oznaczania C, H, N i S.

Metody

Otrzymywanie układów zbóż z solami metali grup przejściowych do badań termogravimetrycznych zboża: jęczmień, owies, żyto, pszenica, pszenżyto

0,1 M roztwory soli: CoCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_3 , MnCl_2 , NiCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Do ziaren zbóż dodano 0,1 M wodnego roztworu soli (10 ml) i pozostawiono na 24 godziny z równoczesnym mieszaniem mieszadłem mechanicznym. Następnie układ suszono w temperaturze ok. 50°C. Po wysuszeniu próbki trzymano w ekzykatorze, a przed pomiarami EPR lub DSC/TG suszono w suszarce przez około 2 godz. w temperaturze ok. 50°C.

Pomiar aktywności wody

Aktywność wody zmierzono za pomocą aparatu Aquaspector-1, którego zasada działania opiera się na pomiarze prężności pary po uzyskaniu równowagowej wilgotności względnej w komorze pomiarowej nad badaną próbą. Wszystkie oznaczenia wykonywano w 3 powtórzeniach, a ostateczny wynik jest ich średnią arytmetyczną.

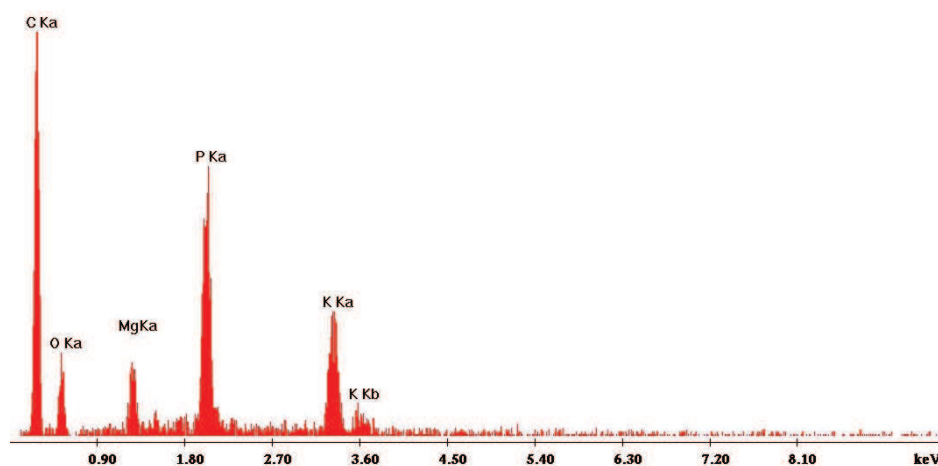
Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Ultra wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowy z działem z emisją polową (FEG – emiter SCHOTKYEGO) – NOVA NANO SEM 200 (producent FEJ EUROPE COMPANY) wraz z przystawką do analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS). Zdolność rozdzielcza do 2 nm, powiększenia 70 – 500 000x.

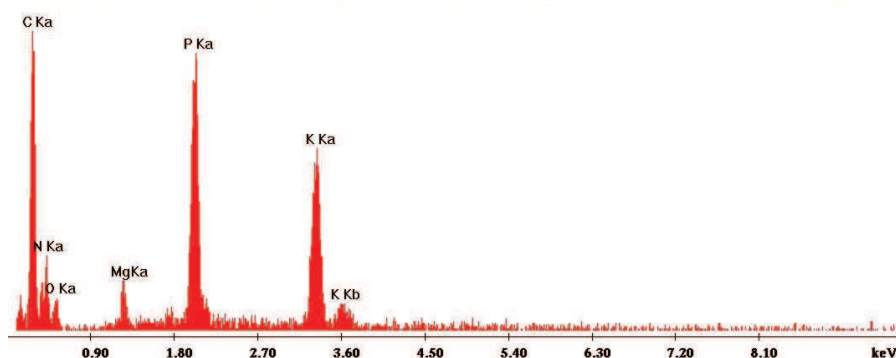
Wyniki

Karbonizaty zbóż można wykorzystać w produkcji materiałów sorpcyjnych. Pochodzenie zboża ma duże znaczenie, jeśli chodzi o zdolności sorpcyjne karbonizatów (głównie węgiel) ze względu także na mniej lub bardziej rozbudowaną powierzchnię, co ma również znaczenie w przypadku uwodorniania karbonizatów.

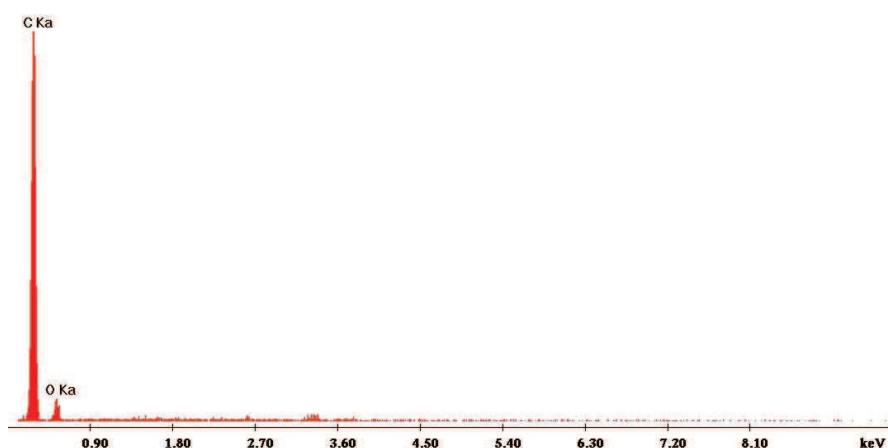
Karbonizaty ziaren zbóż



Rys. 2. Analiza chemiczna w mikroobszarach (EDS) powierzchni ziarna jęczmienia.

