

MAGDALENA SZECHYŃSKA-HEBDA\*, MAREK HEBDA\*\*

## ANALIZA TERMICZNA W BADANIACH MATERIAŁÓW BIOLOGICZNYCH

### THERMAL ANALYSIS IN STUDIES OF BIOLOGICAL MATERIALS

#### Streszczenie

Metody analizy termicznej (TG/DTA/DSC) zintegrowane ze spektrometrią masową (MS) są użytecznym narzędziem dla badań fizycznych i chemicznych właściwości materiału, analizy procesu jego termicznej degradacji oraz kontroli gazowych produktów rozkładu. Metody TG/DTA/DSC/MS mogą być stosowane w optymalizacji procesów technologicznych materiałów pochodzenia biologicznego, np. procesu pyrolizy oraz do selekcji odmian roślin uprawnych odpornych na niekorzystne warunki środowiska.

*Słowa kluczowe: analiza termiczna, drewno, rośliny rolnicze, ściana komórkowa*

#### Abstract

Thermal analysis methods (TG/DTA/DSC) combined with mass spectrometry (MS) are a useful tool to study the physical and chemical properties of material, to analyze its thermal degradation and to control the gaseous products of degradation process. TG/DTA/DSC/MS methods can be applied to optimize technological processes of biological materials e.g. wood pyrolysis events, and to selection of crop plants resistant to unfavourable environmental conditions.

*Keywords: thermal analysis, wood, crop, plants, cell wall*

\* Dr inż. Magdalena Szechyńska-Hebda, Instytut Fizjologii Roślin, Polska Akademia Nauk.

\*\* Dr inż. Marek Hebda, Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Mechaniczny, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Istotą analizy termicznej jest charakterystyka określonych cech materiałów w funkcji temperatury i czasu, przy założonym programie temperaturowym. Pod wpływem zmian temperatury (ogrzewanie lub chłodzenie) materiały zmieniają swoje ciepło właściwe i mogą ulegać przemianom fizycznym (np. zeszkleniu, odszkleniu, krystalizacji, topnieniu, sublimacji, parowaniu, wrzeniu, przemianom polimorficznym) lub/i przemianom chemicznym (reakcjom rozkładu, redukcji czy utleniania) [1].

## 2. Metody analizy termicznej

W praktyce stosuje się wiele metod termooanalitycznych, jednak do najbardziej popularnych należą:

- analiza termogravimetryczna (TGA – ang. *Thermogravimetric Analysis*),
- różnicowa analiza termiczna (DTA – ang. *Differential Thermal Analysis*),
- różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC – ang. *Differential Scanning Calorimetry*).

TGA rejestruje zmiany masy substancji w funkcji czasu i temperatury za pomocą umieszczonej w piecu termowagi o wysokiej czułości. Materiały, wraz ze zmianą temperatury, wykazują tendencję do zmiany (przyrostu lub ubytku) swojej masy. Przyrost masy może być np. efektem powstania tlenków nieulegających dysocjacji. Natomiast obniżenie masy próbki może mieć związek z termiczną dysocjacją, efektem której jest usuwanie z próbki wody kapilarnej i związanej chemicznie, sublimacja związków chemicznych, utlenianie oraz wydzielenie produktów gazowych. Na podstawie zmian masy próbki można wyznaczyć temperatury początku i końca reakcji chemicznych oraz przebieg zmian fizycznych.

Metodami DTA rejestrowana jest różnica temperatur między badaną substancją a substancją odniesienia, która znajduje się w identycznych warunkach. Temperatury obu próbek zwykle mierzone są za pomocą termoogniw połączonych różnicowo. Wynikiem analizy jest wykres różnicy napięć termopar próbki i odniesienia w zależności od temperatury. Gdy temperatura badanej substancji jest wyższa od temperatury próbki odniesienia, oznacza to, że zachodzi reakcja egzotermiczna, a na krzywej DTA zostanie zarejestrowany pik, którego maksimum skierowane jest do góry. Natomiast wyższa temperatura próbki odniesienia oznacza reakcję endotermiczną, której efektem na krzywej jest pik z maksimum skierowanym w dół. Identyfikacja substancji jest możliwa dzięki porównywaniu otrzymanych efektów cieplnych z bazą danych, gdyż każda substancja posiada charakterystyczne efekty: temperaturę początku reakcji, maksimum reakcji oraz powierzchnię, amplitudę i znak efektu.

