

EWA TOMASZEWSKA-CIOSK

TOMASZ BORUCZKOWSKI

EWA ZDYBEL

WIOLETTA DROŹDŹ

HANNA BORUCZKOWSKA

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

Katedra Technologii Rolnej i Przechowalnictwa

Ocena przydatności preparatów skrobi ziemniaczanej ekstrudowanej do adsorpcji miedzi, ołowiu i cynku

Evaluation of extruded potato starch ability to adsorb cuprum, lead and zinc

Celem pracy było określenie zdolności skrobi ekstrudowanej do adsorpcji miedzi, ołowiu i cynku. Skrobię ziemniaczaną oraz jej mieszaninę z skrobią acetylowaną poddano procesowi ekstruzji w jednoślakowym ekstruderze laboratoryjnym w trzech wariantach temperaturowych. Wytworzone ekstrudaty po godzinnym kondycjonowaniu w wodzie destylowanej umieszczano w roztworach jonów metali zawierających w litrze: A) 0,1 mg Cu, 0,1 mg Pb, 0,1 mg Zn; B) 1 mg Cu, 1 mg Pb, 1 mg Zn; C) 50 mg Cu, 50 mg Pb, 50 mg Zn; i przetrzymywano przez okres: 1, 5 i 10 dni. Po tym czasie oznaczano zawartość metali w ekstrudatach i ich właściwości mechaniczne. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najwyższymi wartościami właściwości mechanicznych charakteryzowały się preparaty sporządzone ze skrobi naturalnej w najniższej temperaturze ekstruzji. Dodatek skrobi acetylowanej i zwiększenie temperatury procesu skutkowało obniżeniem właściwości mechanicznych badanych preparatów. Preparaty wytworzone w najniższej temperaturze ekstruzji nie ulegały zbrzyleniu ani deformacji w trakcie trwania eksperymentu. Najwięcej metali kumulowały ekstrudaty sporządzone z mieszanin skrobi naturalnej z 30% dodatkiem skrobi acetylowanej sporządzone w średniej temperaturze procesu ekstruzji.

Słowa kluczowe: ekstruzja, metale ciężkie, skrobia acetylowana

The purpose of the work was to determine properties of extruded starch with regard to the adsorption of a cuprum, lead and zinc. Potato starch and its mixture with acetylated starch were subjected to extrusion process in a single screw laboratory Brabender extruder (of 20DN type) at three temperature variants. The extruded starch was stored for 1 hour in distilled water and placed in three different ion solutions containing per 1 litre: A) 0.1 mg Cu, 0.1 mg Pb, 0.1 mg Zn; B) 1 mg Cu, 1 mg Pb, 1 mg Zn; C) 50 mg Cu, 50 mg Pb, 50 mg Zn and then stored again: 1, 5 and 10 days. After the mentioned time, mechanical properties and ions content were determined in prepared samples. The extrudates produced from potato starch at the lowest temperatures exhibited the highest mechanical properties. The addition of acetylated starch and the increase of processing temperature resulted in decrease of product's mechanical properties. The extrudates produced from potato starch at the lowest

temperatures were not affected by deformation neither agglomeration during experiment time. The extrudates produced from potato starch with 30% acetylated starch addition at the medium temperatures accumulated the highest concentration of ions.

Key words: acetylated starch, extrusion, heavy metals

WSTĘP

W wielu różnych gałęziach przemysłu, na różnych etapach produkcji (od pozyskiwania surowca do otrzymywania produktu końcowego) powstają odpady, ścieki, osady ściekowe odpady stałe, gazowe i inne. Szczególne zagrożenie stanowią ścieki przemysłowe zanieczyszczające zbiorniki wodne i gleby. Zawierają one często duże ilości bardzo toksycznych metali ciężkich. Metale z gleby, wody i powietrza zostają przyswajane przez rośliny i akumulują się w ich tkankach. W ten sposób metale są włączane do łańcucha pokarmowego, akumulując się na kolejnych jego szczeblach stanowią ogromne zagrożenie dla człowieka — ostatniego ogniwa łańcucha. Szczególnie niebezpieczne dla człowieka i innych organizmów żywych są: kadm, ołów, rtęć, nikiel i cynk dlatego zostały umieszczone w wykazie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej w Ramowej Dyrektywie Wodnej.

