

Patus Eszter

■ Batthyány Lajos Gimnázium és Egészségügyi Szakközépiskola, Nagykanizsa

Biomassza anyagok vizsgálata termoanalitikai módszerekkel

A Föld, akár az emberi szervezet, egymással összefüggő, önmagukban életképtelen alkotórészek összekapcsolódásából áll. A bonyolult rendszerben már egyetlen tényező megváltozása is hat a többi folyamatra, felborulhat az egyensúly, melynek visszaállása időt vesz igénybe.

Napjainkban egyértelművé vált, hogy bolygónk beteg, és ahogy a beteg ember, ő is érzékenyebben reagál a hatások megváltozására. Betegségének okozója mi vagyunk, de a gyógyítói is mi lehetünk, ha ügyelve a káros tevékenységek elkerülésére az egészséges Föld visszaállítására törekszünk.

Ma már tényként kezelhető, hogy az emberiség az évmilliók alatt felhalmozódott fosszilis energiahordozókat túlzottan nagy ütemben használta és használja fel, így a Föld tartalékainak csökkenésével, esetleges megszűnésével számolhatunk. A bányászott szénben, a kőolajban és a földgázban kötött formában lévő szén földtörténeti mértékben mérve másodpercek alatt „pőfékeljük vissza” CO_2 formájában a légkörbe. Miközben az energiát használjuk, egyre nagyobb lesz a légköri CO_2 -gáz koncentrációja, amit a növények nem tudnak kellően nagy intenzitással átalakítani. Egyes felmérések szerint a jelenlegi felhasználási ütemet tekintve az olajkészletek a 21. században, a földgázkészletek a 22. században kimerülnek, a szén legtovább a 23. század végéig elegendő [1]. A csökkenő mennyiségű fosszilis energiahordozók az energiagazdaságnak okoznak problémát, míg a légkör CO_2 -tartalmának rohamos emelkedése környezetvédelmi

szempontból káros, hiszen hozzájárul az üvegházhatás növekedéséhez, ezáltal a globális felmelegedéshez.

A jelenlegi és a következő generációk érdekében változtatnunk kell! A változás ugyan megkezdődött, de a hőerőművekből kikerülő energia túlnyomó többsége még mindig fosszilis energiahordozókból származik, és kismértékű a megújuló energiaforrások alkalmazása.

A fás és a lágyszárú növények felhasználásával csak azt a szén-dioxidot szabadítjuk fel, amit az élő növény a saját fotoszintézise alatt kötött meg, így nem szükséges a már elhalt élőlények átalakulásával keletkezett anyagokért a kőzetek mélyebb rétegeit megbontanunk. A biomasszából bioetanolt, biodízelt, hidrogént, biogázt állítanak elő, vagy energiataartalmukat közvetlenül biomassza-tüzelésű erőművekben hasznosítják. Az átalakítási, hasznosítási technológiák többsége jelenleg még fejlesztés alatt áll.

Rengeteg növényfaj létezik, és ezek sokféle alkotórészből épülnek fel. Az alkalmazás előtt meg kell ismerni, hogy melyik anyag milyen mértékben hasznosítható. Ebben nyújtanak segítséget a termoanalitikai módszerek, melyek a minták összetételének vizsgálatát előzetes időigényes és költséges elválasztási lépések nélkül teszik lehetővé.

Másodszor vehettem részt a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpontja által szervezett „AKI kíváncsi kémikus” nyári kutatótáborban. Mindkét alkalommal két termoanalitikai technikával foglalkoztam, különös tekintettel a kör-

nyezetvédelmi kutatásokban való alkalmazhatóságukra. Ebben az írásban a biomassza-minták vizsgálatáról számolok be.

Mi a biomassza?

A biomassza a Földön lévő összes élő anyagot jelenti, de napjainkban az energiaforrásként hasznosítható növények, termékek és a biohulladék fogalmával is azonosítják. A kutatás során az energetikai hasznosítására fordítottunk figyelmet.

