

Zastosowanie w technologii betonu plastyfikatorów naturalnych w postaci skrobi

Dr inż. Marta Sybis, Instytut Budownictwa i Geoinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, dr inż. Emilia Konował, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska

1. Wprowadzenie

Na rynku światowym istnieje wiele produktów mających na celu modyfikację właściwości mieszanek betonowych, np. zmianę konsystencji, wzrost wytrzymałości, opóźnienie i przyspieszenie procesu wiązania, poprawę szczelności, urabialności itp. Niektóre z nich są substancjami toksycznymi, niebiodegradowalnymi lub biodegradowalnymi jedynie w niewielkim stopniu [1]. Mogą one zawierać w swoim składzie produkty uboczne, a ich krótsze łańcuchy polimerowe mogą przedstawiać się do środowiska, oddziałując w niekorzystny sposób na ekosystemy glebowe i wodne [2]. Przy stosowaniu większości mieszanek modyfikujących właściwości betonu wymagane jest użycie odzieży ochronnej oraz zachowanie szczególnej ostrożności. Stąd też, mimo długiej historii stosowania domieszek, wiele zagadnień wciąż pozostaje nierozstrzygniętych. W celu poprawy wybranych właściwości mieszanek cementowych można zastosować produkty naturalne, niemające tak negatywnego wpływu na środowisko.

2. Plastyfikatory naturalne – skrobia

W literaturze ostatnich dekad zauważyć można rosnące zainteresowanie wykorzystaniem naturalnych związków organicznych do wytwarzania plastyfikatorów. Pozyskiwanie tej wiedzy skutkuje powstawaniem analogów, które zastępują powszechnie występujące związki pochodzące z przerobu ropy naftowej. Do takich substancji zalicza się biopolimery, czyli polimery całkowicie biodegradowalne. Ich struktura oraz możliwości modyfikacji przyczyniają się do powstawania modyfikatorów spoiw mineralnych, coraz częściej stosowanych przy wytwarzaniu betonów o określonych właściwościach. Do często opisywanych biopolimerów należą lignina i jej pochodne oraz polisacharydy, jak np. celuloza w postaci eterów celulozy (hydroksyetylo-, hydroksyetylometylo- lub hydroksypropylometyloceluloza) oraz natywna skrobia modyfikowana, np. sulfoniany skrobiowe, etery bursztynianu skrobiowego oraz produkty degradacji skrobi, jak np. β -cyklodekstryny lub hydrolizaty skrobiowe, jak np. dekstryny [3, 4, 5].

Skrobię zalicza się do grupy polimerycznych węglowodanów, czyli polisacharydów. Jest to biopolimer całkowicie naturalny, spotykany głównie w organizmach roślinnych, gdzie jest gromadzony przede wszystkim w owocach, bulwach,

nasionach, liściach, rdzeniu i promieniach rdzeniowych łodygi, kłaczy i pni drzew. Tworzona jest w chloroplastach w procesie fotosyntezy, podczas której pod postacią ziarenek skrobiowych odkłada się w komórkach, stanowiąc tym samym główny składnik zapasowy roślin [6].

Skrobię można pozyskać z najrozmaitszych gatunków roślin. Do najczęściej wykorzystywanych w różnorodnych gałęziach przemysłu rodzajów skrobi można zaliczyć: skrobię ziemniaczaną, kukurydzianą, kukurydziano-woskową, ryżową, pszenną, tapiokową oraz maniokową [7, 8]. Ze względu na różnorodne pochodzenie botaniczne należy również wspomnieć o mniej popularnych skrobiach, na przykład pochodzących z batatów, bananów, pni sagowców, żyta, pochrzynu, kasztanów, soczewicy, gryki, owsa, prosa, chlebowca, taro, kakturi, kudzu, jęczmienia i z niektórych owoców egzotycznych, np. gawlioli, czy jabłek cukrowych [9, 10, 11].

3. Pochodzenie i budowa

Przez pojęcie skrobi natywnej rozumie się skrobię naturalną, wyizolowaną z materiału roślinnego. Zbudowana jest z ziarenek, których zarówno wielkość, jak i kształt zależny jest od botanicznego pochodzenia skrobi [13].

Wielkość ziaren skrobiowych wpływa na temperaturę kleikowania skrobi. Skrobie, których ziarna są większe, cechują się niższymi temperaturami kleikowania [12].

