

Sprzężone metody analizy termicznej w badaniach materiałów pochodzenia roślinnego

Magdalena Szechyńska-Hebda, Marek Hebda*

Analiza termiczna, jako grupa metod określająca fizyczne i chemiczne cechy materiałów w funkcji temperatury i czasu, może być wykorzystana w różnych dziedzinach nauki i techniki. Powszechnie używana jest m.in. do charakterystyki fizycznych przemian zeszklenia, odszklenia, krystalizacji, topnienia, sublimacji, parowania, wrzenia, przemian polimorficznych lub/i chemicznych reakcji rozkładu, redukcji czy utleniania. Procesy te są analizowane dla szerokiego zakresu materiałów inżynierskich np. metali i ich stopów, polimerów, materiałów ceramicznych. Coraz częściej, analiza termiczna jest stosowana do identyfikacji materiałów organicznych. Określenie ich stabilności termicznej i czystości ma istotne znaczenie w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym oraz w procesach recyklingu i spalania odpadów. Metody termoanalizy rzadko wykorzystywano w badaniach tak skomplikowanych układów jak materiały pochodzenia roślinnego, ponieważ wysoka heterogeniczność tkanek roślinnych utrudnia jednoznaczną interpretację otrzymanych wyników [1, 2].

Najczęstsze zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach materiału roślinnego dotyczy drewna, jako podstawowego surowca w przemyśle meblarskim, budowlanym, energetycznym, papierniczym i włókienniczym. Metody termoanalizy pozwalają na szybką klasyfikację danego rodzaju drewna dla konkretnego wykorzystania.

W praktyce stosowanych jest wiele wysoce precyzyjnych metod termoanalitycznych, często wzajemnie sprzężonych. Przykładem może być równoległe stosowanie analizy termogravimetrycznej (TGA, ang. Thermogravimetric Analysis), rejestrującej zmiany masy próbki w funkcji czasu i temperatury, z różnicową kalorymetrią skaningową (DSC, ang. Differential

Scanning Calorimetry), wskazującą zmiany różnicy strumienia ciepłego pomiędzy analizowaną i referencyjną próbką. Jednoczesny pomiar tych dwóch właściwości zwiększa wydajność analizy, skraca czas oraz zapewnia jednakowe warunki badań. Równocześnie ułatwia interpretację zarejestrowanych termogramów, różnicując endotermiczne i egzotermiczne procesy, związane i niezwiązane z utratą masy (np. degradacja vs topnienie/krystalizacja). Dalszy poziom złożoności aparatury i jednocześnie rozszerzenie zakresu analiz uzyskać można przez sprzężenie systemu z analizatorem produktów gazowych np. kwadрупulowym spektrometrem masowym (QMS, ang. Quadrupole Mass

Spectrometry). Umożliwia on detekcję gazów wydzielanych z badanych próbek podczas zastosowanych cykli cieplnych. Podstawą działania QMS jest jonizacja cząsteczek lub atomów danego materiału i rozdzielanie ich w odpowiednio dobranym potencjale pola elektrycznego ze względu na wartość stosunku m/z (m – masa, z – ładunek jonu). Zarejestrowanie poszczególnych m/z w postaci widma masowego, ich interpretacja i porównanie z bazami danych pozwala na jakościową i ilościową detekcję wydzielanych gazów bezpośrednio w temperaturze, w jakiej znajduje się próbka. W konsekwencji możliwa jest identyfikacja składu badanego materiału, ustalenie jego struktury, oraz anali-

za procesów zachodzących podczas zadanego profilu temperaturowego. Taka analiza produktów gazowych jest szczególnie istotna w badaniach degradacji termicznej organicznych związków wielkocząsteczkowych, ze względu na heterofazowość i wieloetapowość procesu.

Badania wykonywane we współpracy Instytutu Fizjologii Roślin PAN oraz Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Krakowskiej wskazują na olbrzymi potencjał wykorzystania zintegrowanego systemu Netzsch STA 409CD (rys. 1), w analizach materiału roślinnego, zarówno o charakterze aplikacyjnym, jak i podstawowym. Badania mogą obejmować m.in. charakterystykę procesów pyrolizy lub spalania drewna i resztek



Rys. 1. Zintegrowany system do analizy termogravimetrycznej, różnicowej kalorymetrii skaningowej i kwadрупulowej spektrometrii mas (Netzsch STA 409CD)

pożniwnych dla określenia ich cech technologicznych, użytkowych oraz możliwości wykorzystania. Drugim typem

zastosowań może być analiza przebiegu procesu degradacji komponentów i struktury ścian komórkowych dla określenia mechanizmów odpornościowych roślin na poziomie ściany komórkowej. Powyższe dwa zastosowania omówiono w dalszej części artykułu na przykładzie zaprezentowanych wyników badań.

