

BADANIA ODDZIAŁYWAŃ W UKŁADACH SKROBIA-MOCZNIK I SKROBIA-BIURET OGRZEWANYCH MIKROFALOWO

P. Siemion, J. Kapuśniak, J. J. Kozioł

Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
Al. Armii Krajowej 13/15 42-200 Częstochowa

WSTĘP

W ostatnich latach coraz większą uwagę przywiązuje się do zastosowań promieniowania mikrofalowego [1]. To źródło energii powoduje przenikanie ciepła w głąb ogrzewanego materiału [2]. Główną zaletą stosowania ogrzewania mikrofalowego jest znacznie krótszy czas realizacji procesu w stosunku do warunków konwencjonalnych [1]. Uważa się, że jest to źródło ogrzewania właściwe dla prowadzenia depolimeryzacji skrobi i wielu innych możliwych procesów związanych ze skrobią [3]. Opatentowano m. in. dekstrynizację, eteryfikację oraz polimeryzację skrobi akryloamidem przy zastosowaniu ogrzewania mikrofalowego [4]. Uzyskane produkty były mniej zanieczyszczone, poza tym uzyskiwano je w znacznie krótszym czasie i z większą wydajnością niż w procesie konwencjonalnym. Stosując ogrzewanie mikrofalowe przeprowadzono m. in. hydrolizę skrobi do oligosacharydów [5], reakcję skrobi z formaldehydem [3], reakcje skrobi z α -aminokwasami i α -hydroksykwasami [6] oraz otrzymano skrobie kationowe, anionowe i amfoteryczne [2]. Wykazano, że duży wpływ na przebieg modyfikacji skrobi poddawanej promieniowaniu mikrofalowemu ma pochodzenie skrobi oraz zawartość wilgoci [7, 8]. Szczególnie wyraźne zmiany zaobserwowano w przypadku skrobi ziemniaczanej (zmiana struktury krystalicznej z typu B do A) [7]. Literatura podaje liczne przykłady otrzymywania pochodnych skrobi zawierających azot [9-16]. Produkty te łatwo ulegają biodegradacji, stąd też są stosowane w wielu gałęziach przemysłu (przemysł spożywczy, farmaceutyczny, produkcja past, klejów).

W tym artykule przedstawiono ogrzewanie mieszanin skrobia ziemniaczana-mocznik i skrobia ziemniaczana – biuret w fazie stałej w piecu mikrofalowym.

MATERIAŁY I METODY

Skrobia ziemniaczana produkcji Przedsiębiorstwa Przemysłu Ziemniaczanego S. A. w Niechlowie (1999 r.), mocznik i biuret produkcji POCH Gliwice.

Skrobię ziemniaczaną i mocznik oraz skrobię i biuret zmieszano w stosunkach molowych 1 : 1. Mieszankę poddano ogrzewaniu w piecu mikrofalowym Sharp – R 330A przy mocy promieniowania 900 W. Mieszankę skrobi ziemniaczana – mocznik ogrzewano przez 5 min., a skrobi ziemniaczana – biuret przez 15 min.

Krzywe DSC i TG zarejestrowano przy użyciu symultanicznego analizatora termicznego STA 409 C firmy Netzsch. Próbkę ogrzewano w zakresie temperatur 25 – 500°C z szybkością 5°C/min.

Widma w podczerwieni zarejestrowano w pastylkach z KBr przy użyciu spektrometru FT IR Nexus firmy Nicolet. Widma rejestrowano w zakresie 4000 – 400 cm⁻¹, przy 32 skanach próbki.