Zróznicowany skład ścieków przemysłowych, powstałych w procesach technologicznych, wymaga zastosowania wielu różnych metod oczyszczania. Do najważniejszych metod usuwania i odzysku metali ze ścieków należą: strącenie chemiczne, adsorpcja, wymiana jonowa, ekstrakcja oraz procesy elektrodializy i odwróconej osmozy (Grabas, 2009). Adsorpcja jest rozważana jako tani, wydajny i efektywny proces. Najszerzej stosowanym adsorbentem w dzisiejszych czasach jest węgiel aktywny, ze względu na jego doskonałe właściwości sorpcyjne, jednak koszt jego zastosowania jest stosunkowo wysoki. Skłoniło to badaczy do poszukiwania nowych alternatyw dla węgla aktywnego, substancji które oprócz dobrych właściwości sorpcyjnych byłyby tanie ogólnodostępne i biodegradowalne. Wielu autorów prowadzi badania nad możliwością zastosowania polisacharydów np. celulozy, pochodnych chityny czy skrobi jako sorbentów w procesach oczyszczania ścieków z metali ciężkich (Kochanowski i in., 2003; Bratskaya i in., 2009).

W naturalnej skrobi ziemniaczanej amylopektyna jest częściowo zestryfikowana kwasem ortofosforowym (V). Jedna grupa fosforanowa przypada na ok. 200 reszt glukozowych (Blennow i in., 1998). Skrobia ziemniaczana ma więc właściwości słabego kwasu i jest wymiennikiem jonowym dlatego może wiązać różnego rodzaju kationy, w tym również metale ciężkie (Igura i in., 2012). Ponad 60% grup fosforanowych zlokalizowanych jest w tzw. łańcuchach „A” amylopektyny oraz w jej zewnętrznej części łańcuchów „B”, na ogół złożonych z 28–80 reszt glukozowych, ale nie krótszych niż 20 reszt glukozowych. W łańcuchach tych umiejscowione są one nie bliżej niż przy 9 reszcie glukozowej od rozgałęzienia łańcucha (Leszczyński, 2004). Ze względu na znacznie słabsze zdolności jonowymiennie skrobi naturalnej w porównaniu z wieloma innymi polisacharydami w celu efektywnego zastosowania jej w procesach oczyszczania można poddać ją modyfikacjom. Istnieje wiele czynników, które mogą spowodować zwiększenie właściwości jonowymiennych skrobi, tak by mogła ona wiązać jeszcze większą ilość metali np. proces

estryfikacji (Kim i in., 1999; Crini, 2004; Yin i in., 2008). Poddając tak zmodyfikowaną skrobię (lub mieszanki modyfikowanej skrobi) procesowi ekstruzji można będzie prawdopodobnie otrzymać materiał, który będzie dobrym jonitem. W procesie ekstruzji skrobia zostaje poddana działaniu wysokiej temperatury, sił mechanicznych oraz ciśnienia i przekształcona w plastyczną masę. Opuszczając ekstruder skrobia silnie ekspanduje na skutek gwałtownego obniżenia ciśnienia i rozszerzania gazów w niej zawartych (np. pary wodnej). Powstaje produkt o charakterystycznym kształcie i porowatej strukturze (Thymi i in., 2005). Skrobia ekstrudowana cechuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi m. in. wysoką wytrzymałością na ściskanie i zgniatanie, dzięki czemu uzyskany produkt może posiadać odpowiednią stabilność mechaniczną (Tomaszewska-Ciosk i in., 2009). Jednocześnie skrobia ekstrudowana w obecności kwasów lub enzymów amylolitycznych może być łatwo i szybko zhydrolizowana do nietoksycznych dla środowiska produktów.

Celem pracy było określenie przydatności produktów wytworzonych na bazie skrobi ziemniaczanej w procesie ekstruzji do akumulacji jonów metali ciężkich z roztworów wodnych.

METODYKA

Do badań użyto skrobi ziemniaczanej wyprodukowanej w Przedsiębiorstwie Przemysłu Spożywczego „PEPES” w Łomży w 2010 roku oraz skrobi acetylowanej z przedsiębiorstwa „Hortimex” wyprodukowanej w 2010.