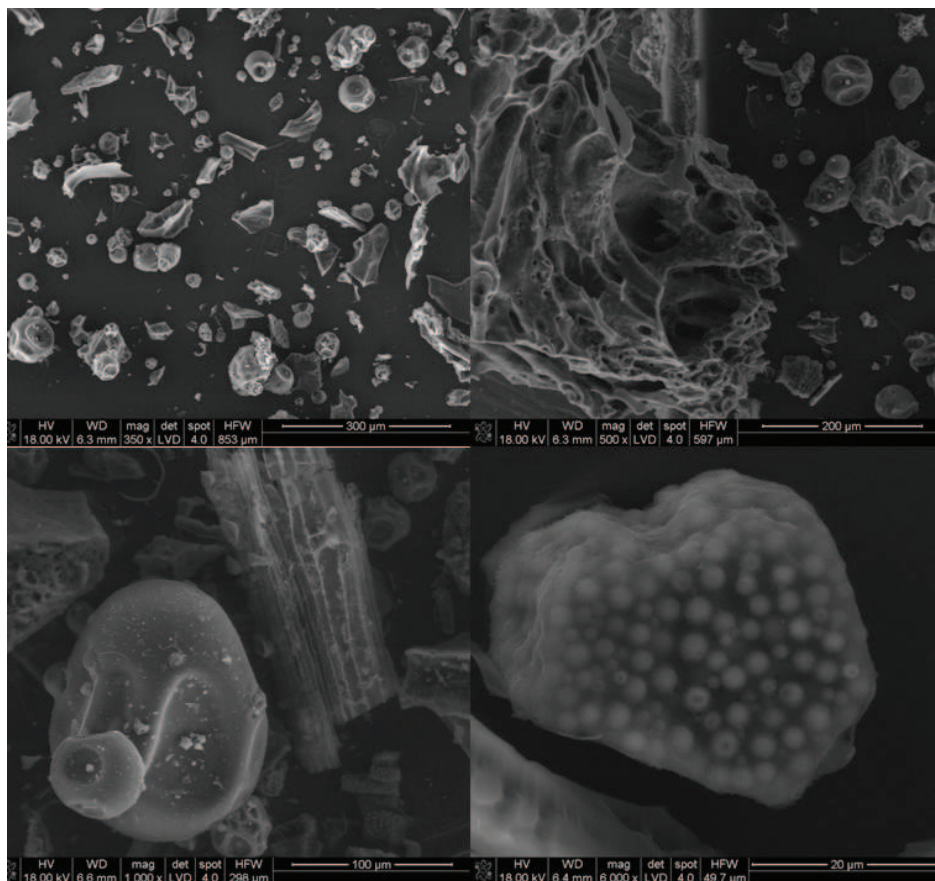


Rys. 3. Analiza chemiczna w mikroobszarach (EDS) powierzchni ziarna owsa.



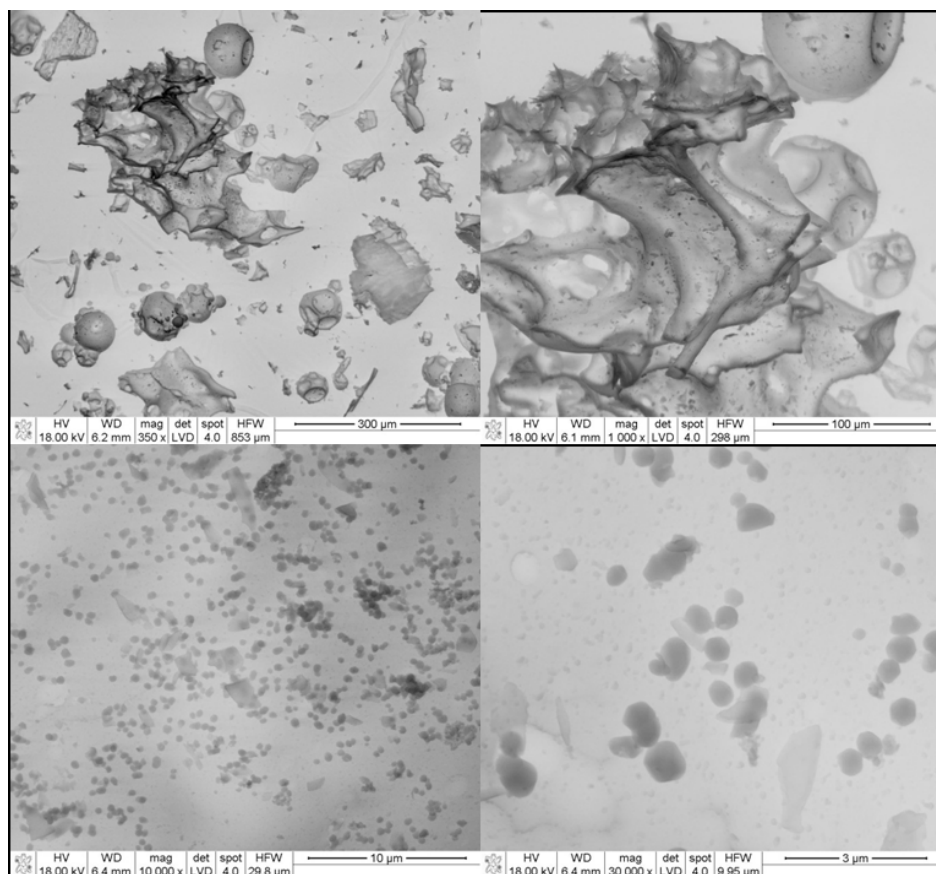
Rys. 4. Analiza chemiczna w mikroobszarach (EDS) powierzchni ziarna żyta.

Analiza składu pierwiastkowego powierzchni ziaren wykonana metodą analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS) (rysunek 2–4) pokazuje, że w wyniku karbonizacji powstaje duża ilość węgla (rysunek 4). Ponadto można zauważyć, że na powierzchni karbonizatów znajdują się związki fosforu, najprawdopodobniej w postaci fosforanów, np. potasu i magnezu. Rysunki 1, 3, 4 pokazują, że próbki owsa po termolizie zawierają duże ilości węgla, a także pewne ilości azotu. Występowania azotu nie obserwuje się w przypadku pozostałych karbonizatów innych ziaren zbóż. Może to być spowodowane występowaniem polisacharydów oraz białek w ziarnie owsa. Najwięcej białka zawierały ziarna owsa (2,1%), a najmniej ziarna jęczmienia (1,5%).