DSC w myśl zaleceń *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* dotyczących nazw i definicji w analizie termicznej i kalorymetrii oznacza technikę, w której mierzy się zmiany różnicy strumienia cieplnego do próbki i do próbki odniesienia występujące pod wpływem narzuconych im zmian temperatury [2]. Występująca w DSC proporcjonalność rejestrowanego sygnału pomiarowego do różnicy strumieni cieplnych umożliwia bezpośredni pomiar pojemności cieplnej próbki, a więc zarówno jakościową, jak i ilościową obserwację przebiegu przemian materiału. Zwykle badania DSC wykonywane są w trakcie nagrzewania lub chłodzenia układu, jednak cza-

sem zdarza się je wykonywać w warunkach izotermicznych. W wyniku analizy otrzymuje się wykres zależności dostarczonej energii cieplnej od temperatury. Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur między próbkami rejestrowana jest jako efekt cieplny w postaci pików na krzywej, gdzie powierzchnia pola pod pikiem równa się entalpii tej przemiany.

Rejestrowane w czasie pomiaru sygnały TG, DTA, DSC przy założeniu, że próbka znajduje się w komorze pieca, w którym temperatura zmienia się ze stałą szybkością – zależą od bardzo wielu czynników. Ta sama substancja poddana analizie termicznej w różnych gazach osłonowych, tj. atmosferze otaczającej próbkę, przy różnej liniowej i objętościowej szybkości jego przepływu przez komorę, w różnych ze względu na masę, materiał i geometrię naczynek, może dawać sygnał, w którym trudno nawet rozpoznać, że odnosi się do tego samego materiału [3]. Czynnikiem modyfikującym sygnał są również właściwości samej próbki: jej masa, gęstość, przewodnictwo cieplne, sposób umieszczenia w komorze grzewczej, jej skład i ewentualnie wzajemne interakcje, które mogą zachodzić z atmosferą gazową otaczającą próbkę.

### 3. Możliwości i ograniczenia analizy termicznej

Dzięki sprzężeniu technik TG i DTA/DCS można badać kompleksowo mechanizmy, jakie zachodzą w różnego rodzaju materiałach pod wpływem symulowanych procesów cieplnych. Analitycznie istotne informacje uzyskane z krzywych TG/DTA/DSC obejmują m.in. charakter efektu cieplnego (endo-, egzotermiczne reakcje), charakterystyczne temperatury przemian, wartość efektów cieplnych, kształt krzywej efektu termicznego i jej charakterystyki liczbowe. Interpretacja tych wyników umożliwi przyporządkowanie określonego sygnału pomiarowego do rodzaju próbki, określenie proporcji poszczególnych składników próbki oraz uzyskanie informacji o ich przestrzennym uporządkowaniu i rozmieszczeniu [1].

Spośród różnych materiałów związki organiczne, mało- i wielkocząsteczkowe, stanowią jedną z najpowszechniej badanych za pomocą metod analizy termicznej grup materiałów [4]. Przedmiotem intensywnych badań są głównie zjawiska rozkładu termicznego. Wynika to z komplementarności celów nauk podstawowych i potrzeb technologicznych. Proces degradacji ma podstawowe znaczenie w problematyce przemysłowej dotyczącej np. stabilizacji termicznej materiałów w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i tworzyw sztucznych oraz w recyklingu i spalaniu odpadów. Ocena kompatybilności pomiędzy substancjami i ich rozpuszczalnikami, kontrola jakości i czystości produktów, badanie polimorfizmu występowania danej substancji, efektu różnych dodatków, badania temperatur topnienia i krzepnięcia, krystalizacji, badanie procesów dekompozycji i degradacji, utleniania substancji podczas magazynowania, to tylko nieliczne przykłady praktycznego zastosowania metod analizy termicznej [4].

Jednak z punktu widzenia badań podstawowych degradacja termiczna związków wielocząsteczkowych lub materiałów niehomogenicznych to skomplikowany proces przebiegający w układzie heterofazowym. Dlatego prawidłowa interpretacja wyników powinna uwzględniać dodatkowe analizy lotnych produktów powstających podczas procesów termicznego rozpadu. Kontrola produktów gazowych jest również niezwykle ważna ze względów ekologicznych, bowiem procesy te w skali przemysłowej niejednokrot-

nie powodują dostanie się do atmosfery dużej ilości szkodliwych związków chemicznych, takich jak dioksyne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz metale ciężkie.