Naturalną skrobię ziemniaczaną oraz mieszaninę skrobi ziemniaczanej z skrobią acetylowaną w ilości 30% (w przeliczeniu na suchą masę) doprowadzano do wilgotności 25%. Próby umieszczono w szczelnie zamkniętych foliowych workach i kondycjonowano w temperaturze 25°C przez 24 godziny. Bezpośrednio przed procesem ekstruzji próby jeszcze raz mieszano. Ekstruzję przeprowadzono w jednoślindakowym ekstruderze firmy Brabeder typ 20DN stosując ślimak o stopniu sprężenia 2:1 i okrągłą dyszę o średnicy 3 mm. Obroty ślimaka wynosiły 90 obr./min. a podajnika 45 obr./min. Doświadczenie przeprowadzono w trzech wariantach temperaturowych, a wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Temperatury procesu ekstruzji
The temperatures of extrusion process

Wariant eksperymentu Experimental variant	Temperatury ekstruzji Extrusion temperature (°C)		
	I strefa, I zone	II strefa, II zone	III strefa, III zone
1	50	60	70
2	90	100	120
3	140	150	170

Natychmiast po opuszczeniu ekstrudera materiał formowano w postaci kul, umieszczano w wodzie destylowanej o temperaturze 20°C i przetrzymywano w tych warunkach przez 1 godzinę, cały czas mieszając. Po tym czasie preparaty umieszczano w roztworach jonów metali zawierających w 1 dm³: roztwór A) 0,1 mg Cu, 0,1 mg Pb, 0,1

mg Zn; roztwór B) 1 mg Cu, 1 mg Pb, 1 mg Zn; roztwór C) 50 mg Cu, 50 mg Pb, 50 mg Zn i przetrzymywano przez okres: 1, 5 i 10 dni. Po tym czasie oznaczano zawartość metali w preparatach z użyciem spektrometru absorpcji atomowej SpectraAA z przystawką do pracy w płomieniu AA240FS firmy Varian po wcześniejszej mikrofalowej mineralizacji prób w systemie MARS 5.

Pomiar właściwości mechanicznych przeprowadzono przy pomocy urządzenia wytrzymałościowego Instron 5544 z głowicą tensometryczną. Głowica przesuwała się z prędkością 3,0 mm/min a jej obciążenie wynosiło 100 N. W trakcie trwania pomiaru wartość siły działającej na ekstrudaty była zapisywana z częstotliwością $16,7 \cdot s^{-1}$. Na podstawie otrzymanych wykresów wytrzymałościowych wyznaczono odkształcenie oraz pracę niezbędną do pęknięcia kuli.

Pracę niszczącą obliczono według wzoru:

$$W = \int_0^{L_{\max}} F dL$$

gdzie: W — praca niszcząca (J), L_{\max} — odkształcenie próby w momencie pęknięcia (m), L — odkształcenie próby (m), F — siła (N).

Otrzymane wyniki analiz poddano obliczeniom statystycznym przy użyciu programu Statistica v. 10.0. Przeprowadzono jednokierunkową i czteroczynnikową analizę wariancji i wyznaczono grupy homogeniczne za pomocą testu Duncana przy poziomie ufności $p \leq 0,05$.

OMÓWIENIE I Dyskusja Wyników

W badaniach przygotowano preparaty z naturalnej skrobi ziemniaczanej i mieszaniny naturalnej skrobi ziemniaczanej z skrobią acetylowaną w procesie ekstruzji przeprowadzonym w trzech wariantach temperaturowych. Bezpośrednio po procesie ekstruzji umieszczano ekstrudaty w wodzie destylowanej na 1 godzinę, aby otrzymać odpowiednią strukturę. Po tym czasie zaobserwowano, że preparaty wytworzone w dwóch niższych wariantach temperaturowych (wariant 1 i 2) zachowały swój pierwotny kształt kul i charakteryzowały się odpowiednią elastycznością oraz trwałością, co pozwoliło wykorzystać je w dalszej części eksperymentu. Ekstrudaty powstałe w warunkach wysokotemperaturowej ekstruzji (wariant 3) po upływie godziny w bardzo dużym stopniu zostały zdeformowane i zbryliły się w jedną bezkształtną masę. W trakcie procesu ekstruzji skrobia traci swoją naturalną strukturę krystaliczną, ulega częściowej molekularnej degradacji i przechodzi w formę żelowaną. Za zmiany rozpuszczalności preparatów po procesie ekstruzji odpowiadają wspólnie wszystkie parametry związane zarówno z surowcem, jak i z geometrią ekstrudera. Czynnikiem, które mają największy wpływ na rozpuszczalność preparatów są te parametry, które determinują czas przebywania materiału wewnątrz ekstrudera w tym temperatura procesu (Ganjyal i in., 2004). Duża rozpuszczalność w wodzie preparatów