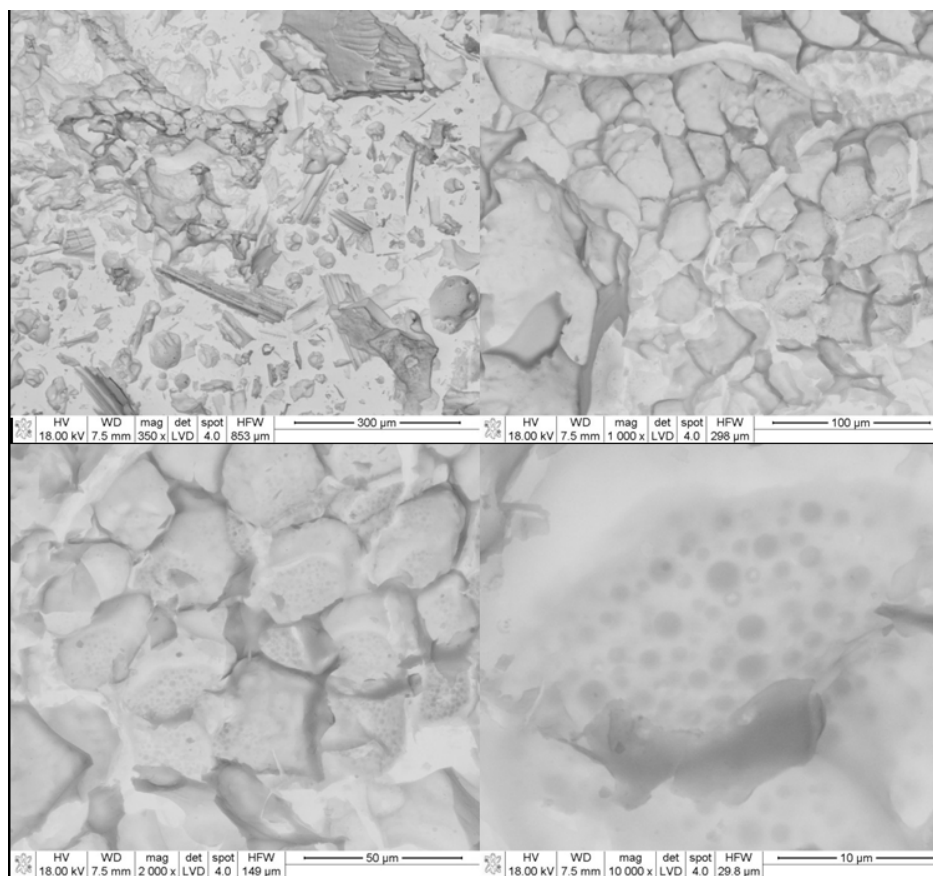
Rys. 5. Zdjęcia SEM ziarna jęczmienia w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 6000 x.

Na zdjęciach SEM karbonizatów ziarna jęczmienia widoczne są ziarna skrobi. Jednakże obserwuje się dużą ilość zniszczonych ziaren skrobi. Zniszczenie to wynika głównie z procesów utleniania amylozy i amylopektyny pod wpływem temperatury i w obecności tlenu. Struktura powierzchni tych ziaren skrobi jest zmieniona, widoczne są wgłębienia. W oparciu o analizę chemiczną EDS zauważyć można, że na powierzchni powstających karbonizatów znajdują się także pierwiastki, takie jak: Mg, P, K. Obecność nierozłożonych termicznie fosforanów wynika głównie z ich dużo wyższej temperatury rozkładu niż ta zastosowana w badaniach. Można także stwierdzić, że powierzchnia powstających z jęczmienia karbonizatów jest bardzo rozbudowana, co sugeruje potencjalne ich wykorzystanie jako ab- i adsorberów w różnych gałęziach przemysłu (rysunek 5).



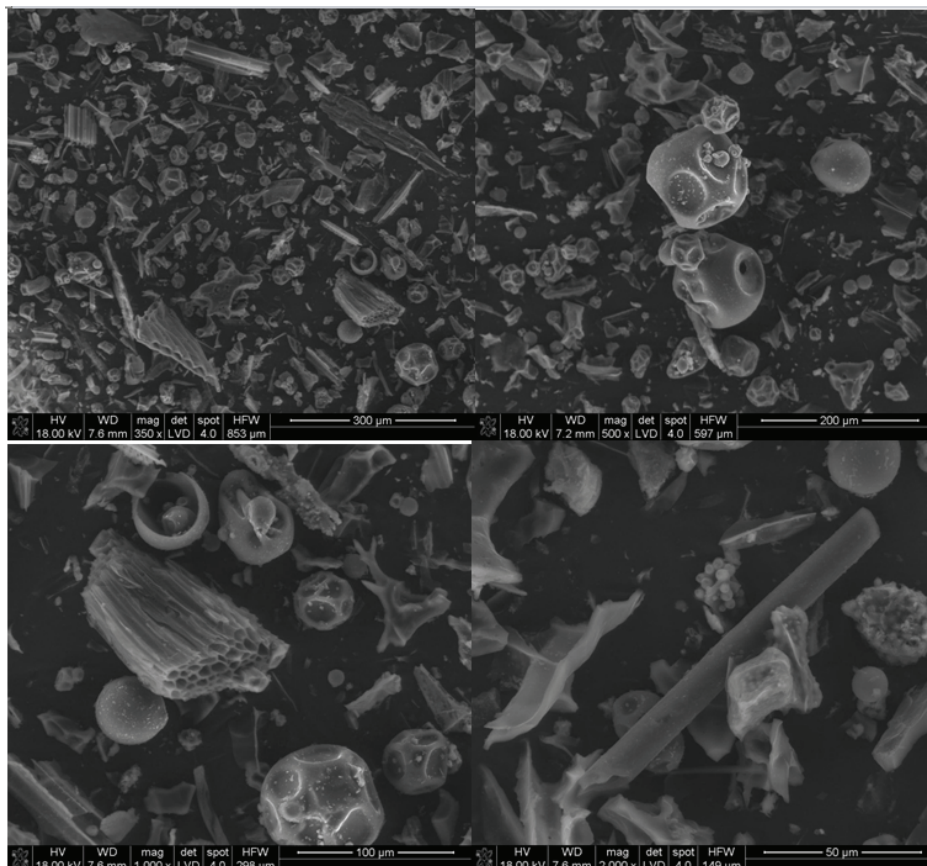
Rys. 6. Zdjęcie SEM ziarna owsa w powiększeniu 350 x, 1000 x, 10 000 x, 30 000 x.

