

# Переробка відходів цукрового сорго (багаси) з метою отримання сорбентів

**Н.О. Григоренко**, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник Інститут продовольчих ресурсів НААН України

**Н.І. Штангесєва**, доктор технічних наук, професор, Національний університет харчових технологій

**Л.А. Купчик**, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

**Л.Й. Котинська**, аспірант, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

Сільськогосподарська культура - сорго цукрове *Sorghum saccharatum* (L.) Moench є потенційною сировиною для харчової, мікробіологічної, кормової, та інших галузей народного господарства. Завдяки своїм біологічним особливостям, сорго цукрове здатне за короткий термін вегетації (90-120 діб) формувати високий потенціал зеленої біомаси (60-125 т/га) та накопичувати у соку стебел понад 20% розчинних вуглеводів. Це створює передумови для використання даної культури за різними напрямками перероблення.

В наших дослідженнях сировинним ресурсом є сік стебел цукрового сорго, із якого шляхом технологічного очищення та згущення, отримуємо цукровмісний продукт [1]. Однак, переробка стебел цукрового сорго супроводжується утворенням вторинних продуктів, а саме, утворенням значної кількості лігноцелюлозного відходу - багаси, вихід якої складає біля половини від загальної вихідної маси стебел.

Одним із шляхів використання багаси є її силосування і застосування в якості корму для відгодівлі тварин. Головний недолік силосу із сор-

го – невідповідність ГОСТу 23638-90 за вмістом сирого протеїну (менше норми) та клітковини (більше норми) [2], що потребує введення в раціон тварин додаткових відповідних кормів.

Відомі спроби використання багаси в якості біопалива [3, 4].

Одним із перспективних напрямків рекуперації лігноцелюлозних відходів є реалізація технологій отримання сорбційних матеріалів екологічного та ветеринарного призначення [5-7]. Відомі роботи, в яких пропонували різноманітні способи обробки лігноцелюлозних відходів, зокрема, мокре розмелювання, заморожування, плазмове активування, обробка полісульфідами натрію, ферментування і т.п. [8, 9].

Метою даної роботи є розроблення способів попереднього хімічного оброблення подрібненої багаси та вивчення сорбційних характеристик отриманих модифікацій з метою створення нових сорбційних матеріалів екологічного призначення.

Відомо, що сорбційні характеристики матеріалів залежать від їх хімічного складу та бу-

Таблиця 1

## Хімічний склад багаси цукрового сорго

№ п/п	Показники	Одиниці виміру	Значення
1.	Вміст сухої речовини	%	65,8
2.	Клітковина (целюлоза)	%	39,2
3.	Лігнін	%	14,4
4.	Цукри	%	7,3
5.	Крохмаль	%	4,0
6.	Інші	%	0,9
7.	pH водної витяжки		4,02...4,30

дови. Як свідчать результати досліджень, (табл. 1) хімічна складова багаси цукрового сорго знаходиться в широкому діапазоні його складових і залежить від значної кількості факторів: сортових особливостей досліджуваних зразків сорго, агроекологічних умов їх вирощування, часу збирання сировини, технології вирощування та способу екстрагування соку із стебел.

Головними складовими компонентами багаси є целюлоза та лігнін, що зв'язані в біополімерні комплекси, які мають в необробленому вигляді слабкі сорбційні властивості через фібрилярну будову та низький вміст в них вільних функціональних груп. Так, наприклад, природна целюлоза має сумарну іонообмінну ємність, що становить приблизно 0,05 мг-екв/г. Така ємність відповідає одній карбоксильній групі на 90-130 глюкозидних структурних одиниць, що є вкрай недостатньо для ефективного практичного її використання як сорбенту. Основна мета модифікації продукту – збільшення внутрішньої адсорбційної поверхні та доступу до утворених в ході обробки активних центрів. Для покращення сорбційних та іонообмінних властивостей целюлозовмісних відходів потрібна часткова їх деполімеризація, окиснення спиртових груп до карбоксильних та отримання простих ефірів з кислотними властивостями.

Особливий практичний інтерес представляють похідні окиснених целюлозовмісних комплексів, в структуру яких методом хімічного модифікування введені активні іоногенні групи: сульфометильні, карбоксиметильні, карбоксиметильні, фосфатні, аміноетильні та отримання матеріалів збагачених лігніном. При дослідженнях структурно-поруватих, сорбційних та іонообмінних властивостей необробленої та модифікованої за різними схемами багаси використовували загальноприйняті методики [10-12].

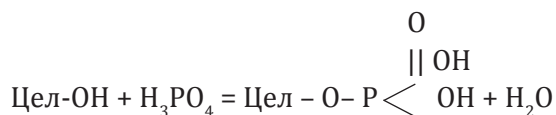
Нами були випробувані наступні методи хімічного модифікування подрібненої багаси (далі біомаси):

#### а) фосфорилування

Біомасу нагрівали при температурі 100°C в середовищі 20%-ної фосфорної кислоти протягом трьох годин при співвідношенні кислота-біомаса 5:1, після чого її відділяли, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції та висушували.