Najmniejsze granulki skrobiowe występują w komórkach owsa, ryżu oraz roślin egzotycznych, a największe można zaobserwować w skrobi ziemniaczanej. Zestawienie typowych rozmiarów ziaren skrobi różnego pochodzenia zostało przedstawione w tabeli 1.

Skrobię, pod względem chemicznym, zaliczamy do węglowodanów wielocząsteczkowych, polisacharydów roślinnych, zbudowanych z długich łańcuchów merów glukozy, połączonych ze sobą mostkami tlenowymi. Skrobia składa się z dwóch głównych elementów strukturalnych: liniowej amylozy oraz rozgałęzionej amylopektyny [15]. Homoglukany te przenikają się wzajemnie, tworząc przestrzenną strukturę skrobi.

Amyloza (rys. 1a) tworzy długie, proste łańcuchy reszt glukozy, połączonych ze sobą wiązaniami α -1-4 glikozydowymi. Stopień polimeryzacji, czyli liczba merów, z których zbudowany jest łańcuch polimerowy, jest rzędu 200–6000. Amyloza jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie, natomiast rozpuszcza się

REWITALIZACJA OBSZARÓW ZURBANIZOWANYCH

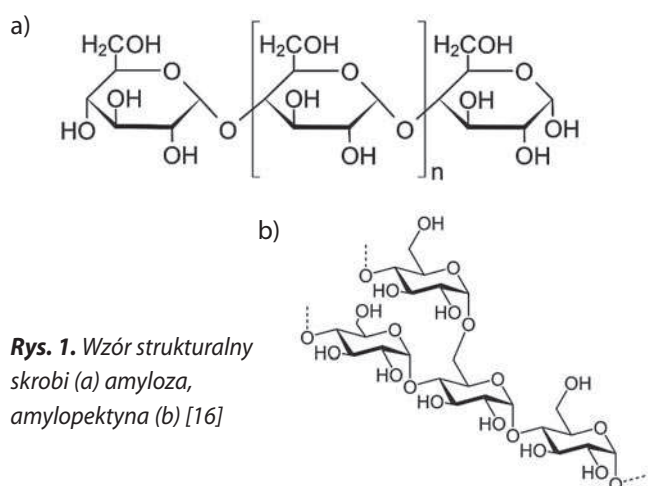
Tabela 1. Rozmiary ziaren skrobiowych ze względu na pochodzenie botaniczne [14]

Roślina	Rozmiar [μm]	Roślina	Rozmiar [μm]
Kukurydza	10–30	Banany	5–60
Pszenica	5–50	Jabłka	2–13
Żyto	5–50	Ziemniaki	1–120
Jęczmień	4–40	Maranta	10–75
Owies	5–12	Tapioka	5–35
Ryż	2–10	Pataty	5–50
Fasola	30–50	Gryka	5–15

w wodzie gorącej o temperaturze 70–80°C. Amyloza reaguje z jodem, dając intensywnie niebieskie zabarwienie.

Amylopektyna (rys. 1b), podobnie jak w przypadku amylozy, zawiera wiązania α -1-4 glikozydowe, tworzące proste łańcuchy oraz dodatkowo wiązania α -1-6 glikozydowe, występujące w miejscach rozgałęzienia. Wiązania α -1-6 glikozydowe występują co około 18–25 merów, co stanowi jedynie około 5% wszystkich wiązań. Stopień polimeryzacji amylopektyny jest rzędu $2 \cdot 10^6$ [16]. Amylopektyna jest dobrze rozpuszczalna w zimnej wodzie, natomiast jej rozpuszczalność w wodzie gorącej jest znacznie mniejsza, niż w przypadku amylozy. Podczas reakcji z jodem wykazuje zabarwienie na kolor fioletowy.

Skrobie składają się zazwyczaj z 15–25% amylozy oraz 75–85% amylopektyny. Istnieją jednak odmiany roślin, w których proporcje amylozy i amylopektyny są inne. Przykładem może być specjalna odmiana kukurydzy – zwana woskową, z której można uzyskać tzw. skrobię woskową, która składa się praktycznie z samej amylopektyny [17, 18]. Kolejnymi przykładami takich roślin mogą być odmiany kukurydzy, jęczmienia oraz ryżu. Również skrobie pochodzące z alg morskich składają się w 99% z amylopektyny. W ostatnich latach, za pomocą inżynierii genetycznej, wyhodowano odmianę ziemniaka zwaną Amflora, która zawiera ponad 98% amylopektyny [19]. Istnieją też skrobie, tzw. halonowe zawierające ponad 70% amylozy. Przykładem takich skrobi są te, pochodzące od pewnych odmian grochu lub lilii [20].