Ziarno owsa w porównaniu z ziarnem jęczmienia na zdjęciach SEM również posiada duże ilości ziaren skrobiowych. Jednakże struktura gałeczek skrobiowych w tym przypadku jest dużo bardziej zniszczona. Powierzchnia karbonizatów jest dużo bardziej rozbudowana niż w przypadku omawianego wcześniej jęczmienia. Owies posiada na swej powierzchni (oprócz pierwiastków, które posiada jęczmień) duże ilości azotu. Wynika to głównie z obecności dużej ilości białek w strukturze ziarna owsa. Daje to potencjalne możliwości bardziej selektywnego wykorzystania tego karbonizatu (rysunek 6).



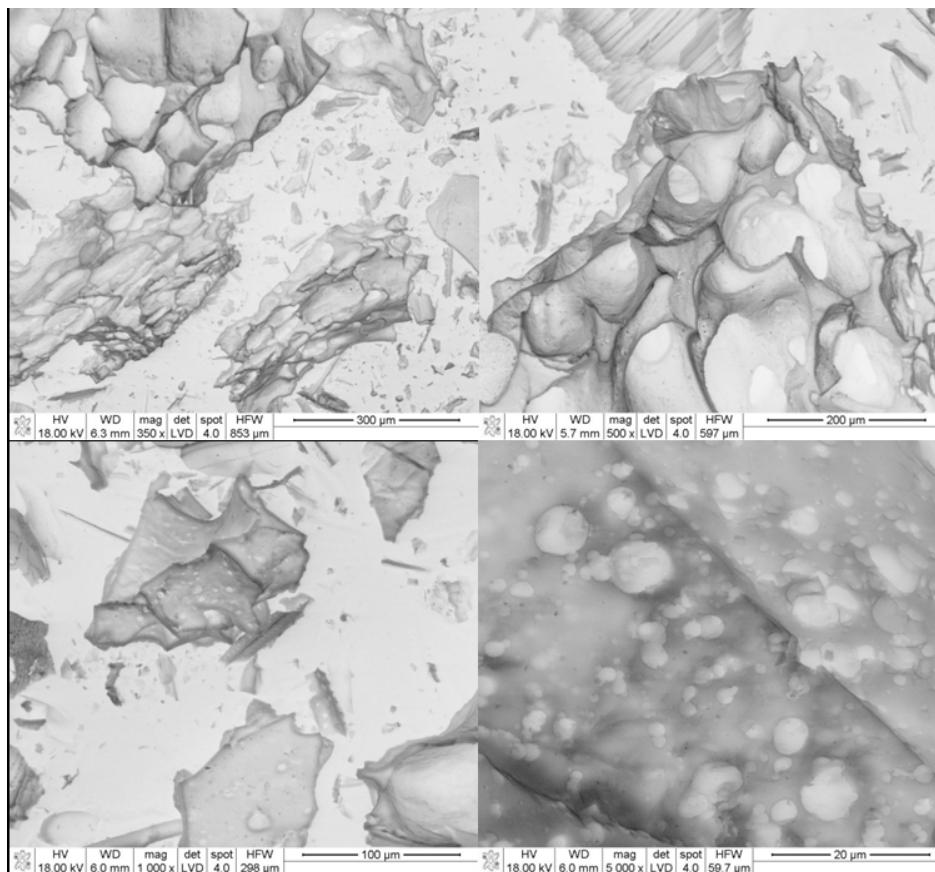
Rys. 7. Zdjęcia SEM ziarna pszenicy w powiększeniu 350 x, 1000 x, 2000 x, 10 000 x.

Karbonizaty otrzymane z pszenicy mają również rozbudowaną powierzchnię (rysunek 7). Jednak jej budowa jest inna niż w przypadku omawianych karbonizatów owsa i jęczmienia. Na zdjęciach SEM można zauważyć liczne pory i otwory, jednak nie są one tak głębokie jak we wcześniejszych przypadkach. Mają strukturę zbliżoną do plastra miodu. Gałeczki skrobiowe są mniej liczne niż w przypadku innych ziaren zbóż i są mniej zniszczone.



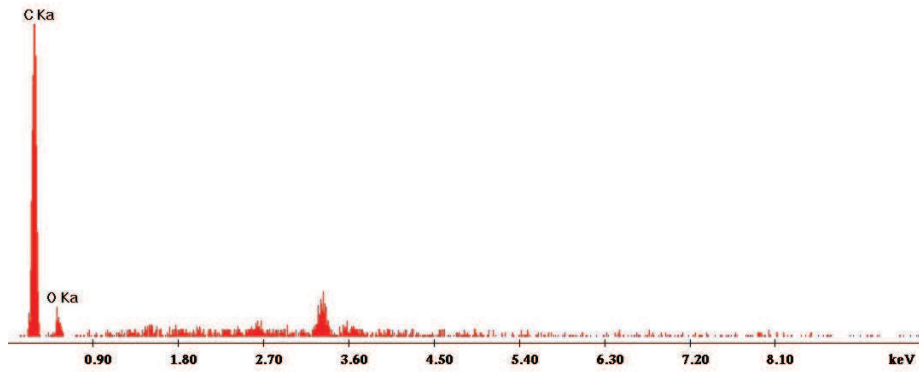
Rys. 8. Zdjęcia SEM ziarna pszenżyta w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 2000 x.