Techniką umożliwiającą takie podejście jest połączenie w pojedynczym pomiarze metod analizy termicznej i analizy wydzielających się produktów gazowych za pomocą spektrometru masowego (SM). Podstawą działania SM jest jonizacja cząsteczek lub atomów danego materiału, rozdział na podstawie stosunku ich masy do ładunku elektrycznego oraz „zliczanie” jonów. Interpretacja otrzymanego widma masowego dostarcza informacji jakościowych oraz ilościowych dotyczących składu chemicznego i struktury analizowanych materiałów. Urządzenia tego typu należą obecnie do najbardziej czułych instrumentów na świecie, m.in. dzięki niezwykle wysokiej czułości pozwalającej na identyfikację praktycznie pojedynczych atomów [5].

#### 4. Przykłady zastosowania analizy termicznej do badań właściwości drewna

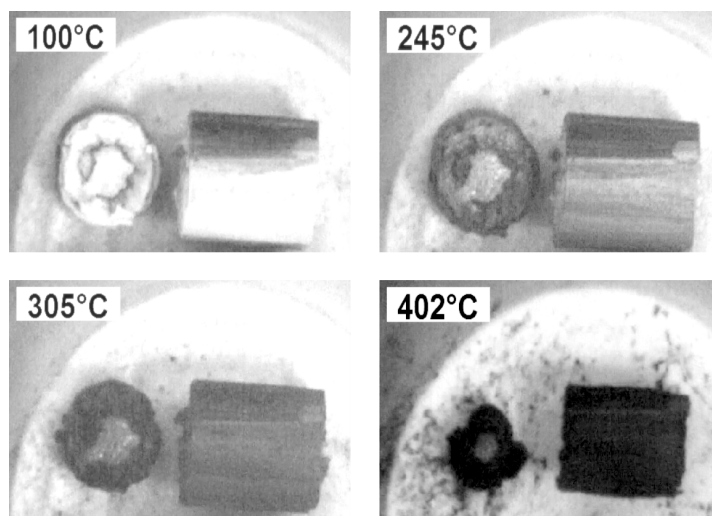
Sprzężone metody termoanalizy dotychczas rzadko wykorzystywane były w badaniach tak skomplikowanych układów, jak np. materiały pochodzenia roślinnego. Spowodowane było to zarówno faktem, że rozwój metod i aparatury dedykowany był szczególnie naukom technicznym (fizyce i chemii), jak również tym, że wysoka heterogeniczność takich układów utrudnia jednoznaczną interpretację otrzymanych wyników.

Najczęstsze zastosowanie metod analizy termicznej w badaniach materiału roślinnego dotyczy głównie składu i właściwości ścian komórkowych drzew. Jest to prostą konsekwencją faktu, że ściany komórek budujących drewno są podstawowym surowcem w przemyśle meblarskim, budowlanym, energetycznym, papierniczym i włókienniczym. Przyrost tkanki drzewa zależy od zawartości zdrewniałych elementów ścian komórkowych, zbudowanych z 40–55% celulozy, 25–40% hemiceluloz i ok. 25% ligniny. Obok podstawowych składników drewno zawiera mniejsze ilości innych substancji: żywicy, garbników, barwników, olejków eterycznych, wosków, tłuszczów, białka, skrobi, witamin. Zawartość tych składników w drewnie może silnie modyfikować jego właściwości i przydatność użytkową. Badania prowadzone metodami analizy termicznej pozwalają w szybki sposób zaklasyfikować dany rodzaj drewna do konkretnego wykorzystania. Badania tego typu prowadzili m.in. Godecki i in. [6], Kaloustian i in. [7], Leoni i in. [8], jednak głównym ograniczeniem w interpretacji wyników był brak możliwości przeprowadzenia jednoczesnej analizy produktów gazowych przebiegającego procesu.