wytworzonych w najwyższej temperaturze (wariant 3) uniemożliwia wytworzenie z nich trwałych i efektywnych sorbentów, co eliminuje je z dalszej części doświadczenia.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelach 2, 3 i 4, zawartość jonów metali ciężkich w ekstrudatach wahała się granicach: 0,020–3,065 mg_{Cu}/kg_{ekstrudatów}, 0,018–2,886 mg_{Pb}/kg_{ekstrudatów} i 0,019–2,950 mg_{Zn}/kg_{ekstrudatów} i zależała od temperatury ekstruzji, składu ekstrudowanej mieszanki, stężenia jonów metali w roztworze oraz czasu przetrzymywania. Najwyższą zawartością metali odznaczały się preparaty wytworzone z mieszaniny skrobi naturalnej i acetylowanej, które pochłaniały nawet do 17% więcej jonów metali w stosunku do preparatów wytworzonych ze skrobi naturalnej. Zjawisko to można wytłumaczyć mniejszą ilością grup funkcyjnych w skrobi naturalnej w porównaniu do skrobi modyfikowanych chemicznie (Kweon i in., 2001). Wiele skrobi modyfikowanych w tym skrobia acetylowana charakteryzuje się hydrofobowym charakterem przyłączonych grup. Charakter grup modyfikowanych ma wpływ na efektywność procesu adsorpcji oraz na typ wytworzonego kompleksu z jonami metali. Jony metali tworzą z cząsteczkami o charakterze polarnym kompleksy oktaedryczne lub tetragonalne, z udziałem atomów tlenu grup karboksylowych lub hydroksylowych. W przypadku skrobi estryfikowanych otrzymuje się kompleksy o charakterze oktaedrycznym, wytworzone przez dwa atomy tlenu z grup hydroksylowych i cztery cząsteczki wody (Śmigielska i in., 2007).

Tabela 2

Zawartość jonów miedzi adsorbowanych w ekstrudatach (mg/kg)
Content of cuprum ions adsorbed in extrudates (mg/kg)

Temperatury procesu ekstruzji Temperatures of extrusion process	Czas Time	Rodzaj skrobi Kind of starch						Średnia (temperatura ekstruzji) Average (temperature of extrusion)	Średnia (czas) Average (time)	
		skrobia naturalna ziemniaczana natural potato starch			skrobia ziemniaczana + 30 % skrobi ziemniaczanej acetylowanej natural potato starch + 30% acetylated potato starch					
		rodzaj roztworu kind of solution								
		A	B	C	A	B	C			
50°C–60°C–70°C	1	0,020	0,223	0,915	0,023	0,270	1,107	0,764	0,483	
	5	0,031	0,298	1,987	0,037	0,311	2,414			
	10	0,035	0,313	2,424	0,043	0,379	2,933			
90°C–100°C–120°C	1	0,036	0,195	1,243	0,034	0,232	1,504	0,863	0,871	
	5	0,049	0,374	2,044	0,050	0,393	2,473			
	10	0,051	0,400	2,864	0,054	0,483	3,065			
Średnia (rodzaj skrobi) Average (kind of starch)		0,750			0,878					
Średnia (rodzaj roztworu) Average (kind of solution)		0,039		NIR, LSD = 0,061		0,322		2,081		
		NIR, LSD = 0,113								

Tabela 3

Zawartość jonów ołowiu adsorbowanych w ekstrudatach (mg/kg)
Content of lead ions adsorbed in extrudates (mg/kg)

Temperatury procesu ekstruzji Temperatures of extrusion process	Czas Time	Rodzaj skrobi Kind of starch						Średnia (temperatura ekstruzji) Average (the temperature of extrusion)	Średnia (czas) Average (time)
		skrobia naturalna ziemniaczana natural potato starch			skrobia ziemniaczana + 30% % skrobi ziemniaczanej acetylowanej natural potato starch + 30% acetylated potato starch				
		rodzaj roztworu kind of solution							
		A	B	C	A	B	C		
50°C-60°C-70°C	1	0,019	0,361	1,577	0,018	0,351	1,664	0,873 NIR, LSD = 0,069	0,761 NIR, LSD = 0,130
	5	0,026	0,401	2,181	0,028	0,401	2,321		
	10	0,031	0,428	2,583	0,033	0,423	2,703		
90°C-100°C-120°C	1	0,047	0,433	1,990	0,048	0,457	2,009	0,968	1,092
	5	0,053	0,477	2,169	0,052	0,499	2,288		
	10	0,060	0,585	2,736	0,063	0,577	2,886		
Średnia (rodzaj skrobi) Average (kind of starch)		0,898			0,944				
Średnia (rodzaj roztworu) Average (kind of solution)		0,053			0,449			2,259	
		NIR, LSD = 0,041			NIR, LSD = 0,127				