Zdjęcia SEM ziarna pszenżyta ukazują strukturę karbonizatów odmienną od pozostałych. Obserwowane są liczne granulki skrobiowe oraz tzw. mikrosfery. Gałeczki skrobiowe są bardzo zniszczone. Posiadają one liczne wgłębienia oraz otwory, przez które na zewnątrz wydostała się ich zawartość (amyloza i amylopektyna). Może to mieć potencjalne znaczenie we właściwościach takiego karbonizatu, ze względu na to, że obecna „na zewnątrz” amyloza i amylopektyna dzięki obecności grup hydroksylowych. Karbonizat taki wykazuje się tylko właściwościami sorpcyjnymi, ale może dodatkowo koordynować np. jony metali obecne w jego otoczeniu (rysunek 8).



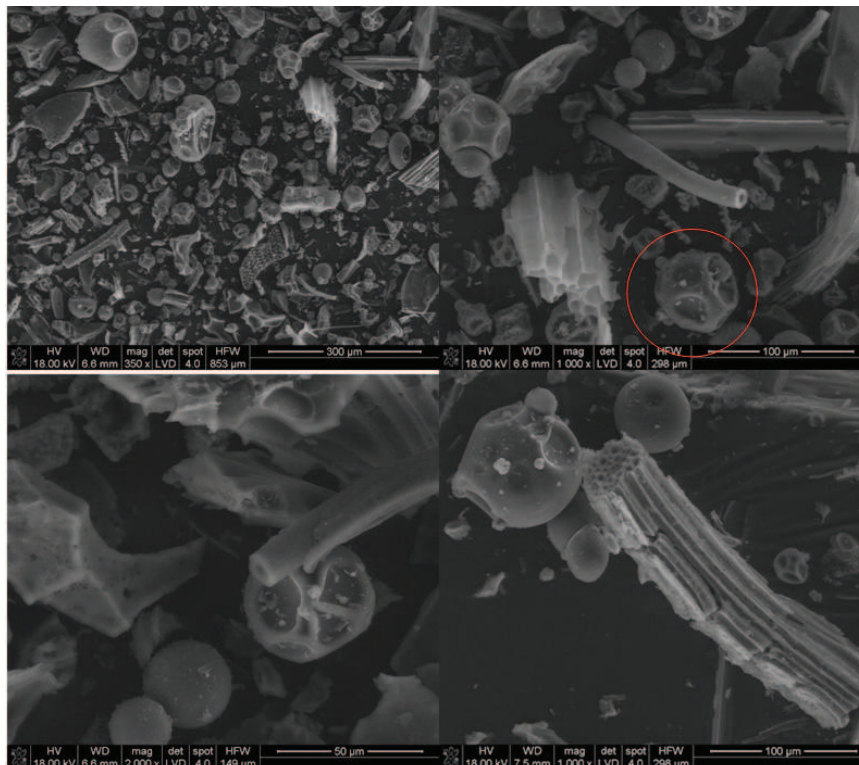
Rys.9. Zdjęcia SEM ziarna żyta w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 5000 x.

Najbardziej rozbudowaną powierzchnię posiadają karbonizaty otrzymane ze zboża żyta. Obserwuje się w tym przypadku liczne pory i otwory na ich powierzchni. Karbonizaty żyta można porównać do struktury „gąbki”. Na zdjęciach obserwuje się też mikrosfery powstające w wyniku termicznego rozkładu galeczek skrobiowych (rysunek 9).

Karbonizaty słomy zbóż

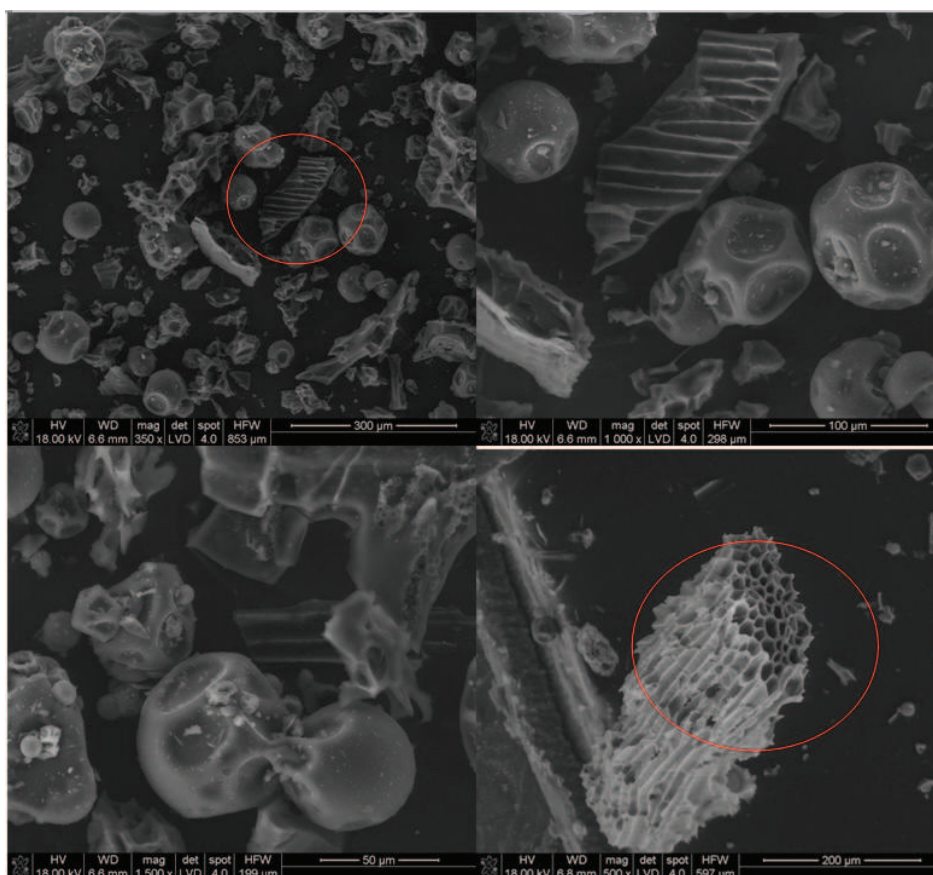
Rys. 10. Analiza chemiczna w mikroobszarach (EDS) powierzchni ziarna żyta.