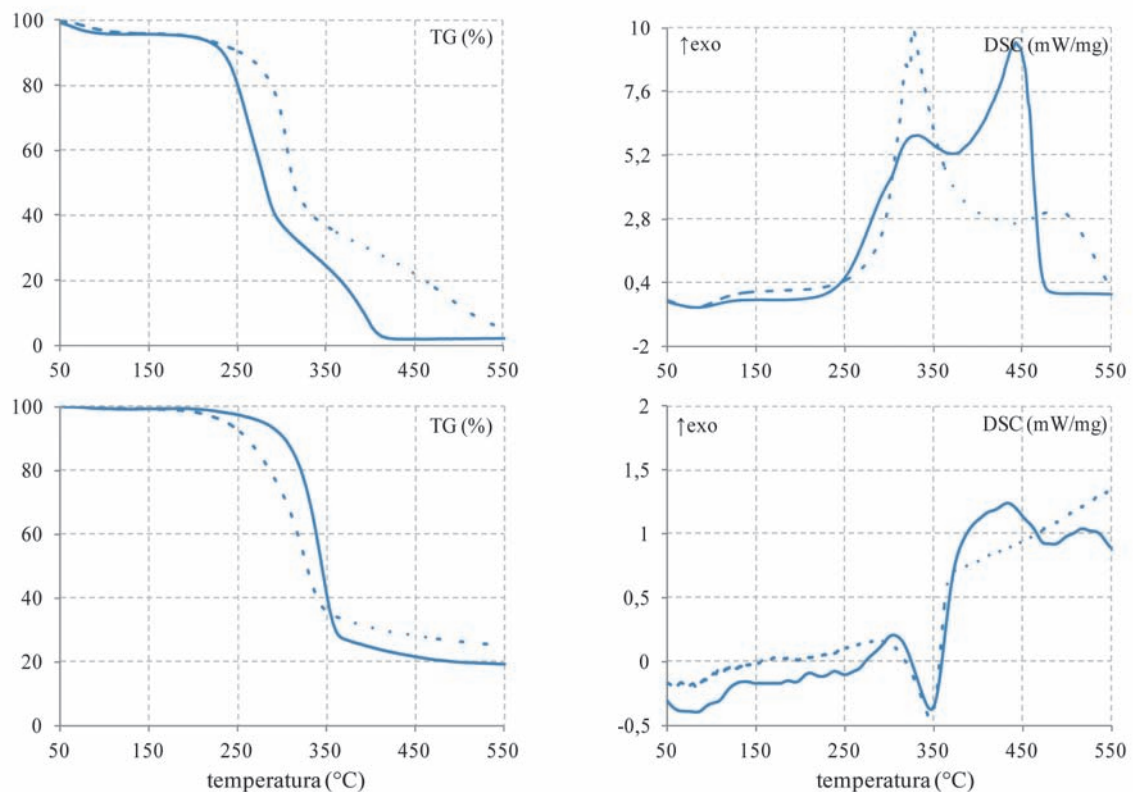
Zastosowanie analizy termicznej dla określenia przebiegu procesu spalania i pyrolizy

Biomasa jako odnawialne źródło energii, po odpowiednim przetworzeniu, może być wykorzystana w sektorze energetycznym. Do tego celu wykorzystywane są zarówno surowce pierwotne np. dREW-

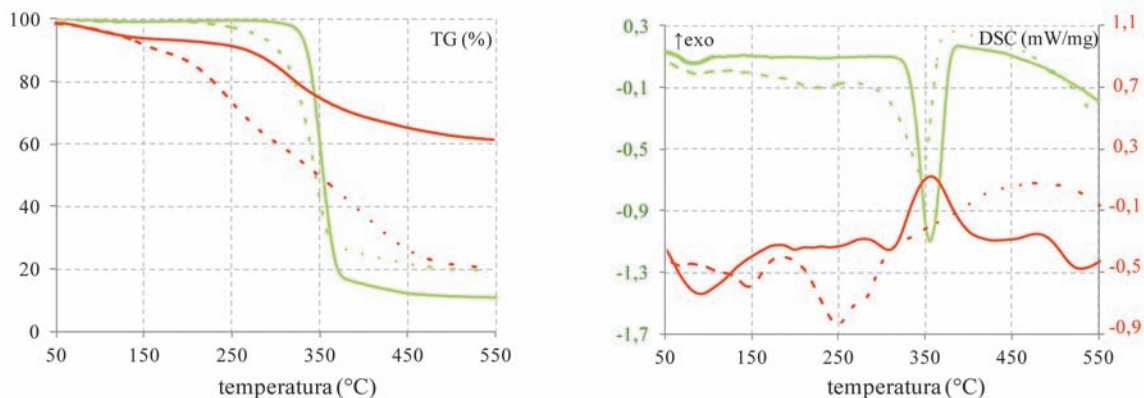
no, rośliny energetyczne, jak i surowce wtórne np. odpady organiczne, odpady leśne i rolnicze (pożniwne). Analiza termiczna przeprowadzona w skali laboratoryjnej może ułatwić charakterystykę poszczególnych typów ligninocelulozowych materiałów ze względu na ich wartość opałową i wykorzystanie na cele bezpośredniego spalania lub współspalania. Inne kierunki badań umożliwiają określenie przebiegu pirolizy i gazyfikacji, jak również etapów konwersji biomasy w procesie toryfikacji, fermentacji alkoholowej i metanowej.