Az egyik minta búzaszalma volt, a másik egy fűzfa törzséből származott. Előzetes elválasztás nélkül vizsgáltuk a minták fő alkotórészeit (cellulóz, hemicellulóz és lignin), illetve azok szerkezetét. A termogravimetria segítségével a hőmérséklet függvényében figyeltük meg a képződött



Lágy szárú búzaszalma-minta

Fás szárú fűzfa-minta

bomlástermékeket. Pirolízis során a keletkezett bomlástermékek összetételéből következtettünk a kezdeti alkotóelemek minőségére és mennyiségére. A búzaszalma és a fűzfa közötti hasonlóságokat és különbségeket értelmeztük.

Műszeres analitikai módszerek használata

Termogravimetria (TG)

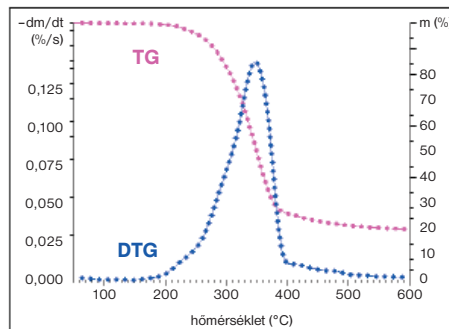
A termogravimetriás mérés során hőmérsékletprogrammal szabályozzuk a hőmérsékletet, és mérjük a vizsgálandó anyag tömegének változását, melyet a TG-görbén (termogravimetriás görbe) ábrázolunk. A TG-görbe idő szerinti differenciálásával kiszámíthatjuk a bomlás sebességét adott hőmérsékleten. Ezt DTG-görbének nevezzük. A mintát platinatálkába helyezve, jelen esetben inert atmoszférában (argon) lassan melegítjük. A hőbontást azért véghezvük így, hogy kontrollálni tudjuk a bomlási folyamatokat: ne menjenek végbe túl gyorsan. Mintáink vizsgálatának idején a hőmérsékletet szobahőfokról indulva percenként 10 °C-kal növeltük 900 °C-ig.

Pirolízis-gázkromatográfia/tömegspektrometria (Py-GC/MS)

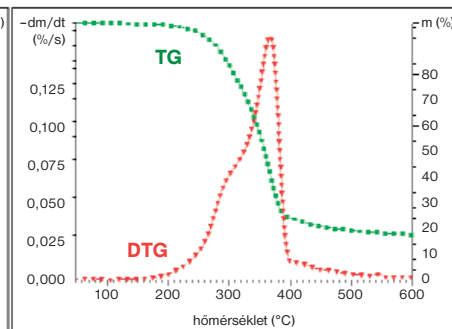
A Py-GC/MS kapcsolt analitikai eljárás. A pirolízis inert atmoszférában lezajló, pillanyszerű hőbomlást jelent, melynek során a szilárd mintából gáztermékek, pirolízisolaj és szenes maradék képződnek. A gázfázisú bomlástermékeket és a pirolízisolaj illékony frakciójának összetételét vizsgáljuk gázkromatográfia segítségével. A GC kapillárisának elejére került többkomponensű gáz molekulái a nagyságuk, a szerkezetük, a polaritásuk és az állófázissal történő kapcsolódásuk mértéke alapján szeparálódnak. Minden komponensre jellemző az egyedi retenciós idő, vagyis az az időtartam, amíg a molekulák keresztüljutnak a kapillárison.

Az elválasztott molekulák azonosítását a tömegspektrométer (MS) végzi a tömeg/töltés (m/z) arány mérése révén. Három fő egysége az ionforrás, az analízátor és a detektor. Az ionforrásban a molekulák elektronokkal ütköznek, ezáltal molekulaionok képződnek, vagy a nagy energia miatt tovább bomlanak, fragmentálódnak. Az analízátor négy darab párhuzamos rúdból álló szerkezet, amely elektromos teret képez, és adott feszültség mellett csak egyfajta m/z arányú ion jut át rajta. A detektorban mérhetjük az egyes anyagok mennyiségével arányos jelintenzitást.