Tabela 4

Zawartość jonów cynku adsorbowanych w ekstrudatach (mg/kg)
Content of zinc ions adsorbed in extrudates (mg/kg)

Temperatury procesu ekstruzji Temperatures of extrusion process	Czas Time	Rodzaj skrobi Kind of starch						Średnia (temperatura ekstruzji) Average (temperature of extrusion)	Średnia (czas) Average (time)
		skrobia naturalna ziemniaczana natural potato starch			skrobia ziemniaczana + 30% % skrobi ziemniaczanej acetylowanej natural potato starch + 30% acetylated potato starch				
		rodzaj roztworu kind of solution							
		A	B	C	A	B	C		
50°C-60°C-70°C	1	0,028	0,317	1,289	0,033	0,312	1,347	0,862 NIR, LSD = 0,066	0,542 NIR, LSD = 0,109
	5	0,044	0,431	2,093	0,051	0,485	2,071		
	10	0,078	0,573	2,732	0,078	0,611	2,950		
90°C-100°C-120°C	1	0,019	0,202	1,331	0,020	0,227	1,384	0,967	1,217
	5	0,019	0,405	2,875	0,020	0,418	2,893		
	10	0,024	0,552	3,185	0,023	0,517	3,284		
Średnia (rodzaj skrobi) Average (kind of starch)		0,899			0,930				
Średnia (rodzaj roztworu) Average (kind of solution)		0,036			0,421			2,286	
		NIR, LSD = 0,028			NIR, LSD = 0,097				

Analizując wpływ temperatury ekstruzji na zawartość jonów stwierdzono, że preparaty wytworzone w średniej temperaturze ekstruzji charakteryzowały się istotnie statystycznie wyższymi wartościami adsorpcji jonów wszystkich 3 badanych metali (0,863 mg_{Cu}/kg_{ekstrudatów}, 0,968 mg_{Pb}/kg_{ekstrudatów} i 0,967 mg_{Zn}/kg_{ekstrudatów}) w porównaniu do

preparatów wytworzonych podczas ekstruzji niskotemperaturowej (0,764 mg_{Cu}/kg_{ekstrudatów}, 0,873 mg_{Pb}/kg_{ekstrudatów} i 0,862 mg_{Zn}/kg_{ekstrudatów}). Różnica ta jest prawdopodobnie spowodowana większą dostępnością odsłoniętych grup tworzących kompleksy z metalami, która powstaje w wyniku wzrostu porowatości preparatów wytworzonych w wyższej temperaturze. Podczas procesu ekstruzji znajdujące się w ekstrudowanym materiale płyny na skutek wzrastającej temperatury i ciśnienia zwiększają swoją prężność pary. W momencie opuszczenia ekstrudera zgodnie z prawem Clapeyrona w wyniku gwałtownego przejścia materiału do obszaru o niższym ciśnieniu dochodzi do wzrostu ciśnienia pary wodnej znajdującej się wewnątrz ekstrudatów i do bardzo szybkiego jej rozprężenia. Powoduje to wytworzenie w elastycznym materiale powiększających się pęcherzyków powietrza, które powodują rozciąganie ekstrudatów. Ostateczne wymiary powstałych w ekstrudatach „banieczek” powietrza i porowatości preparatów są tym większe im większa była temperatura i ciśnienie w ekstruderze (Valle i in., 1997; Ganjyal i in., 2004).

Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że zastosowany rodzaj roztworu jonów metali również miał istotny wpływ na wartość adsorpcji badanych w doświadczeniu pierwiastków. W każdym z badanych preparatów zawartość jonów metali wzrastała wraz ze wzrastającym stężeniem metali w zastosowanym roztworze w zakresie od 0,039 mg_{Cu}/kg_{ekstrudatów}, 0,053 mg_{Pb}/kg_{ekstrudatów} i 0,036 mg_{Zn}/kg_{ekstrudatów} do 2,081 mg_{Cu}/kg_{ekstrudatów}, 2,259 mg_{Pb}/kg_{ekstrudatów} i 2,286 mg_{Zn}/kg_{ekstrudatów}. Podobne wyniki uzyskali również Biegańska i Cierpiszewski (2010) w swych badaniach nad zastosowaniem celulozy i kory wierzby *Salix americana* do adsorpcji miedzi z roztworów wodnych. Wzrost adsorpcji jonów metali wraz ze zwiększeniem ich stężenia w roztworze tłumaczy równanie kinetyczne reakcji chemicznej i jest związane ze wzrostem szybkości reakcji.

Zaobserwowano wzrost kumulacji metali w preparatach wraz z upływem czasu przetrzymywania i adsorpcji jonów z roztworów. Największe przyrosty związanych metali w preparatach uzyskano w ekstrudatach przetrzymywanych w roztworach przez 1 dzień (0,483 mg_{Cu}/kg_{ekstrudatów}, 0,761 mg_{Pb}/kg_{ekstrudatów} i 0,542 mg_{Zn}/kg_{ekstrudatów}), co stanowiło nawet do ok. 60% całkowitej adsorpcji metali. Również Cervera i in. (2003) zaobserwowali podobną zależność, badając zdolności sorpcyjne chitozanu w stosunku do kadmu i chromu. W pierwszym okresie ich eksperymentu adsorpcja była najbardziej intensywna i wynosiła 77% całkowitej adsorpcji kadmu i 75% chromu.

Jak wynika z danych przedstawionych w tabelach 5 i 6 badane w pracy właściwości mechaniczne (praca niszcząca i odkształcenie) zależały od składu ekstrudowanej mieszanki i temperatury ekstruzji. Preparaty wytworzone ze skrobi naturalnej charakteryzowały się ponad dwukrotnie wyższą wartością pracy niszczącej w porównaniu z ekstrudatami wytworzonymi z mieszanki skrobi naturalnej z acetylowaną. Również odkształcenie przy zniszczeniu było znacznie wyższe w przypadku skrobi naturalnej. Badania innych autorów także potwierdzają słabsze właściwości mechaniczne ekstrudatów z skrobi acetylowanej i wskazują na fakt istnienia zależności pomiędzy właściwościami mechanicznymi a stopniem podstawienia skrobi acetylowanej. Acetylowana amyloza charakteryzuje się stosunkowo dobrymi właściwościami mechanicznymi, jednak liczne rozgałęzienia amylopektynowe znacznie osłabiają wartość badanych parametrów (Xu i in., 2005).

Tabela 5

Wartość odkształcenia przy zniszczeniu ekstrudatów (mm)
Elongation of extrudates at breaking (mm)

Temperatury procesu ekstruzji Temperatures of extrusion process	Czas Time	Rodzaj skrobi Kind of starch						Średnia (temperatura ekstruzji) Average (temperature of extrusion)	Średnia (czas) Average (time)
		skrobia naturalna ziemniaczana natural potato starch			skrobia ziemniaczana + 30 % skrobi ziemniaczanej acetylowanej natural potato starch + 30% acetylated potato starch				
		rodzaj roztworu kind of solution							
		A	B	C	A	B	C		
50°C–60°C–70°C	1	3,52	3,61	3,58	2,48	2,38	2,40	2,98	2,07
	5	3,45	3,54	3,47	2,53	2,44	2,47		
	10	3,49	3,50	3,50	2,39	2,46	2,40		
90°C–100°C–120°C	1	1,61	1,58	1,49	0,70	0,74	0,77	1,17	2,10
	5	1,67	1,62	1,64	0,72	0,83	0,82		
	10	1,55	1,63	1,65	0,70	0,69	0,70		
Średnia (rodzaj skrobi) Average (kind of starch)		2,56			1,59				
Średnia (rodzaj roztworu) Average (kind of solution)		2,07		2,08		2,07		NIR, LSD = 0,92	
					NIR, LSD=1,23				

Tabela 6

Wartość pracy niszczącej ekstrudatów (J)
Work of extrudates at breaking (J)