Najbardziej powszechną i zarazem najprostszą formą pozyskania energii z biomasy jest jej spalanie. Różna budowa

biomasy roślinnej skutkuje różnicami w mechanizmie jej spalania. Zawartość wilgoci, części lotnych, wartość energetyczna oraz stopień uwęglenia wpływają przede wszystkim na temperaturę zapłonu biomasy, czas i temperaturę spalania. Porównanie dwóch rodzajów materiałów: drewna (oznaczonego jako próbka 1) i resztek pożniwnych zboża ozimego (oznaczonych jako próbka 2), zebranych na polu eksperymentalnym IFR PAN w Krakowie, demonstruje różnice przebiegu procesu spalania i cechy istotne dla energetycznego wykorzystania biomasy. Pierwszy etap na krzywych DSC (rys. 2), odpowiadający niewielkiemu endotermicznemu pikowi,



Rys. 2. Przebieg procesu spalania (górne wykresy) i pyrolizy (dolne wykresy) przedstawiony jako zmiany masy (TG, %) i różnica strumienia cieplnego (DSC, mW/mg). Analizę prowadzono dla drewna (próbka 1, linia ciągła) i resztek pożniwnych pszenżyta ozimego (próbka 2, linia przerywana). Szybkość nagrzewania wynosiła 10°C/min, masa badanych próbek 10 mg



Rys. 3. Przebieg procesu pyrolizy przedstawiony jako zmiany masy (TG, %) i różnica strumienia ciepłego (DSC, mW/mg). Analizę prowadzono dla celulozy (linie zielone) i ligniny (linie czerwone) wyizolowanych z drewna (próbka 1, linia ciągła) i resztek poźniwnych pszenżyta ozimego (próbka 2, linia przerywana). Szybkość nagrzewania wynosiła 10°C/min, masa badanych próbek 10 mg

związany jest z usuwaniem wilgoci zawartej w obu próbkach. Właściwy proces spalania następuje w zakresie temperatur 250-460°C. Jednak podstawowe komponenty biomasy ulegają rozkładowi termicznemu w różnych temperaturach: hemiceluloza w zakresie 250-310°C, celuloza w 320-370°C, oraz lignina w 220-500°C. Różnice w procesie spalania wskazują zatem na odmienny skład oraz różną stabilność termiczną obu materiałów (rys. 2). Próbka 1 ulega znacznie szybciej spalaniu niż próbka 2, a procesowi temu odpowiada znacznie większy procentowy ubytek masy w niższych temperaturach zarejestrowany na krzywej TG oraz dwa efekty egzotermiczne na krzywej DSC z ekstremum w temperaturze ok. 300°C i 430°C. Dla próbki 2, pik egzotermiczny zarejestrowany w temperaturze ok. 300°C przebiega ze znacznie wyższą amplitudą niż dla próbki 1, co związane może być z bardziej porowatą budową tkanek. Ponadto,

drugi egzotermiczny efekt charakteryzuje się mniejszym ekstremum, przesuniętym do wyższych temperatur tj. około 500°C. Wskazuje to na większą trwałość półproduktów rozkładu ligniny. Proces pyrolizy (rys. 2) przebiega w podobnym zakresie temperatur, ale w środowisku gazów inertnych (atmosferze beztlenowej). Podstawowe zjawiska fizykochemiczne podczas pyrolizy materiałów ligninocelulozowych to suszenie, depolimeryzacja, ograniczone odgazowanie i kondensacja, dehydratacja i zwęglanie. Usuwanie wilgoci rozpoczyna się w temperaturze 100°C. W zakresie temperatur obejmujących właściwy proces dekompozycji (270-360°C) następuje proces rozpadu struktur polimerowych. Początkowo łańcuchy polimeru są częściowo rozrywane w reakcji hydrolyzy, a część wody wydzielanej w tym procesie jest wykorzystywana do procesu depolimeryzacji i kondensacji stałych półproduktów organicznych. Reakcją konkurencyjną jest

całkowity rozpad polimerów w procesie dehydratacji. Prowadzi on do powstania produktów gazowych CO, CO₂, H₂O oraz stałych zwęglonych pozostałości. Dla badanych próbek przebieg procesu właściwej dekompozycji biomasy był podobny i zachodził w temperaturze 350°C, jednak różnice w ubytku masy i efekty cieplne powyżej tej temperatury świadczą o różnych mechanizmach zaangażowanych w rozkład głównych polimerów. Mechanizmy te opisano poniżej, osobno dla celulozy i ligniny.