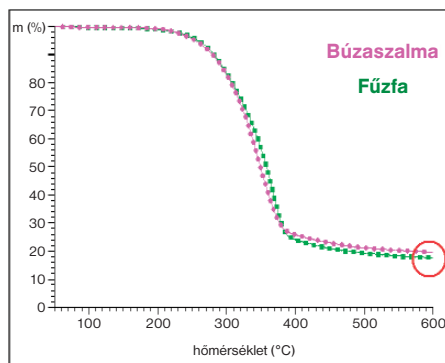
A gázkromatográfban állófázisként poliimiddel bevont kvarckapillárisra felvitt folyadékfilmet használtunk, a mozgófázis hélium-vivógáz, az általunk használt kolonna apoláris 5% fenilcsoportot tartalmazó metil-sziloxánt tartalmazott. A biomassza-mintáknál a pirolízist 600 °C-on végeztük.



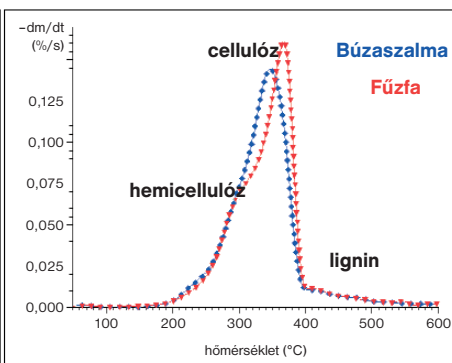
1. ábra. Búzaszalma TG- és DTG-görbéi



2. ábra. Fűzfa TG- és DTG-görbéi



3. ábra. TG-görbék összehasonlítása



4. ábra. DTG-görbék összehasonlítása

Mindkét mérési eljárás előtt a kétfajta vizsgált mintát aprításnak vetettük alá, hogy a mintáink homogének legyenek. A TG-hez a biomassza-mintákból kb. 3 mg-ot mértünk ki, a pirolízis-GC/MS-hez kb. 0,7 mg-ot.

Az adatok kiértékelése

A TG-mérés eredményei

A mérés során megkaptuk a két minta TG- és DTG-görbéjét (1. és 2. ábra). A TG-görbe a tömeget ábrázolja a hőmérséklet függvényében. A DTG-görbe a bomlási sebességet jelzi adott hőmérsékleten.

A 3. ábra alapján látható, hogy a két eredeti minta tömegéhez képest 600 °C-on a búzaszalma visszamaradt szenes maradéka százalékos arányban nagyobb a fűzfa szenes maradékánál. Ez azért lehetséges, mert a kezdeti fűzfamintában kevesebb a szerves anyag (pl. Na-, K-, Si-vegyületek), mint a búzaszalmában. A maradék nagy része szén, azonban a szerves anyagok ezen a hőmérsékleten még nem bomlanak el, ezért ott maradnak a szenes maradékban, és növelik annak mennyiségét. A sok szerves ion emellett katalizálja a bomlást olyan formában, hogy a kis molekulatömegű bomlástermékek (pl. H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2) mennyisége megnövekszik, ezzel szemben a nagy moleku-

latömegű bomlástermékek (pl. furanon, furfural) mennyisége csökken.

A legintenzívebb bomlás hőmérsékletén legnagyobb a TG-grafikon meredeksége, és ugyanott van a DTG-görbe maximuma. A legnagyobb tömegvesztés a cellulóz bomlásából származik (4. ábra). A növények ezt az anyagot 45–50%-ban tartalmazzák. A 4. ábra segítségével meghatározhatjuk, hogy a cellulóz bomlása 300 és 400 °C között zajlik, itt találjuk a DTG-görbe legnagyobb értékét. A két mintában a bomlás maximális sebessége eltérő és különböző hőmérsékleten következik be. A búzaszalma DTG-görbéjén a sebesség maximuma alacsonyabban van, mint a fűzfánál, ebből látható, hogy a búzaszalmamintában kicsit kevesebb a cellulóz aránya az egész minta tömegéhez képest.

A növények másik fő alkotórésze a hemicellulóz; a bomlásához tartozó vállak a két DTG-görbén azonos hőmérsékleten, 250 °C-on indulnak, mivel az anyag a búzaszalmában és a fűzfában ugyanakkor kezd el bomlani. A búzaszalma melegítésekor a cellulóz alacsonyabb hőmérsékleten kezd meg a hőbomlást (mert több benne a bomlást katalizáló szerves ion), így a belőle képződött csúcs rácsúszik és eltakarja a hemicellulóz-csúcsot a mért görbén. A fűzfa DTG-görbéjén a két csúcs a hőmérséklet függvényében jobban el-

választódik, ezért a grafikonon a hemicellulóz-váll is jól megkülönböztethető.