Przy użyciu EDS stwierdzono, że badane układy składają się głównie z węgla.



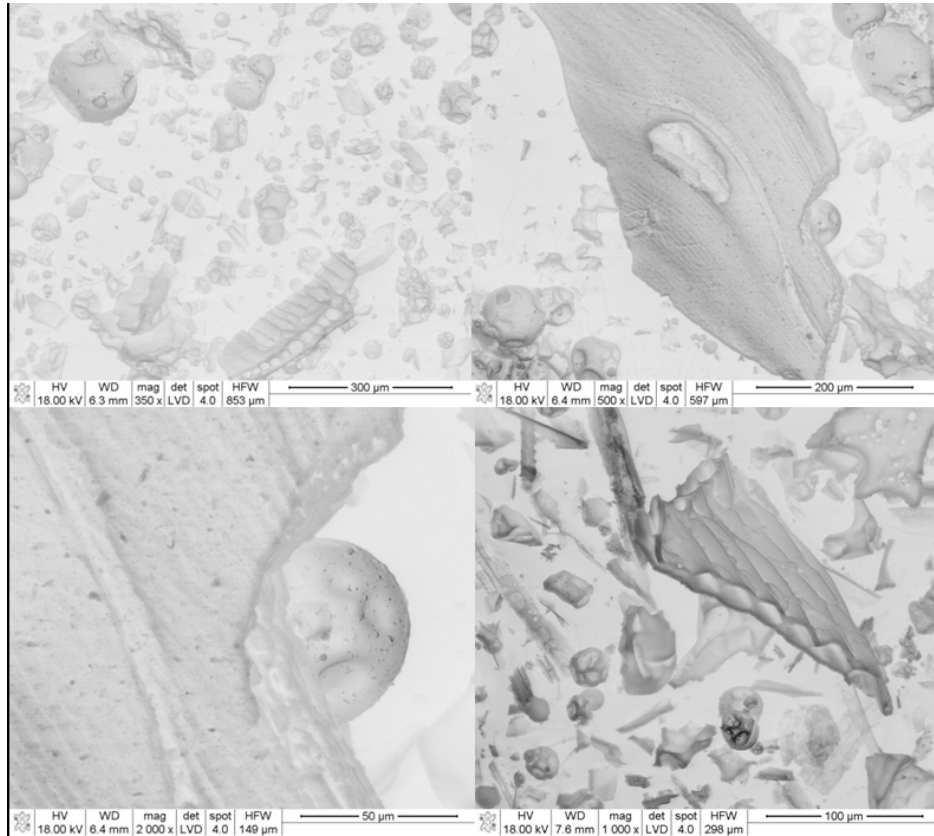
Rys. 11. Zdjęcia SEM słomy jęczmienia w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 2000 x.

Zdjęcia wykonane za pomocą utrawysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego pozwalają na dokładną analizę zarówno powierzchni słomy, jak i ziaren skrobi. Można zauważyć, że ziarna skrobi uległy zniszczeniu. Powierzchnia cząstek skrobi pomarszczyła się i występują liczne zagłębienia (rysunek 11).



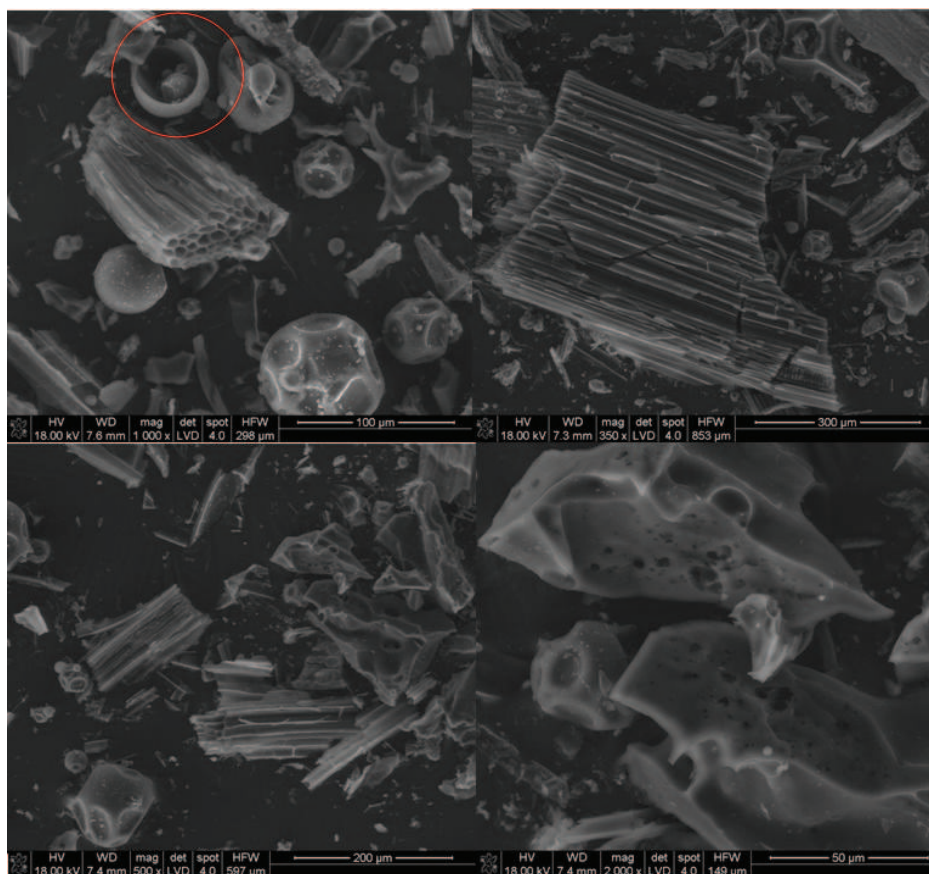
Rys. 12. Zdjęcia SEM słomy owsa w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 2000 x.