WYNIKI

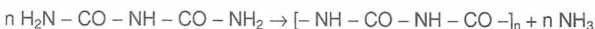
Mocznik jest amidem, w którego cząsteczce występują dwie pierwszorzędowe grupy aminowe –NH₂. Analizując krzywe DSC i TG mocznika (rys. 1a) można zauważyć dwa ubytki masy, którym towarzyszą trzy efekty endotermiczne. W pierwszym etapie ogrzewania mocznik ulega przekształceniu do biuretu z wydzielaniem amoniaku zgodnie z równaniem:



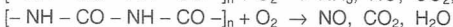
Przy dalszym ogrzewaniu następuje spalanie biuretu, co można przedstawić następującymi równaniami:

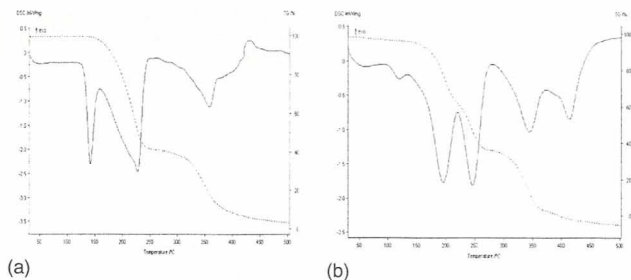


W cząsteczce biuretu występują dwie pierwszorzędowe grupy aminowe –NH₂ oraz jedna drugorzędowa =NH. Analizując krzywe DSC i TG biuretu (rys. 1b) można zauważyć trzy ubytki masy, którym towarzyszą cztery efekty endotermiczne. Podczas ogrzewania biuretu w pierwszym etapie następuje prawdopodobnie polimeryzacja biuretu w dłuższe łańcuchy:



Przy wyższych temperaturach następuje spalanie powstałych polibiuretów:





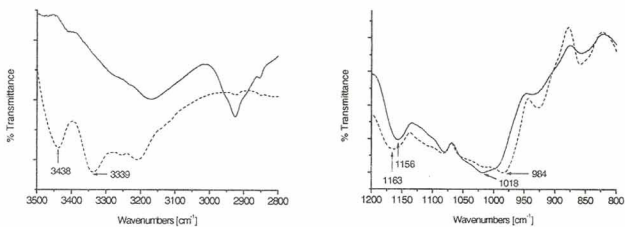
Rys. 1. Krzywe DSC (linia ciągła) i TG (linia przerywana): (a) mocznika, (b) biuretu

Tablica 1. Parametry termodynamiczne termicznego rozkładu mocznika i biuretu uzyskane z pomiarów termicznych (DSC) i termogravimetrycznych (TG); endo - efekt endotermiczny, t_i – temperatura początkowa ubytku masy, t_p – temperatura maksimum efektu termicznego

mocznik				biuret			
t_i [°C]	ubytek masy [%]	efekt termiczny	t_p [°C]	t_i [°C]	ubytek masy [%]	efekt termiczny	t_p [°C]
126.7	58.01	endo	141.1	226.7	34.41	endo	194.9
		endo	227.3			endo	245.9
248.5	38.20	endo	358.4	279.9	41.21	endo	344.1
						endo	413.3

Analizując widmo FT-IR mieszaniny skrobia ziemniaczana – mocznik po ogrzewaniu mikrofalowym można zauważyć, że w zakresie $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ nie występują pasma charakterystyczne dla drgań walencyjnych I-rzędowej grupy aminowej, jakie obserwuje się w przypadku mocznika (rys. 2a). Poza tym można zauważyć przesunięcia pasm: charakterystycznego dla wiązania glikozydowego w skrobi [17]

oraz odpowiadającego drganiom zginającym (deformacyjnym) ugrupowania C–O–H [18, 19] od 984 cm^{-1} dla skrobi do 1018 cm^{-1} dla produktu reakcji skrobi z mocznikiem (rys. 2b).