Zastosowanie analizy termicznej dla określenia składu i struktury ściany komórkowej roślin

Kompozycję i stabilność tkanek roślinnych oznaczoną przy pomocy analizy termicznej można skorelować z fizjologicznymi cechami roślin gwarantującymi ich większą konkurencyjność w środowisku np. odpornością na patogeny, przetrwaniem niskich temperatur lub suszy [2]. Ce-

chy te determinowane są m.in. na poziomie ściany komórkowej, która określa strukturę, kształt komórek i tkanek oraz stanowi barierę pomiędzy środowiskiem a wnętrzem komórki. Celuloza jest podstawowym składnikiem ściany komórkowej roślin, w suchym drewnie liściastym na poziomie 43÷48%, w resztkach poźniwnych ok. 30÷38%. Inne najważniejsze składniki ściany komórkowej to: hemicelulozy w ilości 15÷35% i 20÷32%, oraz ligniny 18÷25% i 14÷23% (odpowiednio dla drewna i resztek poźniwnych) [3]. Pomimo stosunkowo jednolitego składu chemicznego celulozy (polimer (1,4)-β-D-glukozy), jej struktura różni się może znacznie, podlegając regulacji genetycznej i środowiskowej. Pierwotna struktura celulozy wpływa również w znaczący sposób na ostateczne właściwości fizykochemiczne ściany komórkowej poprzez predefiniowanie wbudowania *in muro* innych składników ściany komórkowej, które zapewniają np.

Smart Solutions – Thermal Analysis



Termogravimetria (TGA)



Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)



Przewodność cieplna (LFA)



Jednoczesna analiza termiczna (STA)



Kalorymetria adiabatyczna (MMC)



Dylatometria (DIL)

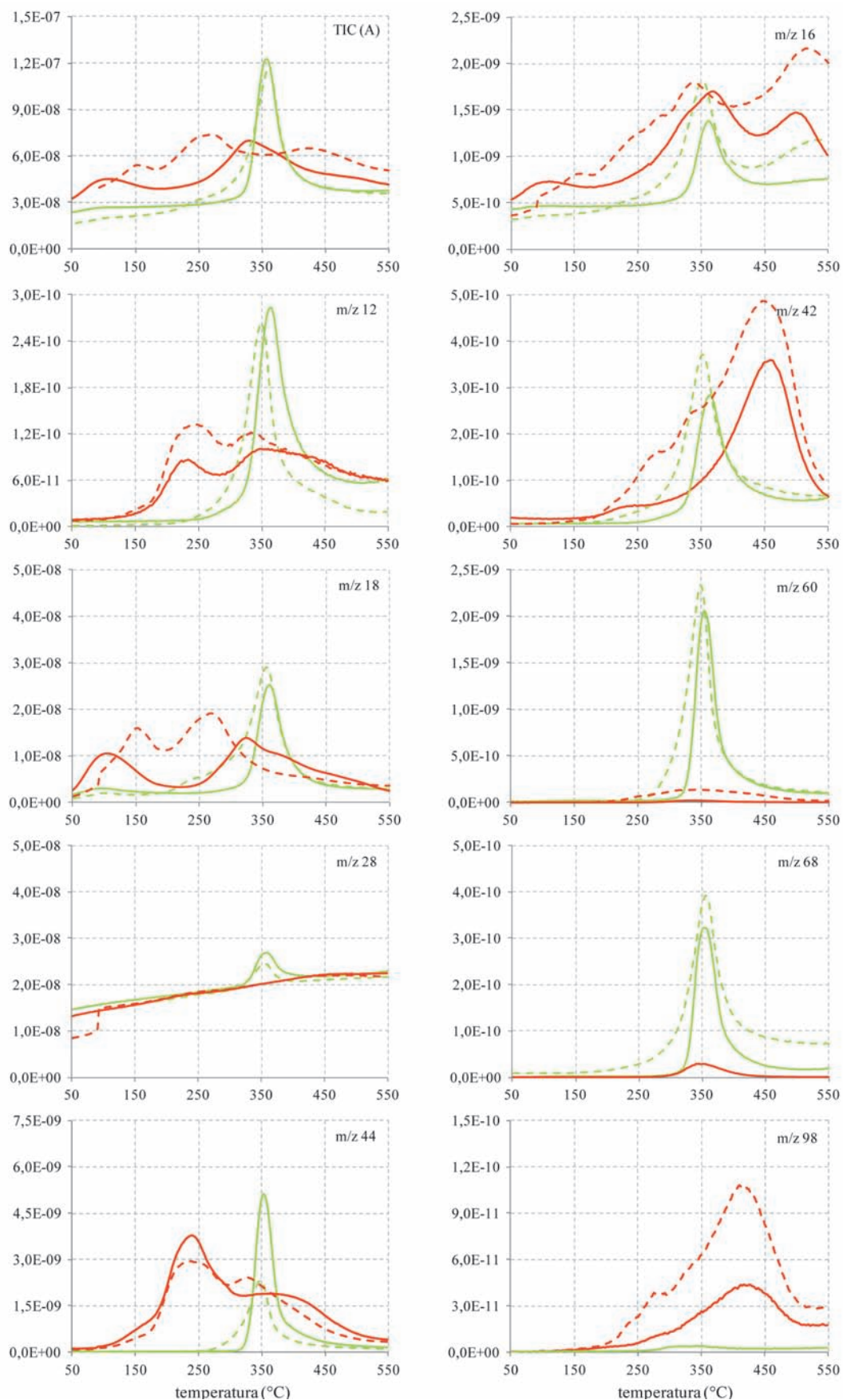
NETZSCH oferuje kompleksowe rozwiązania w zakresie aparatury do analizy termicznej. Możliwość wykonywania pomiarów w niskich i wysokich temperaturach oraz w specjalnych atmosferach gazowych pozwala na charakterystykę – nawet najbardziej zaawansowanych materiałów.