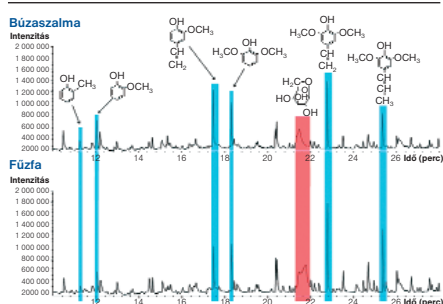
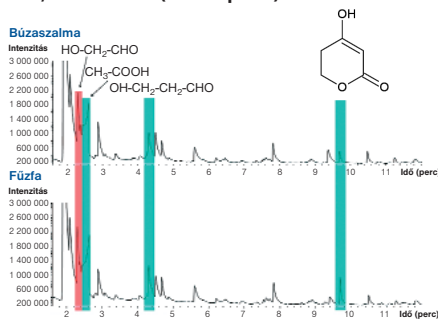
A ligninbomlás nagy hőmérséklet-tartományban (200 °C-tól 500 °C-ig) játszódik le. Ehhez egy szélesebb, laposabb DTG csúcs rendelhető, amit 400 °C-ig elfednek a cellulóz és a hemicellulóz meredekebb csúcsai (4. ábra). Vagyis a DTG-görbe a cellulóz, a hemicellulóz, a lignin és egyéb összetevők bomlási sebességeinek összegét adja meg a hőmérséklet függvényében.

A TG-mérés esetében a hőmérséklet-programot 900 °C-ig állítottuk be, azonban 600 °C-on a minta elbomlott. Ennél magasabb hőmérsékleten a tömegvesztés nagy része a szenesedési folyamatoknak köszönhető. Ebből következtettünk arra, hogy a pirolízis-GC/MS vizsgálatot 600 °C-on ajánlott végezni.

A pirolízis-GC/MS mérés eredményei

A kísérlet alatt a hőmérsékletet impulzus-szerűen növeltük meg, így a bomlástermékek egyszerre keletkeztek, majd a gáz-kromatográfra jutva szeparálódtak. A

5. ábra. Búzaszalma és fűzfa hőbontása, GC/MS mérés (0–12 perc)



6. ábra. Búzaszalma és fűzfa hőbontása, GC/MS mérés (12–27 perc)

GC/MS által felvett kromatogramokból (5. és 6. ábra) minőségi és mennyiségi következtetéseket vonhatunk le. A minőséget, vagyis egy vegyület azonosítását a rá jellemző retenciós időből (az injektálástól a detektálásig eltelt időből), továbbá a tömegspektrométer segítségével tudhatjuk meg. A mennyiséget a kromatográfiai csúcs alatti terület meghatározásával (integrálással) számolhatjuk ki.

A búzaszalma- és a fűzfa-mintáink kromatogramjait célszerű két részre osztani, és úgy vizsgálni a fő alkotórészek bomlásából keletkezett vegyületekre jellemző csúcsokat.

A kezdeti időpillanattól a 12. percig legfőképpen a cellulóz és a hemicellulóz bomlástermékei jelennek meg a kapilláris végén (5. ábra). Az elválasztás második percében a szinte minden szerves vegyület bomlásakor jellemző, nagy intenzitású víz és szén-dioxid kromatográfiai csúcsok detektálódnak. 2,3 percnél mindkét mintában a cellulózból származó (az ábrán piros színnel jelzett) hidrox-acetaldehid látható. Közvetlenül utána következik a hemicellulózból származó (az ábrán zöld színnel jelölt, retenciós ideje: 2,6 perc) ecetsav. A hemicellulóz bomlásterméke az ecetsavon kívül a 3-hidroxipropánal (retenciós idő: 4,3 perc) és a bomlás főterméke egy pirán-származék (4-hidrox-5,6-dihidropirán-2-on) 9,7 percnél.

Mindkét minta tartalmaz cellulózt, hemicellulózt és lignint. Ezen fő alkotóelemek közötti arány viszont eltérő a lágy és fás szárú növényekben, ezért a bomlásukor keletkező vegyületek intenzitása és mennyisége más és más.