З сировини при такому обробленні видаляються складові речовини, що легко гідролізують (крохмаль, пектинові речовини, сахариди), целю-

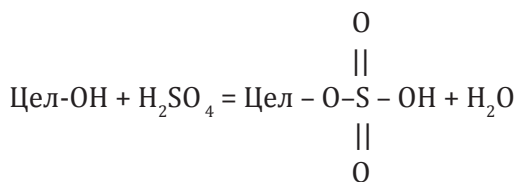
лоза при цьому частково гідролізується, набуваючи властивостей мікрокристалічності. При цьому покращується поруватість та зростає питома поверхня матеріалу, що зумовлює підвищення його реакційної здатності. При такому обробленні багаси має місце процес етерифікації целюлози фосфорною кислотою, що протікає за загальною схемою:



Отриманий нами продукт, що містить фосфат целюлози, має високу обмінну ємність (СОЕ = 4,81 мг-екв/г) і може бути використаний для зв'язування та вилучення іонів важких металів із водних розчинів за механізмом іонного обміну, комплексоутворення чи молекулярної сорбції.

#### б) оброблення сірчаною кислотою

Біомасу нагрівали при температурі 100°C в середовищі 20%-ної сірчаної кислоти протягом трьох годин при співвідношенні кислота-біомаса 5:1, після чого біомасу відділяли, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції та висушували. Процес етерифікації целюлози сірчаною кислотою протікає за загальною схемою:



Отриманий нами продукт, що містить крім сульфату целюлози ще і карбоксильні, альдегідні та кетонні кисеньовмісні групи, має обмінну ємність 1,9 мг-екв/г, а за своїм виглядом та властивостями близький до активованого вугілля.

#### в) карбоксилювання

Біомасу обробляли сумішшю концентрованих азотної та сірчаної кислот в співвідношенні 3:1 протягом трьох годин при співвідношенні реагент-біомаса 10:1 при температурі 100°C, після чого її відділяли, промивали дистильованою водою до нейтральної реакції та висушували. При такому обробленні відбувається більш глибока деполімеризація вуглеводного комплексу та часткове його окиснення за рахунок дегідратації з утворенням карбоксиметилцелюлози.

Висока обмінна ємність продукту (СОЕ = 3,1

Таблиця 2

### Характеристики сорбційних властивостей модифікованих біосорбентів із багаси по відношенню до катіонів важких металів при сорбції із розчинів з початковою концентрацією 50 мг/л

Назва зразка	Величина сорбції, мг/г					Ефект вилучення іону з розчину, %				
	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Фосфорильована багаса	46,2	35,7	11,6	35,4	16,3	92,4	71,4	23,2	70,7	32,5
Сульфована багаса	31,2	33,6	16,5	29,3	12,8	62,4	67,1	33,0	58,5	25,6
Карбоксильована багаса	40,0	44,1	12,6	33,9	20,3	79,9	88,1	25,2	67,7	40,5

мг-екв/г) робить його перспективним для дослідження сорбційної здатності по відношенню до іонів важких металів.

Дослідження процесу сорбції іонів токсичних важких металів нативною та хімічно модифікованою багасою здійснювали в статичних умовах із водних розчинів солей: хлоридів плюмбуму, кадмію, стронцію. Кінетику сорбції досліджували методом обмеженого об'єму: серію колб з наважками сорбенту по 0,2 г заливали 0,1л модельного розчину з початковою концентрацією 100 мг/л, витримували 100 хв при температурі 293°К. Через певні проміжки часу розчини відфільтровували та визначали в фільтраті рівноважну концентрацію іонів металу методом атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі КАС-120М «SELM1» (Україна) та ААС фірми «ШИ-МАДЗУ» (Японія).

Отриманні значення величин сорбції та ефективності вилучення катіонів важких металів наведені в **табл.2**

Із приведених даних видно, що біосорбенти, отримані хімічним модифікуванням багаси, мають досить високі показники ефективності сорбційного вилучення іонів важких металів. Для вилучення іонів міді, кадмію і свинцю більш придатна фосфорильована та карбоксильована багаса. Для нікелю більш ефективна карбоксильована багаса. Стронцій добре вилучає фосфорильована та сульфована багаса.

#### Таким чином:

- Розроблені методики та встановлені оптимальні параметри отримання сорбентів шляхом хімічного модифікування багаси;

- Досліджені сорбційні властивості нативної та модифікованої багаси по відношенню до катіонів токсичних важких металів. Встановлено, що модифікування багаси за запропонованими способами дозволяє суттєво покращити структурно-

поруваті та іонообмінні властивості матеріалу, що сприяє збільшенню його сорбційної ємності в 2-3 рази;

- Покращення сорбційно-кінетичних характеристик багаси при її модифікуванні можна пояснити, змінами в її структурі, зумовленими руйнуванням під дією хімічних модифікаторів між- та внутрішньо молекулярних зв'язків біополімерів матеріалу та утворення активних іоногенних груп: сульфометильних, карбоксиметильних, карбоксиетильних, фосфатних та інш.

- Проведені лабораторні випробування спеціалізованих сорбентів на основі багаси засвідчили, що вони можуть бути використанні (після їх сертифікації) в якості сорбентів для очищення забруднених катіонами важких металів стічних вод та ґрунтів.