NETZSCH to gwarancja najwyższej jakości i innowacyjnej technologii w dziedzinie technik termoanalitycznych. Unikalne rozwiązania stwarzają szerokie możliwości zastosowań naszej aparatury w dziedzinach, takich jak kosmonautyka, nanotechnologia, nadprzewodnictwo czy energetyka jądrowa.

NETZSCH

NETZSCH Instrumenty Sp. z o.o.

ul. Halicka 9
31-036 Kraków
Poland
Tel.: +48 12 4240920
Fax: +48 12 4240939
www.netzsch.com.pl



Rys. 4. Zmiany intensywności prądu jonowego dla wybranych produktów gazowych (mas atomowych, m/z, jednostka: A) rejestrowanych podczas procesu pyrolizy. Analizę prowadzono dla celulozy (linie zielone) i ligniny (linie czerwone) wyizolowanych z drewna (próbka 1, linia ciągła) i resztek poźniwnych pszenżyta ozimego (próbka 2, linia przerywana). Szybkość nagrzewania wynosiła 10 °C /min, masa badanych próbek 10 mg



hydrofobowość i mechaniczną odporność (np. związki fenolowe, ligniny).

Porównawcza analiza termiczna poszczególnych komponentów ściany komórkowej pozwala zatem na ustalenie składu ściany komórkowej, wnioskowanie o jej strukturze, sieciowaniu poszczególnych polimerów oraz odporności na degradację. Takie dane posłużyć mogą do wnioskowania o stabilności tkanek w warunkach naturalnych [2] lub wskazywać na sposób zagospodarowania materiału roślinnego [4]. Przykładem analizy termicznej są krzywe TG i DSC (rys. 3) zarejestrowane dla celulozy izolowanej z drewna (próbka 1) i resztek poźniwnych (próbka 2). Pomimo, że przebieg obu krzywych był zasadniczo podobny, to jednak szczegółowa interpretacja dostarczyła informacji o różnicach strukturalnych pomiędzy próbkami. W zakresie temperatur 50-275°C powolnemu spadkowi masy próbki 1 o 0,4% (rys. 3; TG) towarzyszył tylko jeden pik endotermiczny na krzywej DSC w temperaturze około 90°C, związany ze stopniowym odparowaniem wody (rys. 4; m/z 18). Ubytek masy na poziomie około 7,8%, który zarejestrowano dla próbki 2 (rys. 3; TG) był efektem dodatkowego szerokiego piku endotermicznego w temperaturze 180-275°C. Odpowiadał on uwalnianiu wody krystalicznej znajdującej się między łańcuchami celulozowymi (rys. 4; m/z 18). Większy ubytek masy, dodatkowe efekty DSC i większa intensywność sygnału pochodzącego od poszcze-