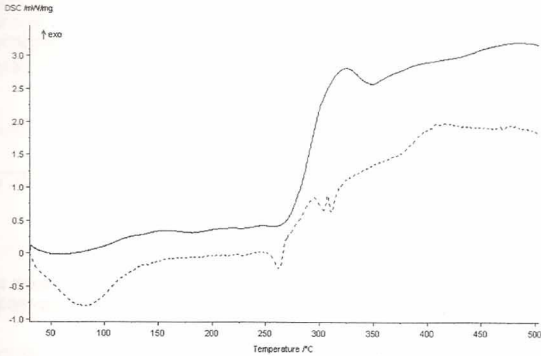


(a)

(b)

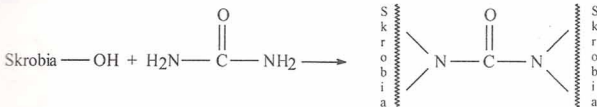
Rys. 2. Fragmenty widm FT-IR mieszaniny skrobia ziemniaczana – mocznik po ogrzewaniu w piecu mikrofalowym (linia ciągła) i: (a) mocznika (linia przerywana), (b) skrobi (linia przerywana)

Porównując krzywe DSC skrobi i mieszaniny skrobia–mocznik po ogrzewaniu mikrofalowym także można zauważyć wyraźne zmiany. Na krzywej dla produktu ogrzewania nie obserwuje się efektu cieplnego odpowiadającego w przypadku skrobi usunięciu wody zaadsorbowanej na jej powierzchni, wody kapilarnej oraz stabilizującej heliks (rys. 3).

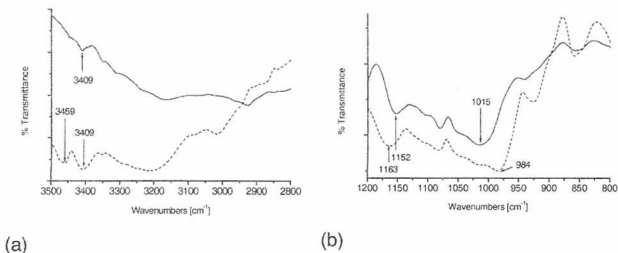


Rys. 3. Krzywe DSC skrobi (linia przerywana) i mieszaniny skrobia ziemniaczana – mocznik po ogrzewaniu mikrofalowym (linia ciągła)

Wyniki jednoznacznie pokazują, że ogrzewanie mikrofalowe mieszaniny skrobi ziemniaczanej z mocznikiem prowadzi do produktu o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych. Z widma w podczerwieni można wnioskować, że jest nim pochodna skrobi i aminy III-rzędowej:

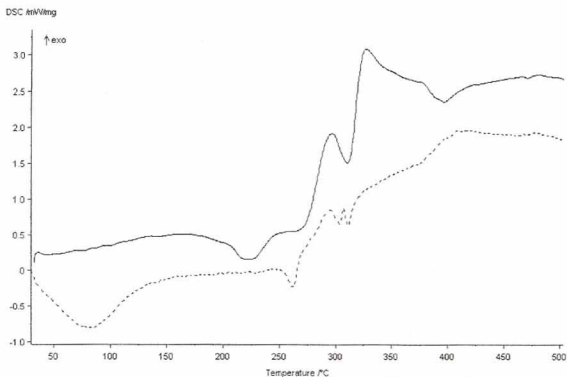


W widmie FT-IR w zakresie $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ w przypadku mieszaniny skrobia ziemniaczana – biuret po ogrzewaniu mikrofalowym występuje jedno pasmo. Jest ono charakterystyczne dla drgań walencyjnych II-rzędowej grupy aminowej (rys. 4a). Poza tym, analogicznie jak przy mieszaniu skrobia – mocznik można zauważyć przesunięcia pasm: charakterystycznego dla wiązania glikozydowego w skrobi [17] oraz odpowiadającego drganiom zginającym (deformacyjnym) ugrupowania C–O–H [18, 19] (rys. 4b).