- При комплексному використанні вітчизняної дешевої біосировини із сорго цукрового можна отримати високорентабельне виробництво, а саме із соку стебел отримувати цукровмісний продукту, а з відходів виробництва - сорбент екологічного призначення. ■

#### Список використаних джерел

1. Григоренко Н.О. Удосконалення технології харчового сиропу із цукрового сорго: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.05 «Технологія цукристих речовин та продуктів бродіння» / Н.О. Григоренко. – Київ, 2010. – 20 с.

2. Крицкий А.Н. Силос из соргового жома – отходы сорго сиропного производства / А.Н. Крицкий, Т.И. Елизарова // Материалы международной научно-практической конференции. – Воронеж : ФГОУ ВПО ВГАУ, 2010. – С. 24-26.

3. Nimbkar N. Syrup Production from Sweet Sorghum / N. Nimbkar, N.M. Kolekar, J. H. Akade, A. K.

Rajvanshi // Nimbkar Agricultural Research Institute (NARI), Phaltan. September 2006. s.10. E-mail: nariphaltan@gmail.com

4. Конкурентні переваги агробізнесу в альтернативних джерелах енергії. Кернасюк Ю. // Агробізнес сьогодні. – 2014. - №18(289). Ел.версія: <http://www.agro-business.com.ua>

5. Использование растительного сырья в решении проблем защиты окружающей среды. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. // Химия в интересах устойчивого развития, 2000, 8, С. 763 – 772.

6. Перспективи використання відходів харчової промисловості для виготовлення поліцукридних сорбентів екологічного призначення. Купчик Л.А., Картель Н.Т., Купчик М.П. // Наукові праці НУХТ, 2004, №15, С. 21–22.

7. Синтез и свойства биосорбентов, полученных на основе целлюлозно-лигнинового растительного сырья – отходов агропромышленного комплекса. Купчик Л.А., Николайчук А.А., Картель Н.Т., Денисович В.А. //

Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 7, вып. 3. – С. 489-498.

8. Сорбционные свойства «пищевых волокон» после вторичной переработке растительного сырья. Ставицкая С.С., Купчик Л.А., Картель Н.К., Стрелко В.В. // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т. 74. - №4. - С. 531–536.

9. Купчик Л.А., Торгонська С.А., Николайчук А.А. Способ получения и сорбционные свойства лигнифицированной шелухи подсолнечника // Энерготехнологии и ресурсосбережение. - 2011. - №4. - С. 58-62.

10. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел /Под ред. Г. Парфита, - Киев : Рочестера, 1986. - С. 488.

11. ГОСТ 20255.1-09. Іоніти: Методи визначення обмінної ємності 2009:6.

12. Adsorption, Surface Area and Porosity / S. J. Gregg, K. S. W. Sing. - 2nd ed. - London, New York, Paris, San Diego, San Francisco, San Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto : Academic Press, 1982. - 303 p.

## Цікаві новини

### Тростинний цукор VS буряковий цукор



Білий рафінований цукор може бути виготовлений як з цукрової тростини, так і з цукрових буряків. Після відповідної обробки відрізнити один від одного практично неможливо. Але це твердження помилкове. У 1966 році австралійські вчені винайшли, що існує механізм, в якому ключове проміжне з'єднання (щавлева кислота) має чотири атоми вуглецю. З'ясувалось, що рослини досить різко діляться на два класи, вибираючи той чи інший шлях фотосинтезу. Відповідно ці класи визначаються як  $C_3$  та  $C_4$ . Було виявлено, що цукрові буряки належать до  $C_3$ -рослин, цукрова тростина - до  $C_4$ -типу. Ця можливість дозволяє цукровій тростині дуже ефективно виловлювати з повітря навіть малі кількості  $CO_2$ , тобто фотосинтез у неї відбувається дуже продуктивно. Справа в тому, що  $C_4$ -рослини можуть засвоювати вуглекислий газ навіть вночі, при відсутності сонячного світла. Саме тому цукрова тростина росте дуже швидко. Так, якщо взяти зразок цукру, спалити його та дослідити утворений вуглекислий газ в маспектометрі на співвідношення ізотопів вуглецю, то можна буде зразу сказати, з якої рослини цей цукор отриманий.

Спробуємо порівняти ці продукти:

За калорійністю тростинний цукор поступається білому незначно, всього на 10 кілокалорій. Для білого цукру цей показник відповідає 387 ккал, для коричневого - 377 ккал. Але знизити калорійність раціону за рахунок заміни звичайного цукру тростинним не вийде.

Вміст сахарози в тростинному цукрі - 96,21 г, а в білому - 99,9 м.

За рахунок менш ретельної обробки коричневий нерафінований цукор багатий на вітаміни групи В. У той же час в білому цукрі є тільки вітамін В<sub>2</sub>.

Коричневий цукор багатий калієм, фосфором, залізом, кальцієм, магнієм, натрієм і цинком. До складу білого цукру в мізерних дозах входять кальцій, калій і залізо.

Джерело: facty.by