**Rys. 1.** Wzór strukturalny skrobi (a) amyloza, amylopektyna (b) [16]**4. Modyfikacje skrobi**

Skrobia jest bardzo atrakcyjnym produktem ze względu na obfitość występowania, biodegradowalność, niską cenę oraz podatność na modyfikacje [21]. Naukowcy cały czas próbują znaleźć nowe zastosowania tego biopolimeru w różnych gałęziach przemysłu.

Zgodnie z normą ISO 1227-1979 [22] określającą terminologię skrobi, jej pochodnych i produktów ubocznych, skrobia modyfikowana jest to skrobia natywna, poddana obróbce zmieniającej jedną lub więcej jej początkowych właściwości fizycznych, chemicznych lub fizykochemicznych. Modyfikowanie skrobi ma na celu poprawę właściwości użytkowych skrobi lub nadanie jej nowych cech, m.in. zwiększenie rozpuszczalności, zmianę lepkości, zmianę sił adhezji, nadanie właściwości hydrofobowych lub hydrofilowych, zwiększając tym samym możliwość jej wykorzystania.

Modyfikacja chemiczna polega na wprowadzeniu do skrobi nowych ugrupowań funkcyjnych, mających na celu zmianę jej wybranych właściwości. Najczęściej wykorzystywanymi w tym celu procesami chemicznymi są: depolimeryzacja, utlenianie, estryfikacja i eteryfikacja [23, 24].

Jedną z metod modyfikacji chemicznej jest depolimeryzacja, czyli reakcja rozpadu polimeru z użyciem hydrolizy kwasowej. W wyniku depolimeryzacji długie łańcuchy skrobi rozpadają się na niskocząsteczkowe dekstryny, a w końcowym etapie hydrolizy otrzymuje się maltozę i glukozę, czyli cukry proste. Modyfikacja fizyczna przyczynia się najczęściej do zmiany makrostruktury ziaren skrobiowych, np. poprzez ich zniszczenie, co w konsekwencji może prowadzić do rozerwania wiązań wodorowych lub też defragmentacji polisacharydu. Najczęściej stosowaną modyfikacją fizyczną skrobi jest obróbka hydrotermiczna, piroliza oraz termoliza suchej masy skrobiowej. W obecnych czasach modyfikacja chemiczna skrobi jest coraz częściej wypierana przez modyfikację enzymatyczną, ze względu na swoją precyzyjność, możliwość prowadzenia reakcji w mniej restrykcyjnych warunkach (np. niższa temperatura, niższe ciśnienie). Enzymy stanowią grupę białek działających w komórkach oraz płynach ustrojowych organizmów, biorących udział w reakcjach syntezy lub rozkładu substancji organicznych [24]. Do najważniejszych procesów modyfikacji enzymatycznej zalicza się: hydrolizę enzymatyczną oraz utlenianie enzymatyczne.

5. Skrobia jako domieszka do betonu – analiza literaturowa

Wraz z rozwojem nowych produktów i materiałów opartych na odnawialnych zasobach organicznych stosowanie innowacyjnego sposobu modyfikacji właściwości fizykochemicznych kompozytów cementowych spotkało się z zainteresowaniem zarówno wśród naukowców, jak i w przemyśle. Skrobia i jej pochodne znane są jako substancje wpływające na modyfikację lepkości. Knaus i inni [25] w swoich badaniach