A kromatogramok második felében (6. ábra), a 12. perctől a lignin bomlástermékeinek csúcsait figyelhetjük meg (az ábrán kék színnel jelzett). Ezek a csúcsok a grafikonon nagyon jellegzetesek. A lignin metoxifenol-származékokból felépülő, bonyolult kötésrendszerrel rendelkező óriásmolekula. Ez az anyag adja a növények szilárdságát. A ligninben lévő kötések felszakadásával keletkező vegyületek alapján három különböző típusú lignin különíthető el. A H-, G- és S-lignin a bomlástermékek alapvázában különbözik. A H-lignin alapváza fenol, a G-lignin gvajakol (2-metoxifenol), az S-lignin pedig sziringol (2,6-dimetoxifenol). Mindhárom esetben az alapvázhoz a 4-es szénatomra különböző csoportok kapcsolódhatnak. A molekulatömegek növekedése alapján a fenol retenciós ideje a legkisebb, ez rajzolódik ki először a kromatogramon, majd követi a gvajakol és végül a legnagyobb moláris tömegű sziringol.

A csupán az alapvázból álló vegyületek előbb lépnek ki a kapillárisból, mint a származékaik, így a fenolt a fenolszármazékok (pl. metil-fenol), a gvajakolt a gvajakolszármazékok (pl. 4-vinil gvajakol) és a sziringolt a sziringolszármazékok (pl. 4-vinilsziringol, 4-allilsziringol) követik.

A ligninszármazékok egymáshoz viszonyított relatív mennyiségét a kromatogra-

mok alapján integrálással számoltuk ki a búzaszalmában és a fűzfában. Megállapítottuk, hogy a búzaszalmában a fenolszármazékok százalékos aránya nagyobb, mint a fűzfában, továbbá a fűzfában a sziringolszármazékok százalékos aránya magasabb, mint a búzaszalmában. Ennek alapján következtettünk arra, hogy a fűzfa ligninjének az összetétele eltér a búzaszalmától.

A 21–22. perc környékén egy, a cellulóz bomlásából származó, poláros jellegéből adódóan hosszan elnyúló csúcsot találunk. A cellulóz D-glükóz egységekből $\beta(1-4)$ kötésekkel felépülő makromolekula. Érdekes, hogy a cellulóz inert atmoszférában végbemenő termikus degradációja során a mikroorganizmusok természetes lebontásával ellentétben nem D-glükóz keletkezik, hanem levoglükózán. A levoglükózán jelenlétét mutatja a jellegzetes, telítésbe menő csúcs.

A nyári kutatótábor alkalmával tehát két, pirolízisen alapuló mérési módszerrel biomassza anyagok hőbomlási sajátosságait vizsgáltuk. A táborban végzett munka mellett, hogy mi, diákok sokat tanulhattunk és fejlődhattunk, hasznosnak bizonyult a biomassza anyagok összetételének, szerkezetének meghatározásában. A növényeket felépítő, a biomasszát alkotó vegyületekről minél több és több adat ismerete szükséges a bioanyagok energiatartalmának jobb kihasználása érdekében. Az ismeretek bővítésére a termikus módszerek is megfelelőek, mert ezekkel a vizsgálatot előzetes elválasztási lépések nélkül végezhetjük. A biomassza energiaforrásként alkalmazható az egyre fogyó fosszilis energiahordozók mellett és helyett. Reméljük, hogy a témában való kutatások eredményei hozzájárulhatnak egy zöldebb jövő megteremtéséhez.

Ne felejtjük el: a bolygót, ahol élünk, szüleinktől, nagyszüleinktől csak időlegesen kaptuk meg, az a feladatunk, hogy amíg használjuk, addig vigyázzunk rá, és legalább olyan állapotban vagy inkább a jelenlegi sebeit kijavítva adjuk át gyermekeinknek és unokáinknak.

Végül szeretnék köszönetet mondani a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézetének, témavezetőmnek, Sebestyén Zoltán PhD-hallgatónak és mindazoknak, akik lehetővé tették, hogy betekinthessünk a kémiai kutatómunka rejtelmeibe.

IRODALOM

Láng István: A fenntartható fejlődés Johannesburg után, Agroinform Kiadó, 2003. 8. évfolyam, 12. szám