gólnych m/z wskazują na specyficzną strukturę celulozy z próbki 2. Mikrofibryle celulozowe są cząsteczkami liniowymi i składają się z tysięcy monomerów glukozy. Tego typu związki wielkocząsteczkowe tworzą zasadniczo układy dwufazowe złożone z obszarów amorficznych i krystalicznych oraz wielu struktur pośrednich pomiędzy stanem krystalicznym i amorficznym. Stopień krystaliczności, będący miarą uporządkowania, wpływa na stabilność i trwałość układu. Stąd, termostabilność celulozy jest jednym z parametrów, który zwiększa się wraz ze wzrostem jej masy cząsteczkowej (polimeryzacji). Większa zawartość wody pomiędzy łańcuchami celulozy i niższa stabilność termiczna wskazują, że ściana komórkowa próbki 2 składa się z luźno ułożonych, krótszych łańcuchów celulozy, w mniejszym stopniu stabilizowanych przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe i oddziaływania hydrofobowe. Powoduje to zwiększenie rozpuszczalności i zmniejszenie zdolności do tworzenia krystalicznej konfiguracji łańcuchów celulozowych [5]. Przy dalszym wzroście temperatury, powyżej 275°C, taka struktura ściany komórkowej powoduje, że w odsłoniętych miejscach włókienek celulozowych następuje losowe rozrywanie łańcuchów i w konsekwencji powstają oligomery lub monomery [6]. Potwierdza to kolejny etap degradacji termicznej (rys. 3) zarejestrowany w zakresie temperatur 275-362°C. Dla próbki 2 ekstremum endotermicznego piku DSC o wyż-

szych wartościach (mniej dostarczonego ciepła) przesunięte było ku niższym temperaturom (wcześniejszy początek reakcji), a ramiona piku miały łagodniejszy przebieg po stronie niskich temperatur (stopniowy przebieg reakcji w niższych temperaturach). Przeciwnie, celuloza izolowana z próbki 1, uboga w wodę i bardziej odporna na rozkład termiczny, charakteryzowała się bardziej zwartą strukturą i organizacją łańcuchów o charakterze krystalicznym, a etap właściwej degradacji termicznej zachodził bardziej gwałtownie. Interpretacja zapisów wybranych produktów gazowych uzasadniła dla różnic w przebiegu reakcji. Degradacja termiczna celulozy do gazów odbywa się zwykle na drodze dwóch konkurencyjnych reakcji: depolimeryzacji i dehydratacji. Pierwszy sposób dekompozycji celulozy prowadzi bezpośrednio do zwęglenia, a gazowe produkty powstałe w wyniku rozszczepienia wiązań C-O to głównie H₂O (m/z 18), CO (m/z 28), CO₂ (m/z 44). Drugi typ reakcji

prowadzi do powstania smoły i organicznych produktów lotnych z etapem pośrednim, dla którego charakterystyczna jest obecność m/z 60 odpowiadająca lewoglukoza-owi [7]. Zarejestrowane podczas analiz produkty gazowe (rys. 4) wskazały, że oba typy reakcji zachodzą jednocześnie podczas rozkładu próbek 1 i 2. Jednak wyższa intensywność sygnału m/z 28, m/z 44 i m/z 12 wskazuje na preferencyjny przebieg rozkładu celulozy na drodze dehydratacji dla próbki 1, podczas gdy wyższa obecność gazów markerowych m/z 60 i m/z 68 (lewoglukozaon, pochodna lewoglukozaonu) oraz lotnych substancji organicznych CH₄ (m/z 16), C₃H₈ (m/z 42) na proces depolimeryzacji próbki 2.

Proces termicznej dekompozycji ligniny w porównaniu z celulozą zachodzi znacznie wolniej, w szerszym zakresie temperatur (200-500°C), a przebiegi przemian mają łagodniejszy charakter. Analiza termiczna ligniny wyizolowanej z próbek 1 i 2 wykazała znaczne różnice w składzie

Zostań członkiem

Klubu

Polskich Laboratoriów
Badawczych

www.pollab.pl



Tabela 1. Markerowe związki i masy atomowe charakteryzujące trzy jednostki strukturalne ligniny: H – hydroksypentylową, G – guaiacylową, S – syringylową [wg 9]

nazwa	wzór	m/z	probka2/ próbka1
jednostka H, hydroksypentylowa			
2-methyl phenol	H-CH ₃	79/90/107/108	↑
4-ethyl phenol	H-CH ₂ CH ₃	65/77/91/107/122	↑
4-vinyl phenol	H-CHCH ₂	39/65/91/120	↑
jednostka G, guaiacylowa			
guaiacol	C ₆ H ₄ OHCH ₃	81/109/124	↔
4-methyl guaiacol	G-CH ₃	95/123/138	↔
4-ethyl guaiacol	G-CH ₂ CH ₃	122/137/152	↔
4-vinyl guaiacol	G-CHCH ₂	107/135/150	↔
eugenol	G-CH ₂ CHCH ₂	131/149/164	↔
isoeugenol (<i>trans</i>)	G-CHCHCH ₃	131/149/164	↔
vanillin	G-CHO	109/151/152	↔
homovanillin	G-CH ₂ CHO	122/137/166	↔
acetoguaiacone	G-COCH ₃	123/151/166	↔
coniferyl alcohol (<i>cis</i>)	G-CHCHCH ₂ OH	91/124/137/180	↔
coniferyl alcohol (<i>trans</i>)	G-CHCHCH ₂ OH	29/91/124/137/151/180	↔
coniferaldehyde	G-CHCHCHO	107/135/147/178	↔
jednostka S, syringylowa			
syringol	C ₆ H ₃ OH(OCH ₃) ₂	111/139/154	↓
4-methyl syringol	S-CH ₃	125/153/168	↓
4-vinyl syringol	S-CHCH ₂	137/165/180	↓
4-propenyl syringol (<i>trans</i>)	S-CHCHCH ₃	167/179/194	↓
syringaldehyde	S-CHO	167/181/182	↓
acetosyringone	S-COCH ₃	153/181/196	↓
sinapaldehyde	S-CHCHCHO	137/165/180/208	↓