Na zdjęciach obserwuje się nieskarbonizowane pozostałości słomy zboża, głównie są to włókna sklerenchymatyczne będące celulozowymi ścianami rośliny inkrustowane ligniną. Obserwuje się duże ilości gałeczek skrobiowych, które uległy zniszczeniu (rysunek 12).



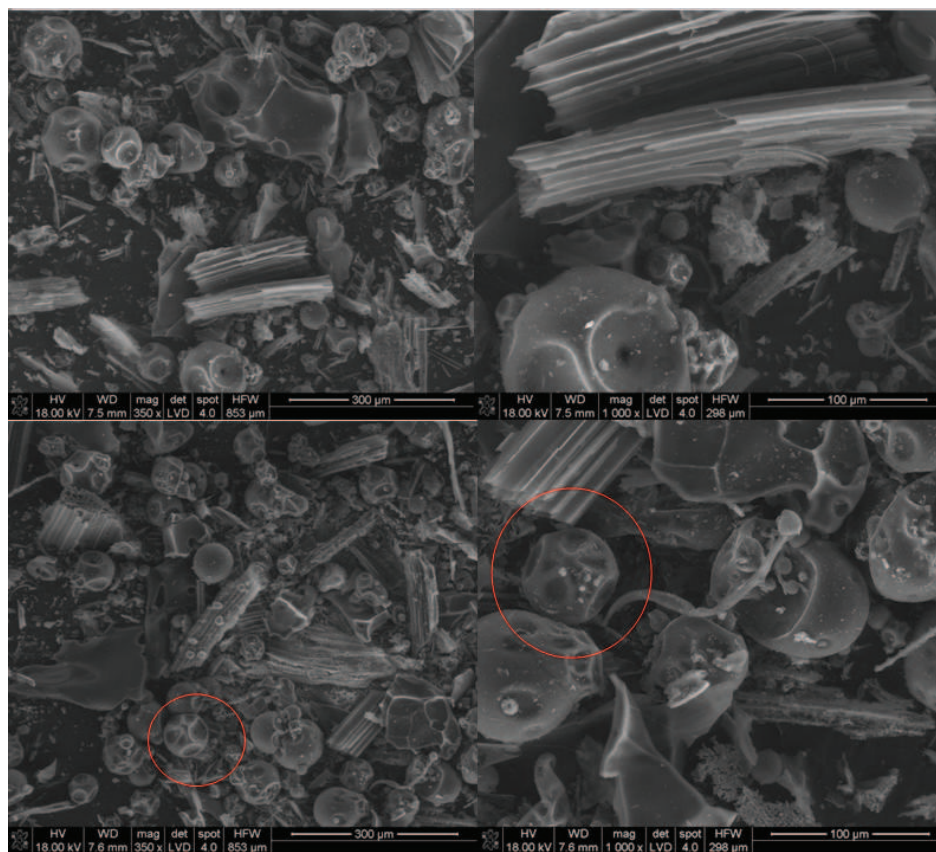
Rys. 13. Zdjęcia SEM słomy pszenicy w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 2000 x.

Karbonizaty mają bardzo rozbudowaną powierzchnię, co można wykorzystać do otrzymywania materiałów do adsorpcji różnych cząsteczek gazów i cieczy. Posłużyć mogą jako sorbent do procesów technologicznych, np. usuwanie cząstek zanieczyszczeń z powietrza (rysunek 13).



Rys. 14. Zdjęcia SEM słomy pszenżyta w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 2000 x.

W przypadku karbonizatów pszenżyta obserwuje się także mikrosfery, co powoduje, że karbonizaty te można wykorzystać jako testy diagnostyczne, materiały o szczególnych właściwościach mechanicznych, np. dodatki do smarów i tworzyw samosmarujących się, jak również w formie dodatków do betonu, jako czynnik termoizolujący (rysunek 14).



Rys. 15. Zdjęcia SEM słomy jęczmienia w powiększeniu 350 x, 500 x, 1000 x, 2000 x.

Karbonizaty powstałe z żyta mają bardzo rozbudowaną powierzchnię, występują jednak najbardziej zniszczone gałeczki skrobiowe w porównaniu z wyżej przedstawionymi. Zauważyć można również dość licznie nieskarbonizowane części rośliny (rysunek 15).

Izotermi adsorpcji/desorpcji

Wyznaczono izotermi adsorpcji/desorpcji pary wodnej, dzięki którym możliwe było określenie pojemności monowarstwy i wyliczenie powierzchni właściwej badanych produktów.

Izotermi próbek są typu III wg klasyfikacji IUPAC; ten typ izoterm jest rzadko spotykany, cechuje go bardzo słabe oddziaływanie pomiędzy adsorbentem a adsorbentem.

Próbka karbonizatu z jęczmienia charakteryzuje się znacznie większą ilością zaadsorbowanej pary wodnej niż pozostałe próbki i wynosi przy $a_w=1$; 0,6070 g H₂O/1g s.m. Wśród analizowanych próbek najmniejszą ilością zaadsorbowanej pary wodnej przy $a_w=1$, cechowały się próbki karbonizatu żyta i owsa.

Wśród wszystkich przebadanych próbek zaobserwowano wystąpienie zjawiska histerezy.

Wystąpienie zjawiska wyjaśniane jest nieodwracalnymi zmianami w strukturze materiału, w wyniku adsorpcji wody. Podczas adsorpcji, desorpcji czy resorpcji wody nieodwracalne zmiany w strukturze są następstwem zmian w konformacji makrocząsteczek, rozpuszczania czy zmian form krystalicznych. Rodzaj materiału jest czynnikiem, który wpływa na wielkość i kształt pętli histerezy oraz jej początek i koniec.