udowodnili, że etery celulozy mają wpływ zarówno na zwiększenie płynności betonu, jak i zmniejszenie prawdopodobieństwa występowania segregacji składników betonu oraz na zjawisko tzw. bleedingu, czyli samoczynnego oddzielania się wody od zaczynu cementowego, powodującego wypychanie wody w stronę powierzchni betonu. Glen i inni [26] oraz Izaguirre i inni [27] wykazali, że dodatek skrobi kukurydzianej do betonów lekkich przyczynia się do zmniejszenia skurczu betonu, a twórcy artykułu [28] stwierdzili, że nawet małe ilości skrobi wpływają na zwiększenie trwałości betonu. Autorzy prac [29] zauważyli, że pochodne skrobiowe wpływają na lepszą stabilność procesu dyspersji. Akindahuni [30] wraz ze współautorami wykazali, że dodając skrobię do mieszanki betonowej, można zaobserwować poprawę wytrzymałości na ściskanie stwardniałego kompozytu oraz uzyskać pozytywny wynik, w odniesieniu do skurczu i pęcznienia betonu. Autorzy stwierdzili, że zastosowane skrobię przyczyniły się do opóźnienia wiązania mieszanki betonowej, co mogłoby być wykorzystywane, np. gdy konieczny będzie dłuższy czas betonowania. W pracy [31] udowodniono, że dodatek skrobi kukurydzianej poprawia zarówno wytrzymałość betonu, jak i przyczynia się do zmniejszenia jego porowatości, co może być wykorzystywane podczas napraw konstrukcji betonowych.

Na czas wiązania, wytrzymałość na ściskanie, lepkość plastyczną oraz granicę płynięcia mieszanki z dodatkiem skrobi ma wpływ zarówno długość łańcuchów bocznych, ich zakończenia, jak i działanie dyspersyjne cząsteczek skrobi [32]. Dodatek skrobi wpływa również na poprawę trwałości konstrukcji żelbetonowych, wpływając pozytywnie na pasywację zbrojenia w betonie w środowisku chlorkowym [33].

Jedną z obaw związaną z użyciem organicznych domieszek jest to, że ulegają one biodegradacji, a ich długotrwały wpływ na beton może być negatywny.