i strukturze w zależności od jej pochodzenia. Około 40% mniejszy ubytek masy (rys. 3) po procesie termicznego rozkładu ligniny wyizolowanej z próbki 1 sugeruje wyższą stabilność termiczną polimeru [8]. Stabilność determinowana jest przez kolejne procesy, zachodzące w czasie dekompozycji. Desorpcja wody (m/z 18) związana jest z ubytkiem masy i pierwszym pikiem DSC dla ligniny wyizolowanej z próbki 1 (w temperaturze ok. 100°C). Natomiast, utrata masy i zmiany DSC dla próbki 2 przebiegają dwuetapowo (odpowiednio dwa przegięcia krzywej TG i dwa piki endotermiczne na krzywej DSC; przy temperaturze 150°C i 250°C; rys. 3). Pik w temperaturze około 150°C

odpowiada uwalnianiu wody związanej pomiędzy łańcuchami ligniny, natomiast pik z ekstremum w 250°C, jest konsekwencją procesu depolimeryzacji i produkcji organicznych substancji lotnych (m.in. m/z 16, m/z 42, m/z 98 odpowiadająca alkoholowi furfurylowemu – rys. 4). Kolejne etapy termicznego rozkładu ligniny zarejestrowane dla krzywej DSC próbki 2 (rys. 3) odpowiadają odszczepieniu łańcuchów bocznych przy pierścieniu aromatycznym i atomie α-C oraz ich degradacji (230-260°C). Rozszczepianie wiązań β-β i C-C pomiędzy jednostkami monomerów zachodzi natomiast w zakresie temperatur 275-350°C. Dodatkowo w temperaturze 200-300°C następuje rozpad

grup funkcjonalnych, któremu towarzyszy produkcja substancji gazowych: m/z 12, m/z 18, m/z 44. Właściwy etap degradacji w temperaturze ok. 350°C obejmuje zarówno reorganizację łańcuchów głównych, dehydratację, zwęglanie i towarzyszącą produkcję lotnych substancji nieorganicznych, jak również konkurencyjnie przebiegającą reakcję depolimeryzacji z kondensacją produktów stałych i uwalnianiem organicznych produktów gazowych. Poszczególne gazy organiczne (m/z 16, m/z 42, m/z 98) rejestrowane są również w temperaturze 400-550°C. Powstają one w wyniku dalszej kondensacji związków organicznych, z etapami konwersji fenoli do pyrokatecholi, rozszczepiania

aromatycznych wiązań C-O i wiązań metylowych C-O. Jednak przesunięcie ekstremów w kierunku wyższych temperatur, zarówno na krzywych DSC jak i krzywych odpowiadających poszczególnym m/z, kształtuje na tym etapie wyższą odporność termiczną i mniejsze ubytki masy próbki 1 (TG, rys. 3).

Różny przebieg krzywych TG, DSC oraz zarejestrowanych mas atomowych dla obu analizowanych próbek wskazuje na znacznie bardziej skomplikowany skład węglowodorów aromatycznych i struktury pierwszo- i drugorzędowej ligniny z próbki 2, jej niższy stopień polimeryzacji i liczniejsze rozgałęzienia łańcuchów. Lignina jest polimerem pochodnych alkoholi fenylpropanowych (monolignole) o różnej liczbie grup metoksyloowych: alkoholu para-kumarylowego (brak -CH₃O), alkoholu koniferylowego (jedna grupa -CH₃O w pozycji 3), alkoholu synapinowego (dwie grupy -CH₃O w pozycji 3 i 5). Budują one odpowiednio trzy jednostki strukturalne ligniny: H – hydroksypentylową, G – guaiacylową, S – syringylową. Lignina bogata w jednostki S jest bardziej odporna termicznie niż lignina zawierająca G i H jednostki. Dodatkowo, fenole typu G i S łatwiej ulegają jonowej kondensacji (reakcje z udziałem wolnych rodników w pierścieniach aromatycznych), prowadząc do powstania produktów smołowych i stałych pochodnych węglowodorowych. Dlatego analizując zmiany krzywych TG, przebieg procesów DSC, oraz markerowe produkty gazowe



(tab. 1), wnioskować można o składzie chemicznym ligniny, wskazując próbkę 2 jako materiał o zmniejszonych proporcjach S:G i G:H, w porównaniu do próbki 1.