Temperatury procesu ekstruzji Temperatures of extrusion process	Czas Time	Rodzaj skrobi Kind of starch						Średnia (temperatura ekstruzji) Average (temperature of extrusion)	Średnia (czas) Average (time)
		skrobia naturalna ziemniaczana natural potato starch			skrobia ziemniaczana + 30 % skrobi ziemniaczanej acetylowanej natural potato starch + 30% acetylated potato starch				
		rodzaj roztworu kind of solution							
		A	B	C	A	B	C		
50°C–60°C–70°C	1	23,76	24,65	25,19	11,32	13,03	12,50	18,51	10,67
	5	25,94	23,96	25,00	13,21	11,92	12,96		
	10	26,83	25,11	24,28	10,75	11,00	11,74		
90°C–100°C–120°C	1	5,29	4,54	5,30	0,89	0,71	0,85	2,86	10,76
	5	4,40	4,89	4,92	0,58	0,64	0,66		
	10	5,23	5,26	5,04	0,74	0,90	0,75		
Średnia (rodzaj skrobi) Average (kind of starch)		14,98			6,39				
Średnia (rodzaj roztworu) Average (kind of solution)		10,74		10,55		10,76		NIR, LSD = 7,17	
					NIR, LSD=10,12				

Analizując wpływ temperatury ekstruzji na właściwości mechaniczne stwierdzono, że preparaty wytworzone w średniej temperaturze ekstruzji charakteryzowały się istotnie niższymi statystycznie wartościami właściwości mechanicznych w porównaniu z preparatami wytworzonymi podczas ekstruzji niskotemperaturowej. Jak wykazują wcześniejsze

badania, skrobia poddana ekstruzji w niskich temperaturach wykazuje się znacznie słabszą rozpuszczalnością podczas przetrzymywania w środowisku wodnym niż skrobia poddana procesowi ekstruzji w wyższych temperaturach (Drożdż i in., 2010). Struktura ekstrudatów wytworzonych w średniej temperaturze ekstruzji (wariant II) ze względu na swoją większą rozpuszczalność ulegała znacznemu osłabieniu podczas przetrzymywania w wodnym roztworze jonów metali. Świadczyło o tym nie tylko zmniejszenie odkształcenia niszczącego i wartości pracy niezbędnej do zniszczenia ekstrudatów, ale też wyraźna deformacja kształtu ekstrudatów postępująca wraz z upływem czasu.

Oslabienie struktury i właściwości mechanicznych skrobi ekstrudowanej w średniej temperaturze skutkuje koniecznością wyeliminowania tych preparatów z dalszych badań, pomimo ich niewątpliwie dużych możliwości adsorpcji metali. Możliwym do zastosowania adsorbentem, który charakteryzuje się dużą wytrzymałością mechaniczną oraz dobrymi właściwościami adsorpcji jonów miedzi, cynku i ołowiu, może być preparat wytworzony w najniższej temperaturze ekstruzji z mieszanki skrobi ziemniaczanej i acetylowanej. Tanie koszty otrzymywania ekstrudowanych preparatów skrobi z dodatkiem skrobi acetylowanej, ich efektywność w adsorpcji metali ciężkich, dobre właściwości mechaniczne oraz brak toksyczności sprawiają, że mogą być one znakomitą alternatywą dla powszechnie stosowanych adsorbentów.

WNIOSKI

1. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ekstrudaty wytworzone w dwóch niższych wariantach temperaturowych (50°C – 60°C – 70°C i 90°C – 100°C – 120°C) charakteryzowały się dużą trwałością w początkowej fazie eksperymentu, przy czym preparaty wytworzone w średniej temperaturze (90°C – 100°C – 120°C) w trakcie przetrzymywania w roztworach uległy deformacji i częściowemu zbryleniu. Natomiast preparaty stworzone w niskotemperaturowym procesie ekstruzji zachowały swoją pierwotną formę. Nie udało się wytworzyć trwałego nośnika skrobiowego w warunkach wysokotemperaturowej ekstruzji (140°C – 150°C – 170°C).
2. Najwyższymi wartościami właściwości mechanicznych charakteryzowały się preparaty sporządzone ze skrobi naturalnej w najniższej temperaturze ekstruzji. Dodatek skrobi acetylowanej i zwiększenie temperatury procesu skutkowało obniżeniem odkształcenia i pracy niezbędnej do zniszczenia preparatów. Osłabienie struktury i właściwości mechanicznych skrobi ekstrudowanej w średniej temperaturze uniemożliwia zastosowanie tych preparatów jako adsorbentów metali.
3. Najwięcej metali kumulowały ekstrudaty z mieszanin skrobi naturalnej z 30% dodatkiem skrobi acetylowanej sporządzone w średniej temperaturze procesu ekstruzji. Zjawisko to było najbardziej wyraźne w przypadku jonów miedzi.