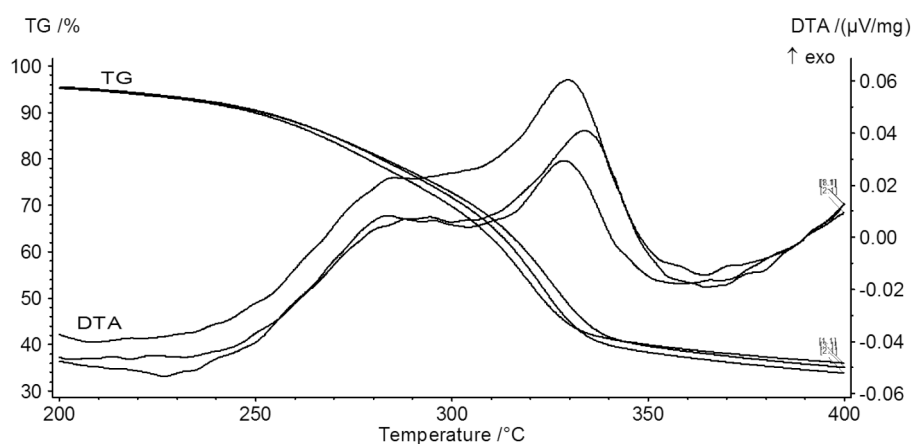
Metody termoanalizy mogą dostarczać informacji nie tylko o składzie ilościowym poszczególnych komponentów tkanek drewna i ich termostabilności, ale również mogą być przydatne podczas fizykochemicznej charakterystyki procesów pirolizy. Piroliza jest procesem rozkładu termicznego materiału w wyniku wygrzewania w podwyższonej temperaturze bez udziału tlenu. Wstępne analizy prowadzone dla próbek drewna topoli w piecu w celu ustalenia zakresu efektywnych temperatur procesu wskazały, że podczas pirolizy następowało zgazowanie składników drewna i w temperaturze od ok. 300°C obserwowany był ubytek masy o ok. 70% oraz zmiany wymiarowe (rys. 1).

Analizy TG/DTA/QMS (Netzsch STA 409 CD) wskazały różnice w procesie pirolizy prowadzonej dla trzech próbek drewna tego samego gatunku (topoli), jednak różniące się pochodzeniem. Próbkę nagrzewano z prędkością 10 K/min w zakresie tem-

peratur pomiędzy 25–400°C w atmosferze helu o stałym przepływie 80 ml/min. Na rys. 2 przedstawiono przykładowy przebieg procesu pirolizy. Najintensywniejsze zmiany obserwowane były w zakresie temperatur pomiędzy 250–350°C i towarzyszył im największy ubytek masy (ponad 60%). W tym samym zakresie temperaturowym na wykresie DTA obserwowano załamanie krzywych związane z wydatkowaniem ciepła (rozpad termiczny drewna), różne dla próbek o różnym pochodzeniu. Spadek masy postępował w miarę nagrzewania do wyższych temperatur, jednak nie był on już tak gwałtowny.



Rys. 1. Wybrane etapy procesu pirolizy próbki drewna  
Fig. 1. Selected stage of wood pyrolysis



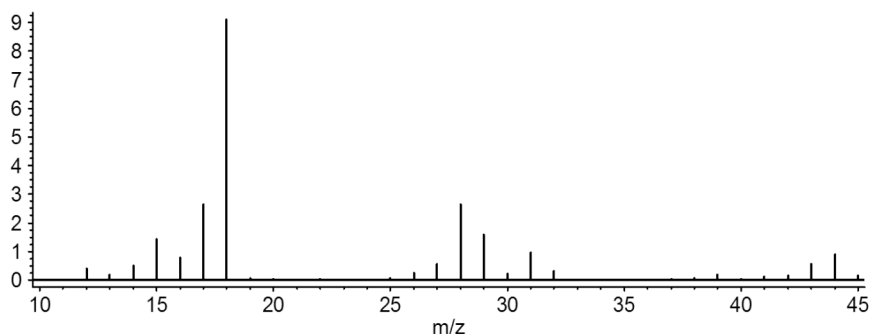
Rys. 2. Wykres TG oraz DTA dla trzech próbek drewna  
Fig. 2. TG and DTA curves for three wood samples

Przedstawione badania są przykładem analizy jakości drewna w kwalifikacji dla celów energetycznych. Obecnie coraz częściej zakładane są plantacje szybko rosnących drzew,

np. plantacje wierzby i topoli [9] oraz prowadzone są intensywne badania nad wykorzystaniem ich jako formy energii odnawialnej. Jest to działanie szczególnie ważne, ponieważ zarówno opracowana w 1997 r. przez Komisję Europejską tzw. *Biała Księga Energetyki Odnawialnej*, jak i przyjęta przez Sejm RP *Strategia rozwoju energetyki odnawialnej* zakłada poprawę warunków ekologicznych i inwestycji w sektorze elektroenergetyki i ciepłownictwa poprzez zwiększenie udziału energii wytwarzanej ze źródeł odnawialnych do min. 7,5% [10]. Kompletna charakterystyka składu i potencjału energetycznego drewna na etapie selekcji nowych odmian stanowi możliwość przyspieszenia procesu hodowli i momentu wprowadzenia odmian do produkcji.