Na koniec należy zaznaczyć, że analiza produktów gazowych posłużyć może również do sprawdzenia czystości izolowanych składników ścian komórkowych. Dla zaprezentowanych powyżej analiz zarówno marker ligniny (np. alkohol furfurylowy, m/z 98), jak i substancje charakterystyczne dla celulozy (lewoglukoza, m/z 60; lewoglukoza, m/z 68) były rejestrowane w śladowych ilościach odpowiednio dla celulozy i ligniny, potwierdzając efektywność procedury izolacji obu komponentów.

Analiza procesów pirolizy może stanowić zatem narzędzie diagnostyczne do: (i) oceny właściwości technologicznych drewna lub pulpy celulozowej, (ii) uzyskania informacji o molekularnej strukturze i kompozycji naturalnie występujących polimerów, (iii) wskazania źródła produktów chemicznych rozkładu termicznego ligniny lub paliw kopalnych. Ponadto, analiza termiczna może stanowić metodę do oznaczenia czystości uzyskanych substancji. Jednakże interpretacja wyników analizy termicznej wymaga zrozumienia złożonej fizykochemicznej istoty zachodzących zjawisk.

Podziękowanie:

Zastosowanie metod analizy termicznej służy do opracowania technologii przetwarzania drewna, bardziej przy-

jaznych środowisku w ramach projektu PBS1/A8/16/2013, WOODTECH.

Literatura

[1] Szechyńska-Hebda M., Hebda M. (2011) Analiza termiczna w badaniach materiałów biologicznych. *Czasopismo Techniczne (Technical Transactions)* 2-Ś/2011 (6): 227-234.

[2] Szechynska-Hebda M., Hebda M., Mierzwiński D., Kuczynska P., Mirek M., Wedzony M., van Lammeren A., Karpinski S. (2013) Effect of cold-induced changes in physical and chemical leaf properties on the resistance of winter triticale (*xTriticosecale*) to the fungal pathogen *Microdochium nivale*. *Plant Pathology* 62: 867-878.

[3] Sebio-Puñal T., Naya S., López-Beceiro J., Tarrío-Saavedra J., Artiaga R. (2012) Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109: 1163-1167.

[4] Hebda M., Laska M., Szechynska-Hebda M. (2013) Application of a device used for observation of controlled thermal processes in a furnace. Examples of delubrication, oxidation, melting, pyrolysis, and combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 114: 1099-1109.

[5] Brown Jr R. M., Saxena I.M. (2000) Cellulose biosynthesis: A model for understanding the assembly of Biopolymers. *Plant Physiology and Biochemistry* 38: 57-67.

[6] Brebu M., Vasile C. (2010) Thermal degradation of lignin – a review. *Cellulose chemistry and technology. Cellulose*

Chemistry and Technology 44: 353-363.

[7] Streibel T., Geißler R., Saraji-Bozorgzad M., Sklorz M., Kaisersberger E., Denner T., Zimmermann R. (2009) Evolved gas analysis (EGA) in TG and DSC with single photon ionisation mass spectrometry (SPI-MS): molecular organic signatures from pyrolysis of soft and hard wood, coal, crude oil and ABS polymer. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 96: 795-804.

[8] Alonso M. V., Oliet M., Dominguez J. C., Rojo E., Rodriguez F. (2011) Thermal degradation of lignin-phenol-formaldehyde and phenol-formaldehyde resins. Structural changes, thermal stability, and kinetics. *Journal*

of Thermal Analysis and Calorimetry 105: 349356.

[9] Fahmi R., Bridgwater A.V., Thain S.C., Donnison I.S., Morris P.M., Yates N. (2007) Prediction of Klason lignin and lignin thermal degradation products by Py-GC/MS in a collection of Lolium and Festuca grasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80(1): 16-23.

* Dr inż. Magdalena Szechyńska-Hebda, Katedra Genetyki Hodowli i Biotechnologii Roślin, WOBiAK, SGGW, Instytut Fizjologii Roślin, Polska Akademia Nauk; szechynska@wp.pl

Dr inż. Marek Hebda, Politechnika Krakowska, Instytut Inżynierii Materiałowej; mhebda@pk.edu.pl



Dedykowane oprogramowanie dla laboratoriów DGSoft-LIMS

- rejestruje dane z aparatury pomiarowej,
- gromadzi dokumentację elektroniczną,
- umożliwia wystawianie certyfikatów jakości,
- wspomaga proces walidacji,
- współpracuje z pozostałymi systemami informatycznymi,
- wspomaga pracę kontroli jakości.



Pełna oferta na www.dgsoft.pl

DGSoft Sp. z o.o., ul. Wojska Polskiego 8, 41-200 Sosnowiec
tel. 32 720 25 43, e-mail: biuro@dgsoft.pl