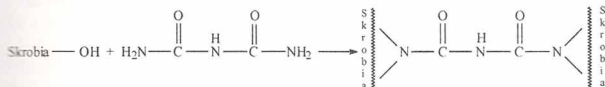
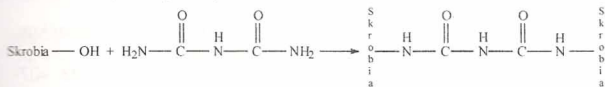
Rys. 4. Fragmenty widm FT-IR mieszaniny skrobia ziemniaczana – biuret po ogrzewaniu w piecu mikrofalowym (linia ciągła) i: (a) biuretu (linia przerywana), (b) skrobi (linia przerywana)

Zmiany obserwowane są także na krzywych DSC. Podobnie jak w przypadku układu skrobia – biuret nie obserwuje się efektu termicznego odpowiadającego ubytkowi wody, natomiast kolejny efekt termiczny (związany z procesem zeszklenia skrobi) obserwowany jest przy niższej temperaturze (rys. 5).



Rys. 5. Krzywe DSC skrobi (linia przerywana) i mieszaniny skrobia ziemniaczana – biuret po ogrzewaniu mikrofalowym (linia ciągła)

Uzyskane wyniki dowodzą, że ogrzewanie mikrofalowe mieszaniny skrobia ziemniaczana – biuret prowadzi do produktu, który może być pochodną skrobi i aminy II-rzędowej lub, jak w przypadku mocznika, skrobi i aminy III-rzędowej:



WNIOSKI

Zastosowanie techniki promieniowania mikrofalowego znacznie skraca czas prowadzonych procesów w porównaniu z ogrzewaniem konwekcyjnym. Próbki skrobi poddane działaniu promieniowania mikrofalowego (temperatura powyżej 100 °C) ulegają dekstrynizacji. W mieszaninach skrobia ziemniaczana – mocznik i skrobia ziemniaczana – biuret w fazie stałej poddanych działaniu promieniowania mikrofalowego zachodzą reakcje kondensacji, w wyniku których powstają produkty modyfikacji skrobi o odmiennych właściwościach fizycznych i chemicznych.

LITERATURA

- D. Bogdał, Wiadomości chemiczne, 1999, 53, 65-93.
 G. Lewandowicz, W. Błaszczak, E. Voelkel, Żywn. Technol. Jakość, 2000, 2/23, 126-136.
 C. Muzimbaranda, P. Tomasik, Starch, 1994, 46, 469-474.
 P. Verberne, T. Vlot, Brit. Patent 1,425,624 (1976).
 A. R. Khan, J. A. Johnson, R. J. Robinson, Cereal Chem., 1979, 56, 303-304.
 M. Sikora, P. Tomasik, K. Pielichowski, Pol. J. Food Nutr. Sci., 1997, 6/2, 23-29.
 G. Lewandowicz, J. Fornal, A. Walkowski, Żywn. Technol. Jakość, 1996, 2/7, 101-109.
 L. A. Bello-Pérez, P. Colonna, P. Roger, O. Paredes-López, Starch, 1998, 50, 137-141.
 P. Tomasik, Ch. H. Schilling, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem., 1998, 53, 345-417.
 G. B. Fowler, D. K. Pattulloch, US Patent 2,385,438 (1945).
 W. P. Ericks, M. C. Whitaker, US Patent 2,389, 723 (1945).

- V. C. Barry, US Patent 2,837,509 (1953).
V. C. Barry, P. W. D. Mitchell, US Patent 2,885,394 (1956).
E. F. Paschall, US Patent 2,935,509 (1960).
G. G. Rumberger, US Patent 3,293,057 (1963).
J. J. Jansen, EP 0 609 952 A2 (1993).
N. A. Nikonenko, D. K. Buslov, N. I. Sushko, R. G. Zhbakov,
Biopolymers, 2000, 57, 257-262.
P. D. Vasko, J. Blackwell, J. L. Koenig, Carbohydr. Res., 1972, 23, 407-416.
J. J. G. van Soest, H. Tournois, D. de Wit, J. F. G. Vliegthart,
Carbohydr. Res., 1995, 279, 201-214.