LITERATURA

- Biegańska M., Cierpiszewski R. 2010. Wykorzystanie celulozy i kory wierzby *Salix americana* do adsorpcji miedzi z roztworów wodnych. *Proceedings of ECOpole 4*, (2): 313 — 317.
- Blennow A., Bay-Smidt A. M., Wischmann B., Olsen C. E., Møller B. L. 1998. The degree of starch phosphorylation is related to the chain length distribution of the neutral and phosphorylated chains of amylopectin. *Carbohydr. Res.* 307: 45 — 54.
- Bratskaya S. Y., Pestov A. V., Yatluk Y. G., Awramenko V. A. 2009. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl) chitosans. *Colloid Surface A.*, 339, (1–3): 140 — 144.
- Cervera M., Carmen A. M., Guardia M. 2003. Removal of heavy metals by using adsorption on alumina or chitosan. *Anal. Bioanal. Chem.* 375: 820 — 825.
- Crini G. 2004. Recent developments in polysaccharide-based material used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.* 30: 38 — 70.
- Drożdż W., Boruckowski T., Tomaszewska-Ciosk E., Boruckowska H., Zdybel E. 2010. The characteristics of extruded starch capsules for yeast immobilization. *Osiągnięcia Naukowo-Techniczne w Słodownictwie i Browarnictwie*: 214 — 224.
- Ganjyal G. M., Hanna M. A. 2004. Effects of extruder die nozzle dimensions on expansion and micrographic characterization during extrusion of acetylated starch. *Starch/Stärke* 56: 108 — 117.
- Grabas K. 2009. Usuwanie jonów metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i wód nadosadowych ze stawu „Kowary” (powiat jeleniogórski). *Ochrona Środowiska*, 31, (2): 49 — 54.
- Igura M., Okazaki M. 2012. Selective sorption of heavy metal on phosphorylated sago starch-extraction residue. *J. Appl. Polym. Sci.* 124, (1): 549 — 559.
- Kim B.-S., Lim S.-T. 1999. Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch. *Carbohydr. Polym.*, 39: 217 — 223.
- Kochanowski A., Witek E., Siniarska B., Bortel E. 2003. Utylizacja ścieków pogalwanicznych z zastosowaniem materiałów polimerowych i mineralnych. *Przem. Chem.* 82: 38 — 39.
- Kweon D.-K., Choi J.-K., Kim E.-K., Lim S.-T. 2001. Adsorption of divalent metal ions by succinylated and oxidized corn starches. *Carbohydr. Polym.* 46: 171 — 177.
- Leszczyński W. 2004. Skrobia — surowiec przemysłowy, budowa i właściwości. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, zeszyt 500: 69 — 98.
- Śmigielska H., Lewandowicz G. 2007. Właściwości funkcjonalne skrobi modyfikowanych wzbogaconych jonami miedzi. *ŻNTJ*, 6, (55): 198 — 209.
- Thymi S., Krokida M. K., Pappa A., Maroulis Z. B. 2005. Structural properties of extruded corn starch. *J. Food Eng.* 68: 519 — 526.
- Tomaszewska-Ciosk E., Golachowski A., Boruckowska H. 2009. The properties of extrudates obtained from potato starch during one — and twofold extrusion process. In: *Food technology operations*. New Vistas. Ed. by Kopeć W. Korzeniowska M. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu: 189 — 196.
- Valle G. D., Vergnes B., Colonna P., Patria A. 1997. Relations between rheological properties of molten starches and their expansion behaviour in extrusion. *J. Food Eng.* 31: 277 — 296.
- Xu Y., Hanna M. A. 2005. Physical, mechanical, and morphological characteristics of extruded starch acetate foams. *J. Polym. Environ.* 13, (3): 221 — 230.
- Yin Q.-F., Ju B.-Z., Zhang S.-F., Wang X.-B., Yang J.-Z. 2008. Preparation and characteristics of novel dialdehyde aminothiazole starch and its adsorption properties for Cu (II) ions from aqueous solution. *Carbohydr. Polym.* 72: 326 — 333.