Innym ważnym zastosowaniem TG/DTA/MS jest analiza produktów podczas termochemicznej konwersji biomasy. Ograniczenie emisji gazów cieplarnianych przy zachowaniu niezmiennych parametrów procesu technologicznego jest jednym z najważniejszych problemów spalania biomasy. Istnieje opinia, że przy spalaniu biomasy cykl obiegu dwutlenku węgla w przyrodzie jest teoretycznie zamknięty (powstający CO<sub>2</sub> jest przyswajany przez rośliny) oraz że relatywnie najwyższą z możliwych sprawności i jednocześnie najniższą emisję zanieczyszczeń osiąga się w procesie zgazowania drewna. W procesie pirolizy powstaje zazwyczaj węgiel drzewny, gaz o dużym cieple spalania (metan, tlenek węgla) oraz frakcja wodna, w skład której wchodzi m.in. metanol, kwas octowy i smoła. Na rys. 3 przedstawiono przykładowe masy zgazowanych produktów dla temperatury, przy której kinetyka ubytku masy osiągnęła maksimum (329,1°C) (rys. 2). Woda charakteryzuje widmo masowe z malejącą intensywnością pików dla m/z 18, 17 i 16. Przy temperaturze powyżej 300°C woda pochodzi głównie z rozpadu wiązań w łańcuchu celulozowym oraz innych związków organicznych. Pozostałe piki pochodzą od: metanu (m/z: 16, 15, 14, 13, 12 i 17), tlenku węgla (m/z: 28, 12, 29, 16, 14 i 30), dwutlenku węgla (m/z 44, 28, 16, 12) oraz alkoholu metylowego (m/z: 31, 32, 29, 28, 18).

IonCurrent \*10<sup>-9</sup> /A



Rys. 3. Przykładowy wykres stosunku mas atomowych do ładunku, zarejestrowany w temperaturze 329,1°C, dla produktów rozpadu termicznego próbki drewna

Fig. 3. Selected bargraph with atomic mass-to-charge ratio, recorded at 329,1 °C, for products of thermal degradation of wood sample

Należy jednak pamiętać, że skład produktów gazowych jest zmienny w szerokim zakresie i zależy od wielu parametrów prowadzonego procesu (np. jakości próbki, szybkości grzania, składu atmosfery gazowej, w tym zawartości tlenu, stosunku objętości próbki do komory spalania itp.). Metoda TG/DTA/DSC z jednoczesną kontrolą produktów gazo-

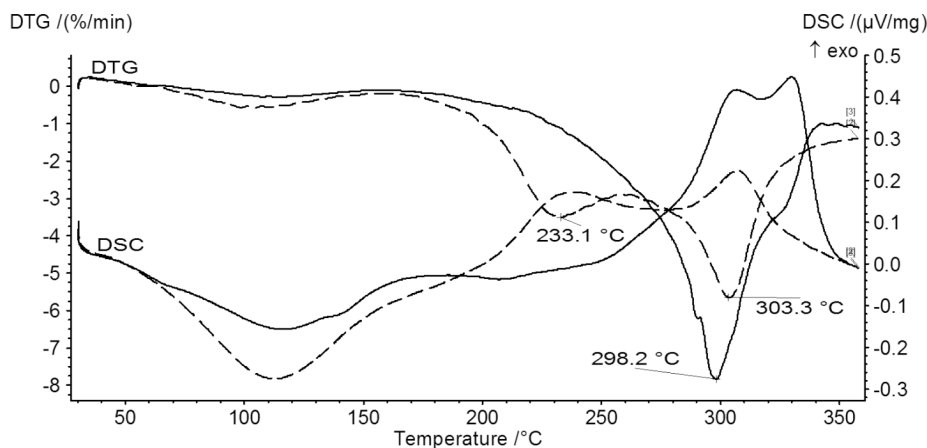


wych pozwala na optymalizację parametrów procesu technologii spalania w celu zwiększenia efektywności oraz pod kątem obniżenia ilości wprowadzanych do środowiska gazów cieplarnianych i substancji toksycznych.

### 5. Przykłady zastosowania analizy termicznej w badaniach cech roślin rolniczych

Na rysunku 4 przedstawiono przykład wykorzystania metod TG/DSC w badaniu właściwości roślin odpornych na stresy abiotyczne i biotyczne. Uprawa roślin odpornych pozwala zmniejszyć ilości chemicznych środków ochrony roślin, a w konsekwencji umożliwia produkcję zdrowszej żywności i ograniczenie degradacji środowiska.