Dla próbek karbonizatu owsa i pszenicy zaobserwowano wystąpienie pętli histerezy w całym analizowanym zakresie a_w . Występuje ono w dość szerokim zakresie a_w : 0,01–0,98, ze znacznym zwiększeniem obszaru zajmowanego przez pętle histerezy po przekroczeniu ciśnienia a_w : 0,44.

Nieco mniejsza powierzchnia pętli histerezy wystąpiła dla pozostałych próbek. Dla próbek karbonizatu żyta i jęczmienia pętle histerezy występują przy znacznie mniejszym zakresie a_w : 0,22–0,98.

Analiza izoterm adsorpcji pary wodnej próbek wykazała duże różnice w powierzchni właściwej i pojemności monowarstwy.

Największą powierzchnią cechowały się próbki karbonizatu:

- żyta ($a_m=8,9771$ g/g i SBET=324,4162 m²/g);
- owsa ($a_m=8,5643$ g/g i SBET=309,4962 m²/g).

Dla próbek karbonizatu pszenicy, pszenżyta i jęczmienia odnotowano około 25% spadek omawianych parametrów w odniesieniu do próbek karbonizatu owsa i żyta.

Najmniejszymi omawianymi parametrami cechowała się próbka karbonizatu pszenicy ($a_m=4,9361$ g/g i SBET=178,3811 m²/g).

Podsumowanie

Układy, które przedstawiono w ramach badań, mogą znaleźć bezpośrednie zastosowania, nie tylko jako substancje wyjściowe do produkcji biopaliw, ale także w różnorodnych dziedzinach inżynierii i ochrony środowiska. Badane układy posiadają właściwości umożliwiające wyłapywanie stosunkowo dużych ilości wody, tworząc „klatraty”. Te właściwości pozwalają na wykorzystanie ich między innymi jako kolektorów jonów metali substancji wiążących metale ciężkie z gleby, jako substancje stabilizujące (jednocześnie będąc nawozem organicznym) nasypy oraz nabrzeża rzek oraz jako składniki płuczek

wiertniczych, powodując, oprócz unoszenia urobku, poprawę smarowania otworu, oraz niwelując zaburzenia pracy wiertła.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki
NN 313 789240

Literatura

- [1] Ruck H., Starch: From starch containing sources to isolation of starches and their applications, Nova Science Publ., New York 2003.
- [2] Tomasik P., Wiejak S., Palasinski M., The Thermal Decomposition of Carbohydrates. Part II., Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 47, 279, 1989.
- [3] Tomasik P., Schilling C.H., Starch complexes. Part I. Complexes with inorganic guests, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 53, 1998.
- [4] Tomasik P., Schilling C.H., Starch complexes. Part II. Complexes with organic guests., Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 53, 1998.
- [5] Tomasik P., Schilling C.H., Chemical Modification of Starch, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 59, 176, 2004.
- [6] Tomasik P., Fiedorowicz M., Para A., Novelties in chemical modification of starch. Starch: Progress in structural studies, modifications and applications, eds: P. Tomasik, V.P. Yuryev, E. Bertoft, Polish Society of Food Technologists, Ch. 24, Cracow 2004.
- [7] Schilling C.H., Biner S.B., Goel H., Jane J., Plastic shaping of aqueous alumina suspensions with sucrose and maltodextrin additives, J. Environ. Polym. Degr., 3, 153, 1995.
- [8] Schilling C.H., Tomasik P., Sikora M., Kim C.J., Garcia V.J., Li C.P., Molding technical ceramics with polysaccharides, Żywn. Technol. Jakość, 4(17), Suppl., 217–233, 1998.
- [9] Sikora M., Schilling C., Tomasik P., Li C.Y., Dextrin plasticizers for aqueous colloidal processing of alumina, J. Eur. Ceramic Soc., 22, 625, 2002.
- [10] Wandrasz J. W., Paliwa formowane – biopaliwa I paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, Warszawa, 2006.
- [11] Wandrasz J.W., Wandrasz A.J., Paliwa formowane. Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wydawnictwo Seidel-Przywecki, 2006.
- [12] Ciesielski W., Koziol J.J., Tomasik P., Effect of mineral salts on thermal homolytic decomposition of starch, Pol J. Food Nutr. Sci., 10, 37, 2001.

- [13] Ciesielski W., Tomasik P., Coordination of cassava starch to metal ions and thermolysis of resulting complexes, *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*, 17, 155, 2003.
- [14] Ciesielski W., Kozioł J.J., Tomasik P., Complexes of amaranthus starch with selected metal salts and their thermolysis, *Thermochim. Acta*, 403, 161, 2003.
- [15] Ciesielski W., Tomasik P., Lii, C.Y., Yen, M.T., Interactions of starch with salts of metals from the transition groups, *Carbohydr. Polym.*, 51, 47, 2003.
- [16] Ciesielski W., Tomasik P., Complexes of amylose and amylopectins with transition metal salts and their thermal properties, *J. Inorg. Biochem.*, 98, 2039, 2004.
- [17] Ciesielski W., Tomasik P., Werner – type metal complexes of potato starch, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 39, 691, 2004.

Wojciech Ciesielski
Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie

GRAINS AND STRAW CARBONIZATE IN SORPTION MATERIALS PRODUCTION

Abstract

The thermal analysis (DSC) and thermogravimetric (TG, DTG) and scanning electron microscopy (SEM) were used in studies on grain and straw carbonizates. The study shows the behavior of the grain and straw cereals (barley, wheat, oats, rye, triticale) after adding metal ions of the transition groups [Co (II), Cu (II), Mn (II), Ni (II), Fe (III)] salts. This provides further opportunities in research on new types of biofuels production and synthesis gas.

Keywords: carbonzate, sorption materials, cereal grain, cereal straw.