6. Podsumowanie

Skrobia natywna będąc biopolimerem pochodzenia roślinnego, całkowicie biodegradowalnym, stanowi ciekawą alternatywę w stosowaniu w technologii betonu jako naturalny plastyfikator do betonów w stosunku do niebiodegradowalnych, a czasami wręcz toksycznych plastyfikatorów. Analiza literaturowa potwierdza jej pozytywny wpływ na właściwości fizykochemiczne betonów, zapraw i zaczynów cementowych, takich jak np. wzrost upłynnienia, trwałość, czy też wytrzymałość na ściskanie.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Zhang D.-F., Ju B.-Z., Zhang S.-F. & Yang J.-Z., The study on the synthesis and action mechanism of starch succinate half ester as water-reducing agent with super retarding performance. *Carbohydrate Polymers* 71/2008, str. 80–84
- [2] Ruckstuhl S., Suter M. J.-F., Kohler H.-P. E. & Giger W., Leaching and Primary Biodegradation of Sulfonated Naphthalenes and Their Formaldehyde Condensates from Concrete Superplasticizers in Groundwater Affected by Tunnel Construction, *Environ Sci. Technol.* 36 (15)/2002, str. 3284–3289
- [3] Abd'El-Rehim H., Hegazy E.-S. A. & Diao D., Radiation synthesis of eco-friendly water reducing sulfonated starch/acrylic acid hydrogel designed for cement industry, *Radiation Physics and Chemistry* 85/2013, str. 139–146
- [4] Lv S., Gao R., Cao Q., Li D. & Duan J., Preparation and characterization of polycarboxymethyl- β -cyclodextrin superplasticizer, *Cement and Concrete Research* 40/2012, str. 1356–1361
- [5] Peschard A., Govin A., Grosseau P., Guilhot B. & Guyonnet R., Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, *Cement and Concrete Research* 34/2004, str. 2153–2158
- [6] Slattery C. J., Kavakli I. H. & Okita T. W., Engineering starch for increased quantity and quality, *Trends in plant science* 5/2000, str. 291–298
- [7] Buksa K., Extraction and characterization of rye grain starch and its susceptibility to resistant starch formation, *Carbohydrate Polymers* 194/2018, str. 184–192
- [8] Kim S., Yang S.-Y., Chun H. H. & Song K. B., High hydrostatic pressure processing for the preparation of buckwheat and tapioca starch films, *Food Hydrocolloids* 81/2018, str. 71–76
- [9] McPherson A. & Jane J., Comparison of waxy potato with other root and tuber starches, *Carbohydrate Polymers* 40/1999, str. 57–70
- [10] Acevedo-Guevara L., Nieto-Suaza L., Sanchez L. T., Pinzon M. I. & Villa C., Development of native and modified banana starch nanoparticles as vehicles for curcumin, *International Journal of Biological Macromolecules* 111/2018, str. 498–504
- [11] Mindess S., Darwin D. & Young J., *Concrete*. Prentice Hall. NJ: Englewood Cliffs, 2003
- [12] Lewandowicz G., Fornal J., V Konferencja Naukowa Ziemniak spożywczy i przemysłowy oraz jego przetwarzanie, Konkurencyjność skrobi ziemniaczanej w aspekcie bioróżnorodności, Szklarska Poręba, 2008
- [13] Singh N., Singh J., Kaur L., Singh Sodhi N. & Singh Gill B., Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chemistry* 81/2003, str. 219–231
- [14] Tomasiak P., *Wybrane zagadnienia z chemii żywności*, Oficyna Wydawnicza DD, Kraków, 1998
- [15] Korma S. A., Alahmad K., Niazi S., Ammar A.-F., Zaaboul F. & Zhang T., Chemically Modified Starch and Utilization in Food Stuffs, *International Journal of Nutrition and Food Sciences* 5 (4)/2016, str. 264–272
- [16] Swinkels J., Composition and properties of commercial Native Starches, *Starch/Stärke* 37 (1)/1985, str. 1–5
- [17] Zi Y., Zhu M., Li X., Xu Y., Wei H., Li D. & Mu C., Effects of carboxyl and aldehyde groups on the antibacterial activity of oxidized amylose, *Carbohydrate Polymers* 192/2018, str. 118–125
- [18] Cai L. & Shi Y. C., Structure and digestibility of crystalline short-chain amylose from debranched waxy wheat, waxy maize and waxy potato starches, *Carbohydrate Polymers* 79/2010, str. 1117–1123
- [19] Ruffel G. U., Making the most of GM potatoes, *Nature Biotechnology* 28 (4)/2010, str. 318
- [20] Nowotny F., Skrobia, WNT, Warszawa, 1969
- [21] Konowal E., Sybis M., Modrzejewska-Sikorska A., Milczarek G., Synthesis of dextrin-stabilized colloidal silver nanoparticles and their application as modifiers of cement mortar, *International Journal of Biological Macromolecules* 104/2017 str. 165–172
- [22] ISO 1227-1979. Starch, including derivatives and by-products – Vocabulary
- [23] Kapuśniak J., Jochym K., Bajer K., Bajer D., Przegląd metod chemicznej modyfikacji skrobi, *Przemysł Chemiczny* 90/2011, str. 1521–1526
- [24] Sikorski Z. E., *Chemia żywności*, tom 2, WNT, Warszawa, 2007
- [25] Knaus S. & Bauer-Heim B., Synthesis and properties of anionic cellulose ethers: influence of functional groups and molecular weight on flowability of concrete, *Carbohydrate Polymers* 53/2003, str. 383–394
- [26] Glen G. M., Gray G. M., Orts W. J. & Wood, D. W., Starch-based lightweight concrete: effect of starch source, processing method and aggregate geometry, *Industrial Products* 9/1999, str. 133–144
- [27] Izaguirre A., Lanas J. & Álvarez J., Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars, *Carbohydrate Polymers* 80/2010, str. 222–228
- [28] Akindahuni A., Schmidt W., Uzoegbo H. C. & Iyuke S. E., Use of starch modified concrete as a repair material, *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III*, London, 2012
- [29] Peschard A., Govin A., Grosseau P., Guilhot B. & Guyonnet R., Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages, *Cement and Concrete Research* 34/2004, str. 2153–2158
- [30] Akindahuni A., Schmidt W., Uzoegbo H. C. & Iyuke S. E., The influence of starches on some properties of concrete, *International Conference on Advances in Cement and Concrete Technology in Africa*, Johannesburg, South Africa, 2013
- [31] Akindahuni A., Uzoegbo H. C. & Iyuke S. E., Use of starch modified concrete as a repair material, *3rd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting*, Cape Town, South Africa, 2012
- [32] Crépy L., Petit J.-Y., Wirquin E., Martin P. & Joly N., Synthesis and evaluation of starch-based polymers as potential dispersants in cement pastes and self leveling compounds, *Cement & Concrete Composites* 45/2014, str. 29–38
- [33] Ikotun B. & Afolabi A., Electrochemical behaviour of an austenitic stainless steel reinforced concrete in the presence of starch and cellulose admixtures, *Construction and Building Materials* 42/2013, str. 22–28