Analiza TG/DSC wykazała większą stabilność termiczną ścian komórkowych odmiany pszenżyta o podwyższonej odporności na niską temperaturę i infekcje grzybowe. Pierwsze efekty cieplne (endotermalne do 150°C) obserwowane na krzywej DSC odpowiadały procesowi parowania wody. Drugie przegięcie krzywej dla roślin odpornych obserwowane było pomiędzy 200–250°C i odpowiadało rozkładowi komponentów organicznych (ubytek masy z maksimum w temperaturze 233,1°C na krzywej DTG, reprezentującej pierwszą pochodną TG), odpowiedzialnych za mechaniczną odporność ścian komórkowych, np. pochodne tłuszczów, wosków, alkaloidów, terpenów i glikozydów. Podobny pik nie był obserwowany dla roślin nieodpornych, co było zgodne z obserwacjami mikroskopowymi lub analizami biochemicznymi wskazującymi brak substancji wysycających ściany komórkowe w roślinach nieodpornych (dane niepublikowane). Trzecie przegięcie krzywej obserwowano w temperaturze 275–350°C. Odpowiadało ono dekompozycji hemicelulozy i celulozy (podstawowych składników ścian) zachodzącej w mniejszym stopniu i w wyższej temperaturze dla roślin odpornych (mniejszy ubytek masy na krzywej DTG z min. w temperaturze 303,3°C).



Rys. 4. Krzywe DTG (pierwsza pochodna TG) oraz DSC dla dwóch odmian pszenżyta: odpornej (linia przerywana) i nieodpornej (linia ciągła) na niskie temperatury i infekcję patogenów grzybowych

Fig. 4. DTG (first derivative of TG) and DSC curves for two triticale varieties: resistant (dashed line) and sensitive (solid line) to cold and infection with fungal pathogens

Analiza termiczna badanych odmian jednoznacznie wykazała, że właściwości ścian komórkowych odpowiadają za zwiększoną mechaniczną odporność tkanek, a w konsekwencji większą odporność na uszkodzenia powodowane przez chłód i patogeny grzybowe. Dlatego metody mogą stanowić dogodne narzędzie w ocenie właściwości roślin i w testowaniu odmian przed ich wprowadzeniem do uprawy.

*Praca finansowana była w ramach projektu 595/N-COST/2009/0*

#### Literatura

- [1] Balcerowiak W., *DSC – Charakteryzowanie przemian fazowych*, III SAT'02, Zakopane 2002, 49-66.
- [2] Gemelin E., *Report of the chairman of the scientific commissions and working groups*, ICTAC News, 32/2, 1999, 10-12.
- [3] Małecki A., *Wpływ różnych czynników na wyniki pomiarów DTA/DSC/TG*, III SAT'02, Zakopane 2002, 77-113.
- [4] Pielichowski K., *Zastosowanie analizy termicznej w badaniu materiałów organicznych*, III SAT'02, Zakopane 2002, 115-160.
- [5] de Hoffman E., Charette J., Stroobant V., *Spektrometria mas*, WNT, Warszawa 1998.
- [6] Godecki R., Kunzek H., Kabbert R., *Thermal analysis of plant cell wall materials depending on the chemical structure and pre-treatment prior to drying*, Eur. Food. Res. Technol. 213, 2001, 395-404.
- [7] Kaloustian J., Portugal H., Pauli A.M., Pastor J., *Chemical, chromatographic, and thermal analysis of rosemary (Rosmarinus officinalis)*, J. Appl. Polymer Sci., 83, 2002, 747-756.
- [8] Leoni E., Tomi P., Khoumeri B., Balbi N., Bernardini A.F., *Thermal degradation of Pinus pinaster needles by DSC. Part 1: Dehydration kinetics*, J. Fire Sci, 19, 2001, 379-397.
- [9] Szczukowski S., Brudny J., *Wierzba krzewiasta – roślina energetyczna*, BIPWFOSiGW, Olsztyn 2002.
- [10] Szczukowski S., Tworkowski J., *Zmiany w produkcji i wykorzystaniu biomasy w Polsce. Praktyczne aspekty wykorzystania odnawialnych źródeł energii*, Podlaska Fundacja Rozwoju Regionalnego, 2006, 25-29.